

CONVERSÃO DAS LINHAS DE ESTANHAMENTO ELETROLÍTICO DA CSN AO NOVO PROCESSO RONASTAN A BASE DE ÁCIDO MSA⁽¹⁾

Autores

*João Carlos Martins do Couto⁽²⁾
João Luiz Câmara dos Santos⁽³⁾
Leandro José de Barros Cardoso⁽⁴⁾
Nelci Fernandes da Silva⁽⁵⁾
Getúlio Alves Pereira Filho⁽⁶⁾*

RESUMO

A CSN possui 5 linhas de estanhamento eletrolítico com capacidade de produção de 750 kt/ano de Folha de Flandres. Até 2007 todas utilizavam o Processo Ferrostan a base de ácido fenolsulfônico (PSA).

Atualmente observamos que os grandes fabricantes de Folhas de Flandres na Europa e EUA têm progressivamente abandonado a tecnologia Ferrostan e adotado o novo processo Ronastan em suas linhas de produção. Esta tendência de mudança e também o objetivo deste projeto visa obter os seguintes benefícios com esta conversão:

- Redução dos custos de transformação da Folha de Flandres através da redução das perdas de estanho;
- Benefícios ao Meio Ambiente: eletrólito é isento de resíduos de fenol e o ácido metanosulfônico (MSA) possui uma DQO 38% menor se comparado ao ácido utilizado no processo Ferrostan (PSA).
- Janela de operação mais ampla e flexível, promovendo maiores faixas de trabalho em termos de temperatura e densidade de corrente, o que permite um significativo aumento de produtividade da linha de produção.

O projeto de conversão da LEE#5 foi precedido por três testes industriais realizados nas LEE's 1 e 3. Em função dos resultados obtidos durante o período de avaliação, optamos pela conversão definitiva da LEE#5 e planejamento da conversão da LEE#6.

Após a implantação na LEE#5 obtivemos uma redução de 32% nas perdas de estanho e um aumento de 8% na capacidade de produção, um resultado importante para a maximização de ativos no setor de Folhas Metálicas da CSN.

Palavras-chave: estanhamento, Ferrostan, Ronastan.

(1) Trabalho a ser apresentado no 64º Congresso Anual da ABM – Julho/2009

(2) Engenheiro de Produção – CSN – Estanhamento Eletrolítico

(3) Coordenador de Projetos – CSN – Pesquisa e Desenvolvimento

(4) Engenheiro de Produção – CSN – Estanhamento Eletrolítico

(5) Técnico de Desenvolvimento – CSN – Estanhamento Eletrolítico

(6) Técnico de Desenvolvimento – CSN – Estanhamento Eletrolítico

1 - INTRODUÇÃO:

A CSN possui 5 linhas de estanhamento eletrolítico com capacidade de produção de 750 kt/ano de Folha de Flandres. Até 2007 todas utilizavam o Processo Ferrostan^[1] à base de ácido fenolsulfônico (PSA).

Atualmente observamos que os grandes fabricantes de Folhas de Flandres na Europa e EUA tem progressivamente abandonado a tecnologia Ferrostan e adotado o novo processo Ronastan em suas linhas de produção.

Características do PROCESSO_RONASTAN^[2]:

Fornecedor: Rohm and Haas Electronic Materials

Aplicações Industriais:

Produtor	Tipo de Linha	Nº de Tanques	Tipo de Fusão	Velocidade mpm	Capacidade Máx (t/ano)	Comentários
Corus IJmuiden	Vertical Insolúvel	5	Nenhuma	400	150K	1200 mm DWI
Rasselstein	4 linhas Verticais		Condução	660	1.2M	Todas as linhas
Ohio Coatings	Vertical	5	Indução	475	200K	
National Steel	Horizontal	32	Indução	550	330K	Ronastan TP-HCD
Dongyang Tinplate	Vertical	6	Condução	300	125K	
DongBu	Vertical Insolúvel	9	Indução	600	225K	Linha dual
BHP	Vertical	13	Indução	600	225K	Linha dual
Eregli	Vertical	8	Indução	550	200K	Linha dual
Bethlehem	Horizontal	12	Indução	500	150K	Ronastan TP-SR
JFE Steel	Horizontal	12	Indução	450	200k	

Descrição:

O processo de eletrodeposição Ronastan TP-SR é especialmente formulado para uso em linhas contínuas de eletrodeposição de estanho de alta velocidade.

Vantagens:

a) Faixa Operacional mais ampla que Ferrostan

- Densidade de Corrente: 5 a 75 A/dm²;
- Temperatura: 21 a 65°C;
- Morfologia de depósito mais uniforme ao longo da janela de DC;
- Maior flexibilidade em termos de operação de linhas de alta e baixa velocidade.

b) Custo

- Menor consumo de estanho através da:
Redução do overcoating e menor concentração de estanho no eletrólito.

c) Meio Ambiente

- Banho isento de Fenol;
- Menor formação de lama que o PSA+ENSA;
- Processo Biodegradável;
- Baixa DQO (demanda química de oxigênio): 29.000 ppm vs. 75.000 ppm para o PSA.

d) Qualidade

- Menor ocorrência de manchas e pick-up de estanho no plating e fusão.

Parâmetros Operacionais:

Produto	min	máx	Ideal
Sn ⁺⁺ (g/l)	8	24	15
Acidez (ml/l)	25	50	30
Aditivo SR-B(ml/l)	35	60	40
Anti-Oxidante (ml/l)	15	25	20
Sulfato (g/l)	1	5	3
Fluxo (ml/l)	10	30	20

Produtos:

1. Ronastan TP-SR-Replenisher: Aditivo orgânico necessário para manter a faixa de densidade de corrente e o refinamento do grão adequado;
2. StannGuard Antioxidant: Produto necessário para minimizar a perda de estanho por oxidação e conseqüente formação de lama;
3. Ronastan TP Acid 70: Ácido orgânico responsável pela manutenção da acidez e condutividade do banho;
4. Ronastan TP Flux Concentrate: É um produto alternativo aos fluxos convencionais e promove uma fluxagem livre de manchas durante a fusão do material.
5. Ronastan TP Defoamer: É um anti-espumante necessário apenas no caso de grande geração de espuma. Normalmente não é utilizado.

2 - OBJETIVO:

A conversão da LEE#5 ao Processo Ronastan objetiva os seguintes ganhos e melhorias:

- Redução dos custos de transformação da folha de Flandres através da redução das perdas de estanho;
- Benefícios ao Meio Ambiente pela utilização de eletrólito isentam de resíduos de fenol e utilização do ácido metanosulfônico (MSA) com uma DQO 62% menor se comparado ao ácido utilizado no processo Ferrostan (PSA);
- Aumento da janela de operação do processo, promovendo maiores faixas de trabalho em termos de temperatura e densidade de corrente, o que permite um significativo aumento de produtividade da linha de produção.

3 - DESENVOLVIMENTO:

PLANEJAMENTO:

Materiais Utilizados:

Testes 1 e 2 – LEE#1:

Período: 17/05 à 21/06/2006 / 15/06 à 30/06/2007

Produção: 9000 t de Folhas de Flandres

2000 L Ronastan TP Tin 300 Concentrate

2000 L Ronastan TP ACID 70

2300 L StannGuard Antioxidant

3000 L Ronastan TP-SR Replenisher Additive

3000 L Ronastan TP Flux Concentrate

Teste 3 – LEE#3:

Período: 1/09 à 31/12/2007

Produção: 40000 t de Folhas de Flandres

6000 L Ronastan TP ACID 70

600 L StannGuard Antioxidant

10000 L Ronastan TP-SR Replenisher Additive

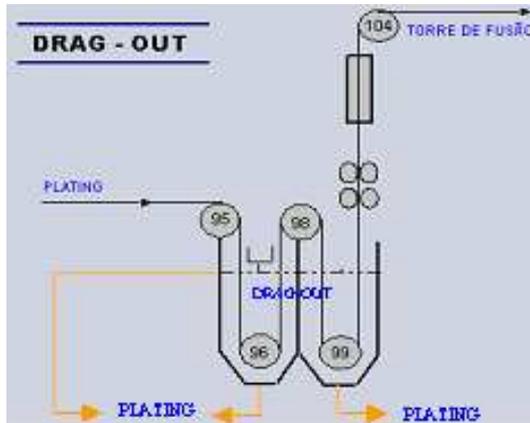
4000 L Ronastan TP Flux Concentrate

Equipamento:

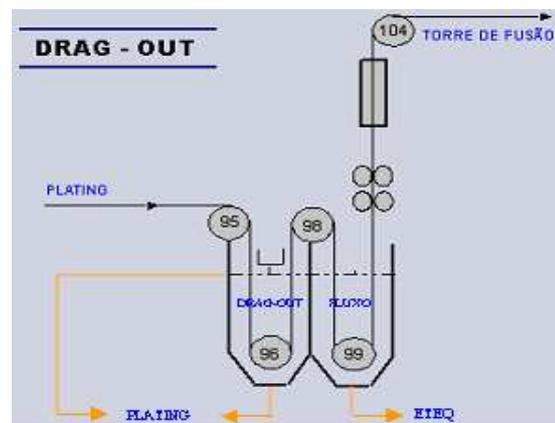
No processo FERROSTAN a seção do Drag-Out tem dois tanques, sendo um para recuperação do arraste de solução da eletrodeposição do estanho e outro para fluxagem da fusão, ambos com os mesmos produtos químicos. Já no processo RONASTAN, um tanque é utilizado para a recuperação do arraste e outro contém um fluxo orgânico (TP FLUX) para a fusão, este não pode ser misturado ao eletrólito de eletrodeposição.

1. Desenho esquemático da modificação:

ANTES



DEPOIS



2. Anodos insolúveis:

Foram utilizadas 5 peças de anodos insolúveis com estrutura a base de Ti/Cu e placa Ti revestida de Óxido de Irídio para balancear as concentrações do eletrólito. Desenvolvidos pela CSN em parceria com a Denora do Brasil.



Metodologia:

1. Análise das concentrações dos produtos químicos no banho;
2. Janela de Densidade de Corrente;
Aplicação de corrente individual semelhante ao processo atual – FERROSTAN, mantendo as faixas de concentrações especificadas;
Atingir faixa alta de densidade de corrente especificada.
3. Eficiência do Fluxo;
Adições de Fluxo a fim de varrer a faixa de concentração especificada;
4. Redução do overcoating e Lama de estanho;
Aplicação de corrente de acordo com o padrão CSN para atingir revestimento nominal e medidas de sedimentos no banho;
5. Apuração do consumo específico dos produtos utilizados.
Após o make-up do banho, apurar o volume de produto utilizado por tonelada de Folhas de Flandres produzidas, referenciando-se a uma estimativa estabelecida nos testes, para manutenção das faixas operacionais recomendadas.

4 – RESULTADOS^[3]:

Os resultados que serão apresentados referem-se aos obtidos na conversão da LEE#5. As informações e conhecimento adquiridos nos testes das LEE's 1 e 3 foram importantes para ajustes operacionais e de equipamentos.

No período de Jan à Set/2008 foram produzidos 135 mil toneladas de Folhas de Flandres na LEE#5.

4.1 – Faixas de concentrações trabalhadas:

Aplicamos os seguintes métodos de análises:

- 4.1.1-Determinação do Sn⁺⁺ na solução de eletrodeposição de estanho;
- 4.1.2-Determinação do Sn⁺⁺ na solução de Drag-Out e na solução do Fluxo;
- 4.1.3-Determinação da acidez na solução de eletrodeposição de estanho;
- 4.1.4-Determinação de SO₄⁼⁼ na solução de eletrodeposição de estanho;
- 4.1.5-Determinação da concentração do aditivo Ronastan TP-SRB na solução de eletrodeposição de estanho;
- 4.1.6-Determinação da concentração do fluxo Ronastan TP por espectrofotometria UV;
- 4.1.7-Determinação da concentração do antioxidante Ronastan TP por espectrofotometria UV.

Mapa de análises desenvolvido no PI (interface: Operador e Laboratório):

LIMPEZA ALCALINA		DRAG-OUT	
Variável	Data/Hora	Valor	Gráfico
NaOH	21/11/2008 01:00:00	23,50	
Estanho_DO	21/11/2008 03:15:32	0,00	
DECAPAGEM		FLUXO	
H2SO4	21/11/2008 01:00:00	76,30	
Ferro	21/11/2008 01:00:00	11,20	
Fluxo	21/11/2008 03:15:32	22,99	
Estanho_Fluxo	21/11/2008 03:15:32	0,00	
PLATING - MSA		TRATAMENTO QUÍMICO	
Estanho	21/11/2008 03:15:32	12,33	
Acidez	21/11/2008 03:15:32	39,45	
Aditivo	21/11/2008 03:15:32	33,33	
Anti-Oxidante	21/11/2008 03:15:32	14,01	
Sulfato	17/11/2008 10:03:14	1,40	
Sedimentação	29/10/2008 08:20:27	0,03	
Bicromato	21/11/2008 01:00:00	28,00	
pH	21/11/2008 01:00:00	4,80	
Sedimentação	29/10/2008 08:20:27	0,05	
RESERVAS, EVAPORADOR E MARCADOR			
Estanho_DEP 1	17/11/2008 04:10:02	14,80	
Estanho_DEP 2	17/11/2008 04:09:39	18,60	
Estanho_EVAP	17/11/2008 04:10:02	18,60	
Dicrom_MARC	12/11/2008 09:00:00	0,80	

Parâmetros médios Operacionais obtidos:

Produto	min	máx	Ideal	Obtido
Sn ⁺⁺ (g/l)	8	24	12	15
Acidez (ml/l)	25	50	30	40
Aditivo SR (ml/l)	35	60	40	45
Anti-Oxidante (ml/l)	15	25	20	22
Sulfato (g/l)	1	5	3	2
Sn ⁺⁺ (g/l) Drag-Out	0	2	...	0,5
Sn ⁺⁺ (g/l) Fluxo	0	2	...	1,7
Fluxo (ml/l)	10	30	20	20

As adições dos produtos foram padronizadas e não houve mudança nos métodos atuais de manuseio de produtos químicos na área.

4.2- Janela de Densidade de Corrente

As faixas de densidades de corrente aplicadas no plating foram conforme as especificadas, porém durante os testes foi possível trabalhar com densidades de corrente bem superiores (40 a 75 A/dm²) se comparadas com os valores praticados com o processo Ronastan (15 a 35 A/dm²).

4.3- Eficiência do Fluxo

Observou-se que na concentração de fluxo recomendada (mínimo 10 ml/l) o material apresentou visualmente uma melhora do brilho do material após fusão;

Com a substituição de um tanque de Drag-Out para um tanque de Fluxo evidenciamos a eliminação de riscos e manchas de solução, o que impedia a prática de altas velocidades na LEE#5.

Foi verificada uma grande relação entre a redução da ocorrência do defeito madeira e aumento da concentração do fluxo.

Outro ponto observado na utilização do fluxo foi quanto a uniformidade e aspecto obtidos após a fusão no material com revestimento pesado. Constatamos uma melhora significativa do aspecto se comparado ao material de revestimento pesado produzido com o Ferrostan.

4.4- Redução do Consumo de Estanho

Redução das Perdas:

EQUIPTO	Média	
	2007	2008
LEE5	9,15	6,21

Observamos uma redução nas perdas de estanho de 32% na média de 2008, período de Jan a Set/2008 – LEE#5, que corresponde à redução de 0,12 kg Sn / t FI (4,36 R\$ / t), e baseado na produção média realizada no período isto significa uma redução em torno de R\$ 1.000.000,00 / ano.

No processo FERROSTAN havia uma rotina de limpeza do tanque de circulação de 3/3 meses para a remoção de lama de estanho, além do que nesta data o nível de sedimentos do eletrólito encontrava-se alto, com o processo RONASTAN o nível de sedimentos até agora se encontra dentro dos padrões e não houve necessidade de limpeza dos tanques.

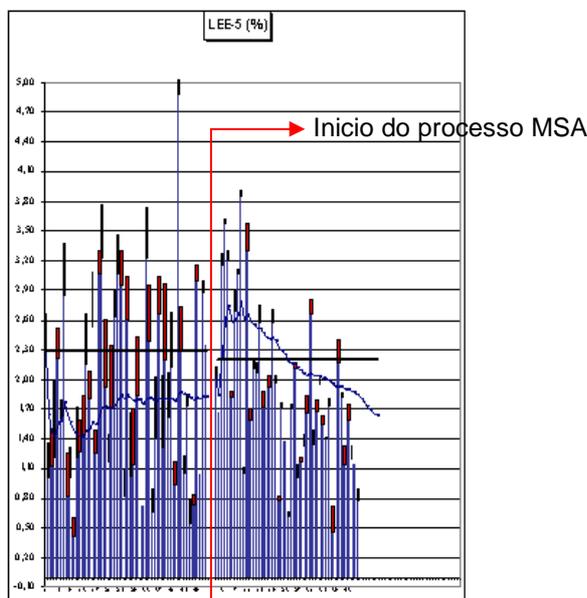
4.5- Avaliação do consumo específico dos produtos utilizados

Processo Ronastan			
Produto	Consumo l/t	R\$/litro	R\$/t FI
MSA	0,232	7,500	1,74
Antioxidante	0,021	14,180	0,30
Aditivo SR	0,283	6,880	1,95
Fluxo	0,130	6,630	0,86
Total			4,85

As referências foram estabelecidas em função das fases nas LEE's 1 e 3 e apesar do processo proposto ter inicialmente acenado para um custo maior dos insumos e com ganhos em benefícios extra preço, observou-se uma compatibilidade no valor em R\$/t entre os processos Ferrostan e Ronastan.

4.6- Qualidade

Desvios da LEE#5 (2007 / 2008):



Observou-se que o ritmo de desvios da linha em 2007 estava crescente, porém a partir da entrada do processo observa-se tendência de queda acentuada.

4.7 – Meio Ambiente

Quanto ao Meio Ambiente, temos a evidência da especificação de produtos químicos com os itens abaixo:

- Isento de Cianetos, Fluoretos e Fenol livre;
- Processo totalmente biodegradável;
- Baixo DQO (29000 ppm x 75000 ppm do PSA)
- Menor geração de lama de estanho;

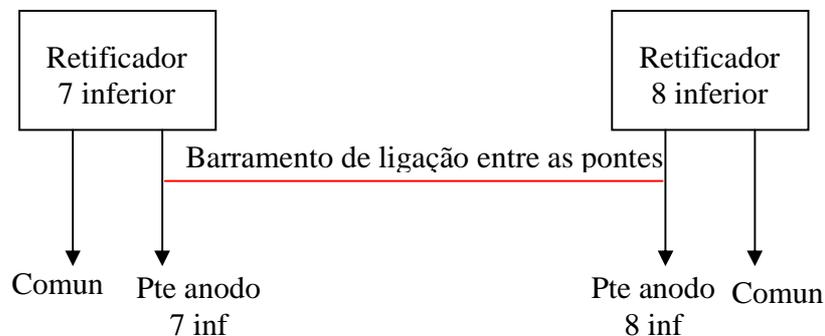
É importante ressaltar que o processo traz uma redução drástica na geração de resíduos de lama de estanho, além dos outros benefícios citados.

4.8 - Efeitos secundários:

4.8.1 – Produtividade:

Com a utilização do processo Ronastan, tornou-se possível aplicar altas densidades de corrente no plating. Estas densidades foram obtidas a partir da interligação de duas pontes de anodos (barramentos positivos de dois retificadores). Com isso ao se trabalhar com ambas as pontes ligadas, porém com uma delas sem os anodos, toda a corrente dos dois retificadores foi direcionada para somente uma ponte, o que nos permitiu dobrar a densidade de corrente aplicada. Com isso, observamos que o novo processo suporta densidades bem mais altas que o atual. Isto nos permitiu, durante o processamento de material pesado e diferencial, utilizar os retificadores da face de menor revestimento na de maior revestimento. Isto tornou possível aumentar a velocidade da LEE, que é limitada pela disponibilidade de corrente por face.

Abaixo se descreveu o esquema de ligação das pontes de anodos.



As pontes trabalharam normalmente e as correntes equalizadas. Após a retirada dos anodos de uma ponte, foi direcionada toda corrente para uma única ponte de anodo (liberamos a corrente total 9000A).

Atingimos faixa de densidade de corrente na ordem de 70 A/dm².



Exemplo do ganho de produtividade para 1 interligação:

Material: 0,15 x 835 x 5,6/2,8			
Velocidade com interligação:		339	m/min
Velocidade sem interligação:		312	m/min
Diferença:		27	m/min
Aumento de produtividade:		1,6	t/h
Aumento de produtividade:		8,5	%
Retificador		Obs	
nº	Superior	Inferior	
Pré	4,50	0	
1	4,50	0	
2	4,49	4,21	
3	0	4,23	Transformador Superior fora de Op.
4	4,50	4,23	
5	4,50	4,23	
6	4,50	4,22	
7	4,49	4,23	7 inf corrente direcionado para Sup
8	4,50	4,23	
9	4,50	0	
10	4,50	0	
11	0	0	Anodo insolúvel fora (lado superior)
12	4,50	0	
Total	49,48	29,58	

Nota: 3 interligações teríamos um aumento de produtividade no processamento de materiais diferenciais acima de 5,6 g/m² em 26%.

Processamento de revestimento diferencial acima de 5,6 g/m²:

Revestimento (g/m ²)		Produção (t)		
		Jul	Ago	Set
2,0	5,6	2316	1022	808
2,8	5,6	4151	3057	4381
2,8	8,4	8	16	0
2,8	11,2	329	366	61
5,6	8,4	150	42	0
5,6	11,2	0	34	516
total		6954	4537	5766

Considerando que teríamos um tempo menor em 26% para processar os materiais acima tabelados, esse tempo seria para processar os outros materiais com produtividade maior, porém para estimativa de aumento na produção foi considerado a mesma produtividade.

	Jul	Ago	Set	Média
s/modificação	18171	21200	19360	19577
c/modificação	19979	22380	20859	21073
% aumento	10	6	8	8

Em média teríamos um aumento da produção em 1500 t/mês na LEE#5, valor que dependendo do mercado, pode-se traduzir em ganho em lucratividade operacional ou redução no custo de produção com maximização dos ativos da CSN.

Obs.: O projeto de interligação de 3 pontes na LEE#5 esta sendo concluído com a instalação de 3 chaves aproveitadas do antigo plating da LEE#4.

Nota-se no exemplo coletado no processo que se tem a possibilidade de atingir até 6 interligações o que proporcionaria um aumento de 50% na velocidade da linha.

4.8.2. Anodos insolúveis:

Estamos utilizando 5 peças de anodos insolúveis na ponte 11 superior, e os mesmos demonstraram boa performance, tanto no equilíbrio da concentração de estanho como também na parte estrutural para trabalho em alta velocidade.

Este conjunto já produziu 135 mil toneladas com um reparo. Estabeleceu-se rotina de lavagem com máquina lava-jato, acompanhamento da resistividade dos mesmos, além da compra de novos anodos.

4.8.3. Conversão da LEE#6:

Planeja-se para Jan/2009 a conversão da LEE#6, estratégia adotada devido ao nível de estoque de insumos de PSA e estoque de solução.

5 - CONCLUSÃO:

Em termos de densidade de corrente concluímos que realmente o processo RONASTAN possui uma faixa bem mais ampla que o processo FERROSTAN. Atingimos valores até 75 A/dm^2 , duas vezes maior que o processo atual, obtendo-se material com qualidade padrão, dando maior flexibilidade operacional. Este eletrólito também tem capacidade de aumentar a produção da linha em até 16%.

Constatamos com o novo fluxo utilizado uma melhora significativa do brilho do material após a fusão do revestimento, inclusive abrangente ao aspecto obtido nos revestimentos pesados, comparando-o com o produzido anteriormente. Evidenciamos também a eliminação de riscos e manchas que agora não impede a prática de altas velocidades na LEE#5.

Obteve-se uma redução significativa nas perdas de estanho, atingindo-se no período avaliado 32% de redução.

O custo com os produtos químicos se mostrou competitivo, comparando-o com os produtos utilizados anteriormente.

Observou-se uma queda nos desvios de qualidade após a entrada do processo RONASTAN.

O processo é biodegradável, isentos de agentes nocivos e reduz drasticamente a geração de resíduos de lama do processo de eletrodeposição de estanho.

6 - REFERÊNCIAS:

1. **U.S.S Corporation** - Operating Manual for the Electrotinning Line, EUA, Abril, 1970.
2. **ROHM and HAAS – Electronic Materials** – Ronastan TP-SR with Stannguard Antioxidant, EUA September, 2005.
3. **CSN - Companhia Siderúrgica Nacional** – Relatórios Internos, dados de produção, Volta Redonda, RJ, 2007/2008.