

UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS DO SISTEMA MgO-C NO DESGASEIFICADOR RH DA GERDAU AÇOMINAS ¹

Geraldo Afonso Ferreira Filho ²
Haysler Apolinário Amoroso Lima ²
Marcos Venturoli Aua ³
Nelio José Heleno ⁴
Rui Coelho de Assis ²

Resumo

Foi avaliada a viabilidade do uso de produtos MgO-C para revestimento do vaso RH, permitindo assim desenvolvimento de alternativa de revestimento sem os problemas ambientais da utilização de produtos contendo cromo. Foram avaliadas características dos produtos de MgO-C quanto ao desgaste, níveis de contaminação durante o tratamento do aço em vaso revestido e foi avaliado também o desempenho comparativo ao produto de magnésia cromita. O produto apresenta ganho de desempenho em relação aos produtos de Magnésia cromita atual.

Palavras-chave: Desgaseificador RH; Cromo hexavalente; Magnésia cromo; Refratário.

USE OF MGO-C PRODUCTS AT RH DEGASSER AT GERDAU AÇOMINAS

Abstract

It was examined the viability of the use of MgO-C products to lining of RH degasser vessel, giving the possibility of another alternative to avoid the problems caused by products with chromium content. It was analyzed MgO-C lining behavior regarding wear, contamination level during steel refining and it was compared with magnesia chromium products. The MgO-C product achieve better performance when compared with magnesia chromium product used at Gerdau Açominas.

Key words: RH degasser; Hexavalente chromium; Magnesia chromium; Refractory

¹ Trabalho apresentado no XXXVII Seminário de Aciaria - Internacional, 21 a 24 de maio de 2006, Porto Alegre, RS

² Engenheiro de Processo da Gerdau Açominas

³ Assistente técnico da Magnesita S/A.

⁴ Técnico de processos da Gerdau Açominas

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o uso de produtos da linha magnésia cromita ($\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$) é extensamente utilizado em todos os desgaseificadores RH do Brasil. Entretanto estes produtos trazem problemas de duas naturezas na sua aplicação. O primeiro se refere à possibilidade de formação de cromo hexavalente tóxico advindo do tijolo magnésia cromita usado, que, em contato com álcalis em ambiente redutor⁽¹⁾ poderá vir a gerar danos ao meio ambiente e a saúde humana. Por isto o uso deste tipo de refratário tem sofrido por parte das indústrias siderúrgicas cada vez maiores restrições ao uso. Também sob o aspecto do processo de operação este material é suscetível a ataque por escória rica em óxido de ferro,⁽²⁾ pois quando da ocorrência de projeção de aço líquido na superfície do refratário ocorrerá a redução pelo CO_2 proveniente da pós-combustão, e tendo então um comportamento termomecânico limitado não permitindo grandes ganhos de desempenho de campanha com este tipo de material refratário.⁽³⁾

Por outro lado, o produto de Magnésia carbono é um produto flexível em que alterações em seus componentes podem trazer uma variação muito grande em suas propriedades o que permite uma adaptabilidade maior aos mecanismos de desgaste ao qual o produto será submetido.⁽⁴⁾

As causas de desgastes de revestimentos refratários de vasos de desgaseificadores RH podem ser classificadas de acordo com os seguintes fatores:

- Termoclase térmica provocada pela grande variação do ciclo térmico durante os intervalos de tratamento e paradas para reparos;
- Termoclase estrutural provocada pela penetração de escória;
- Ataque pelo oxigênio, principalmente, durante as operações de descarbonação profunda, sopro de oxigênio com lança e aquecimento aluminotérmico.
- Erosão mecânica provocada pela alta taxa de circulação de metal

Como consequência, as características indispensáveis para um produto do sistema MgO-C pra revestimento de RH são :

1. Elevada resistência ao choque térmico;
2. Baixa molhabilidade pelo aço e escória;
3. Elevada resistência a erosão e abrasão;
4. Elevada resistência a oxidação.

Entre os requisitos acima, os itens (1) e (2) estão em conformidade com as propriedades dos produtos do sistema Mg-O -C, no entanto, os itens (3) e (4) são os pontos fracos que, aliado à possibilidade de possível contaminação de carbono em aços ultra baixo carbono, podem determinar o insucesso ou a impossibilidade dessa aplicação.

Nesse aspecto, a oxidação deve ser o fator de maior preocupação uma vez que a perda de carbono é precedida pela deterioração dos tijolos de MgO-C , ou seja, uma vez que a superfície com perda de carbono do tijolo é exposta ao intenso fluxo de metal líquido no vaso de vácuo essa camada desoxidada poderá ser facilmente retirada provocando um grande desgaste que acarretará a redução da performance e aumentará o risco de incorporação de carbono no metal líquido.

Portanto, os fatores mencionados devem ser analisados previamente à utilização industrial de produtos de MgO-C em vasos de RH , tanto no que diz respeito às características e propriedades dos produtos a serem utilizados como também no que se refere às características de operação do RH considerado.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O trabalho visou avaliar os seguintes aspectos da aplicabilidade às condições operacionais da Gerdau Açominas.

- Foram avaliadas as características dos produtos MgO-C e o seu aspecto de desgaste, bem como suas características após operação;
- Foram avaliados os níveis de contaminação de aços ultra baixo carbono por carbono durante o tratamento do aço em vaso revestido com tijolos de MgO-C.
- Foi avaliado o desempenho do refratário de Magnésia carbono quando confrontado com o de magnésia cromita.

2.1 Seleção e Produção dos Refratários

Foram desenvolvidos, produzidos, e selecionados refratários pela Magnesita S/A em conjunto com a Gerdau Açominas adequados a cada região do vaso desgaseificador RH. Foram selecionados dois tipos de refratários para utilização em cada região conforme o mecanismo de desgaste que estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Regiões e produtos.

Região	Produto Anterior	Produto testado
Vaso superior	Magnésia Cromo A	Magnésia Carbono A
Vaso Inferior	Magnésia Cromo A	Magnésia Carbono A
Garganta	Magnésia Cromo B	Magnésia Carbono B
Perna	Magnésia Cromo B	Magnésia Carbono B

Os produtos desenvolvidos seguiram estudos realizados na planta de Mizushima da Kawazaki Steel Corporation⁽⁵⁾ no qual avaliações mostraram que apesar da taxa de corrosão ser minimizada com teores de carbono próximos a 7%, conforme, mostra o gráfico da Figura 1, para teores menores que 100 PPM de carbono a taxa de descarburização era reduzida a metade devido ao pick up de carbono. Por outro lado em avaliações realizadas chegou-se a conclusão que apesar de uma maior taxa de corrosão e uma menor resistência a choque térmico, os tijolos de MgO-C com teores em torno de 3% de carbono eram mais adequados, não afetando a taxa de descarburização.⁽⁵⁾

Ao se analisar a cinética da descarburização em que:

$$C = C_0 \cdot \exp(-kt) \quad \text{equação 1}$$

$$K = \left(\frac{Q}{W}\right) \cdot \left[\frac{ak}{Q} \cdot 420 + ak\right] \quad \text{equação 2}$$

Onde:

C: Carbono solúvel no aço líquido após t minutos;

C₀ : Teor de carbono inicial solúvel no aço líquido;

t : Tempo de tratamento de descarburização;

k : Constante de descarburização;

Q: Taxa de fluxo de circulação;

Ak : Coeficiente de descarburização;

W : Peso de aço;

Taxa de corrosão em função do teor de carbono

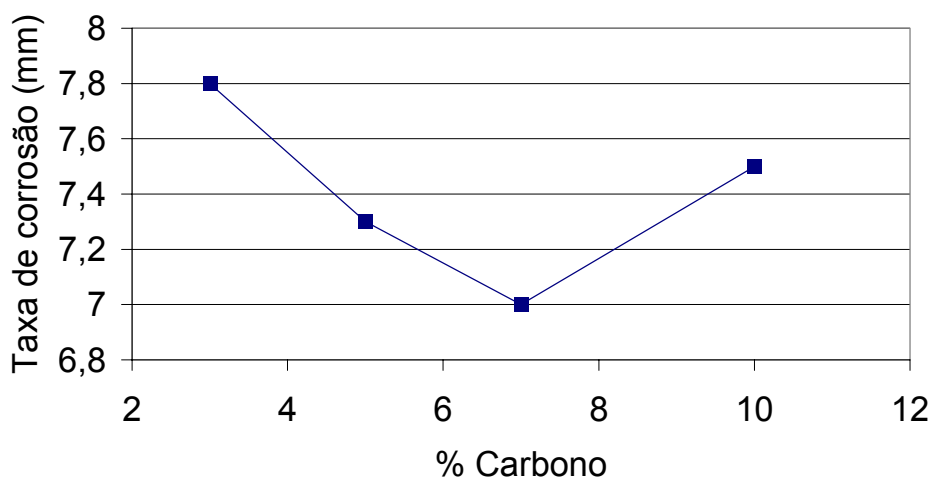


Figura 1. Variação da taxa de corrosão em função do % de carbono⁽⁵⁾

Taxa de fluxo de circulação é calculada pela equação 3:

$$Q = 11,4 \cdot G^{0,3} \cdot D^{1,3} \cdot \left[\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \right] \text{ equação 3}$$

Onde:

G: Vazão de gás;

D :Diâmetro da perna;

P₁:Pressão atmosférica;

P₂:Pressão do vácuo interna.

Através de cálculos foi verificado que para teores de carbono na faixa de 7% ocorria uma redução da taxa de descarbonização o que significava um aumento no tempo de tratamento para se reduzir o carbono aos níveis necessários.

Testes conduzidos na usina de Mizushima mostraram que o teor de carbono em função da taxa de tratamento para refratários com teor de carbono na faixa de 3% não interferiram na taxa de descarbonização conforme mostra o gráfico da Figura 2.

Para região interna do vaso foi selecionado um refratário com características de resistência a choque térmico moderadas devido as condições operacionais, e resistência à erosão com um menor potencial de erosão a metal líquido e escória rica de óxido de ferro.

Para a região de perna e garganta, foi selecionado um material com resistência mecânica maior visando um comportamento melhor a mecanismo de erosão e também uma maior resistência a choque térmico devido a alteração a redução no módulo de elasticidade do tijolo.

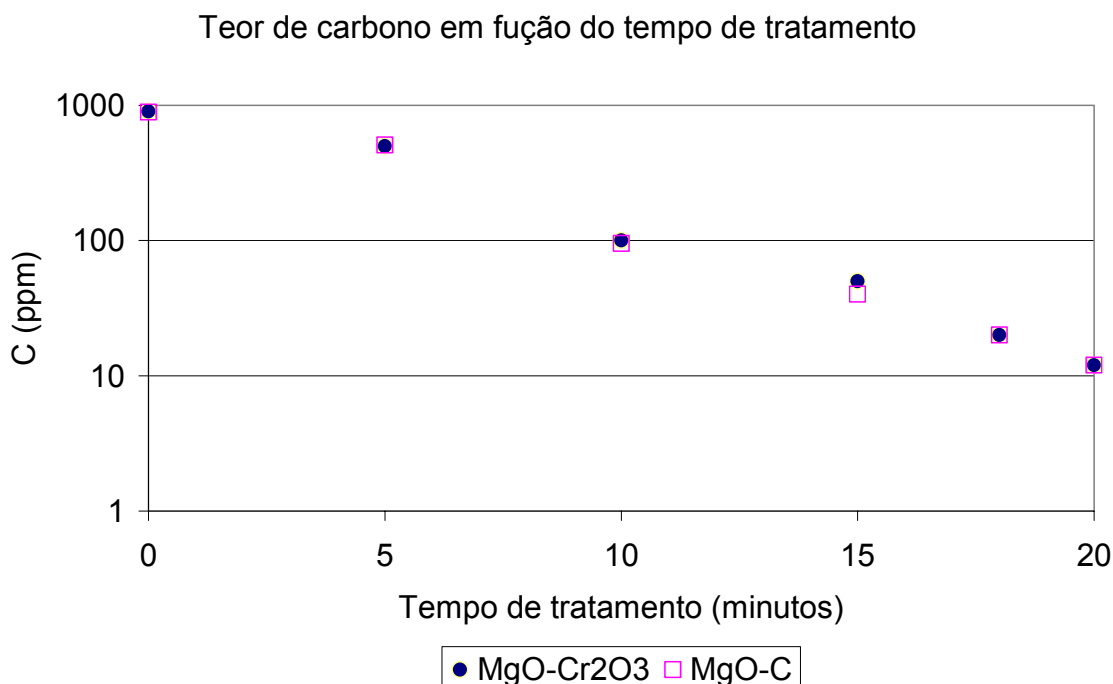


Figura 2. Variação do teor de carbono no aço em função do tempo de tratamento⁽⁵⁾

Os materiais foram produzidos em prensas hidráulicas com 1500 toneladas de capacidade com adição de piche e resina como ligantes.

2.2 Densidade (DMA)

A caracterização dos produtos quanto à densidade foi feita conforme a norma NBR 6220. Este procedimento visou calcular a massa específica aparente que inclui apenas o volume do material sólido e dos poros fechados;

2.3 Porosidade (PA)

O teste de porosidade também foi feito conforme a norma NBR 6220. A porosidade aberta é uma relação entre os poros abertos ou interconectadas, permeáveis aos fluídos, e o volume do material.

2.4 Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente (RCTA)

O método consiste, em submeter um corpo de prova a temperatura ambiente para medir a tensão de compressão necessária ao rompimento do corpo de prova. O teste foi realizado segundo a norma NBR 6224.

2.5 Resistência à Flexão a Quente (RFQ)

A resistência à flexão a quente indica a capacidade do material em resistir a tensões por expansão térmica, choque térmico e cargas mecânicas. O teste foi realizado conforme a norma NBR 6113.

2.6 Análise Química

A análise química foi realizada em espectrometria de raio-X usando-se o equipamento da Philips.

2.7 Testes de Velocidade de Desgaste

Teste de avaliação de velocidade de desgaste foram obtidos verificando-se o residual do material e usando a seguinte equação:

$$VD = \frac{(\text{espessura original} - \text{espessura final})}{\text{corridas da campanha}}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Comparação entre Propriedade Físico Químicas dos Diferentes Produtos

A Tabela 2 mostra um comparativo entre propriedades físicas químicas dos produtos anteriormente utilizados e os produtos usados para os testes.

Tabela 2. Comparação de propriedades físico químicas de MgO-C e MgO-Cr₂O₃

Propriedades	Magnésia Cromo A	Magnésia Carbono A	Magnésia Cromo B	Magnésia Carbono B
DMA (g/cm ³)	3,06	3,04	3,27	3,06
PA (%)	17,8	5,3	13	3,6
RCTA (MPa)	44,8	52,3	74,8	73
RFQ (MPa)	4	5	7,5	14,1
SiO ₂ %	1,79	1,32	1,08	0,61
TiO ₂ %	0,11	-----	0,13	-----
Al ₂ O ₃ %	7,56	0,65	7,47	2,5
Cr ₂ O ₃ %	12,15	-----	15,20	-----
Fe ₂ O ₃ %	6,97	1,3	7,44	1,27
MnO %	0,57	-----	0,19	-----
CaO %	0,46	0,72	0,53	0,8
MgO %	70,4	96,2	67,92	96,6
Carbono fixo %	-----	3,2	-----	4,1

Pode-se ver que as caracterizações mostram avanços significativos nos produtos no que tange as propriedades. Sendo que nos dois produtos de MgO-C ocorreu aumento no RFQ, com a redução no módulo de elasticidade.

3.2 Testes em Equipamentos nas Diversas Regiões com MgO-C

Foram então feitos testes em equipamentos de operação visando a se verificar a resposta entre os produtos comparando as velocidades de desgaste:

Conforme mostra o gráfico da Figura 3, a análise de desgaste no vaso inferior para todas as fiadas mostra uma redução na velocidade de desgaste. A Tabela 3 mostra que esta redução foi em média de 18%. Estes dados se aproximam dos números presentes em literatura. ⁽⁵⁾

Tabela 3. Comparativo na velocidade de desgaste no vaso inferior

Material	Velocidade de desgaste (mm/corrida)
MgO-Cr ₂ O ₃	0,76
MgO-C	0,62
% de redução	18

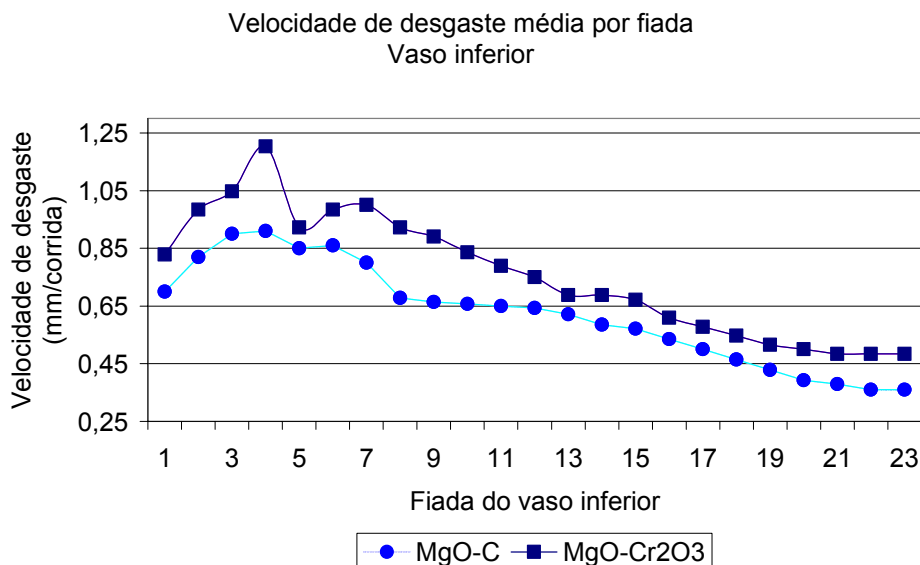


Figura 3. Velocidade de desgaste comparativa no vaso inferior.

Também foi realizado o material de MgO-C para perna e garganta de descida. O gráfico da Figura 4 mostra um comparativo para a velocidade de desgaste para cada uma das 5 fiadas das pernas de descida comparadas. Está em fase de teste o uso de MgO-C na perna e garganta do RH, sendo que já foi realizado o teste de uma perna e garganta na perna de descida.

A Tabela 4 resume os valores comparativos da velocidade de desgaste para a perna de descida. Os valores mostram a ocorrência de uma redução de 6,8% comparando produto de MgO-C e magnésia cromita.

Tabela 4. Comparativo na velocidade de desgaste na perna e garganta.

Material	Velocidade de desgaste (mm/corrida)
MgO-Cr ₂ O ₃	0,64
MgO-C	0,59
% de redução	6,8

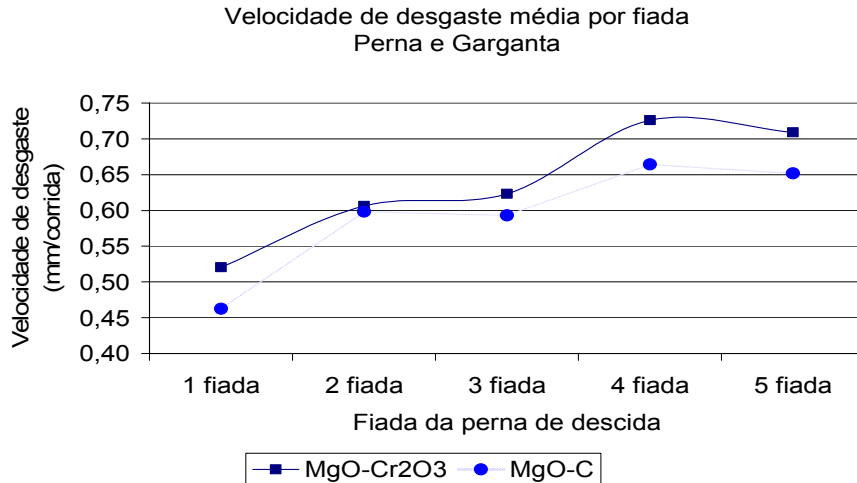


Figura 4. Velocidade de desgaste comparativa na perna e garganta.

3.3 Avaliação da Influência do Pick Up de Carbono no Teor Final de Carbono dos Aços

Foram avaliadas também as implicações em aços com 40 PPM de carbono verificando-se o carbono final obtido ao final da campanha. O resultado abaixo reflete o resultado da campanha. O gráfico da Figur 5 compara as populações por boxplot não evidenciando uma alteração no teor final.

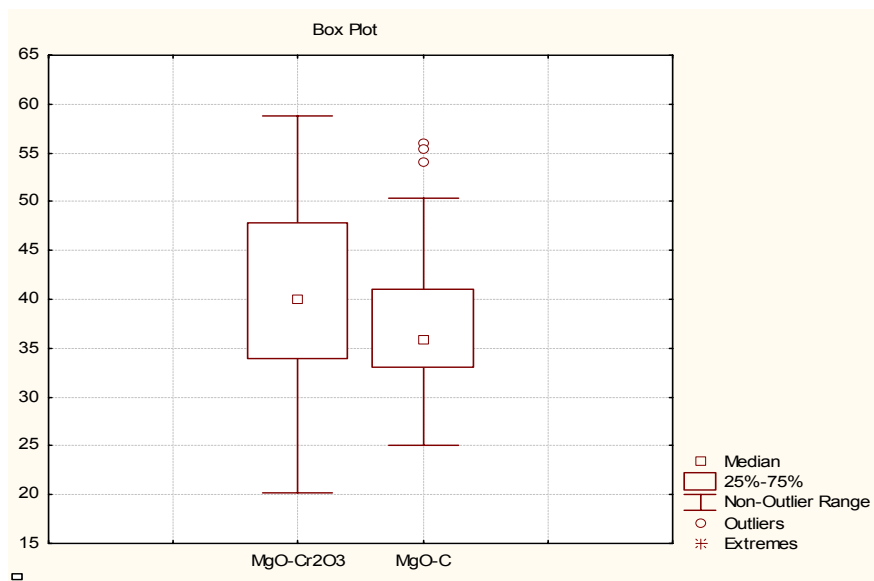


Figura 5. Comparação em boxplot das amostras de aço A00005B1IG produzidas com refratários do sistema MgO-C e MgO-Cr₂O₃.

Também o gráfico da Figura 6 demonstra não haver diferença entre os dois produtos refratários no que se refere ao PPM de carbono final

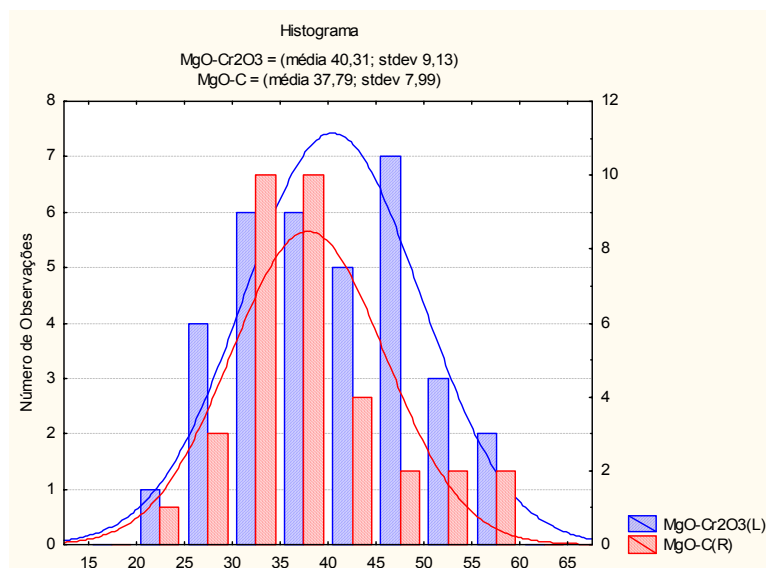


Figura 6. Comparação em histograma das amostras de aço A00005B11G produzidas com refratários do sistema MgO-C e MgO-Cr₂O₃.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os testes e análises feitas anteriormente pode-se concluir que:

- Ocorreu uma queda média de 18% na velocidade de desgaste, se comparados o refratários de Magnésia cromita em relação ao Magnésia carbono para o vaso inferior;
- Ocorreu uma queda média de 8% na velocidade de desgaste, se comparados o refratários de Magnésia cromita em relação ao Magnésia carbono para a perna e garganta de descida;
- No aço A00005B11G que tem restrições no teor de carbono não foi notado alteração em relação ao carbono residual e ao tempo de tratamento, indicando que o pick up de carbono não teve influencia neste caso no teor final de carbono.
- Devido as vantagens obtidas com a introdução do refratário de MgO-C em relação ao de MgO-Cr₂O₃ foi definida a substituição completa no vaso inferior e superior na Gerdau Açominas. Para o caso das perna serão feitos testes na perna de subida visando caso os resultados sejam positivos a substituição total, também destas regiões do desgaseificador RH.

REFERÊNCIAS

- 1 ANAN, K. Wear of Refractories in Basic Oxygen Furnaces (BOF); Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 21, (4) 241-246, 2001.
- 2 KUWAYAMA, M., NISHIKAWA, H., KANATANI, T., SUDO F., *Reduction of refractory Consumption in BOF Shop Using Oxygen Top Blowing Method For Vacuum Degasser*; Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 25, 26-30, 2003.
- 3 SCHIMITT, N.; BERTHAUD, Y.; POIRIER J., *Tensile behavior of magnesia carbon refractories*, Journal of European Ceramic Society, 20, 2239-2248, 2000.
- 4 GUILHERME F. B. LENZ E SILVA, LUÍS RODOLFO M. BITTENCOURT, MARCOS VENTUROLI AUAD, CELSO RODRIGUES DE FREITAS. *Refratários para LD: Propriedades e desempenho*, In: IIIERUR, Belo Horizonte, 2003.
- 5 TAKEDA, T, AIDA, K., NANBU, M., NOMURA, H., *Application of MgO-C for RH Degasser Lower Vessel*; La Revue de Metallurgie, 347-352, abril 2001.