

MODELO PARA ADIÇÃO DE FUNDENTES NOS CONVERSORES LD*

Rafaela Pereira Batista Carvalho¹

Flávio Monteiro de Souza²

Rodrigo da Silva Magalhães³

Rafaela Pacheco Malvão dos Santos⁴

Bruno Moura de Jesus⁵

Resumo

Dentre as impurezas do gusa, o fósforo se destaca por promover fragilidade a frio ao aço, uma propriedade normalmente indesejada. A sua adequação a teores aceitáveis ocorre no Conversor LD, através da oxidação do banho e adição de fundentes. O modelo proposto objetiva determinar a adição de fundentes de forma dinâmica: com base na termodinâmica e ajustes com dados históricos visando promover uma escória adequada a proteção do revestimento refratário e a desfosforação. O modelo está em uso nos Conversores LD da Aciaria da Companhia Siderúrgica Nacional e demonstrou resultados satisfatórios.

Palavras-chave: Fundentes, Desfosforação, Conversor, Cales

MODEL FOR ADDING FLUX IN LD CONVERTER

Abstract

There are many impurities in the hot metal, one of them is the phosphorus, which promotes cold brittleness to the steel, a property usually undesirable. Its adequation to acceptable contents occurs in the LD Converter, through bath oxidation and addition of fluxes. The proposed model aims to determine the addition of fluxes dynamically: based on thermodynamics and adjustments with historical data to promote a suitable slag in order to protection of the refractory lining and the dephosphoration. The model is being used at LD Converter of the Companhia Siderúrgica Nacional's Steelworks and has shown excellent results.

Keywords: Flux, Dephosphoration, Converter, Lime

¹ Engenharia metalúrgica, MsC, Engenheira de desenvolvimento, Aciaria, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro/Brasil.

² Engenharia metalúrgica, Engenheiro de produção, Aciaria, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro/Brasil.

³ Engenharia metalúrgica, MsC, Coordenador de projetos especiais, Aciaria, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro/Brasil.

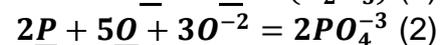
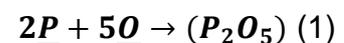
⁴ Engenharia metalúrgica, MsC, Engenheira de desenvolvimento, Aciaria, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro/Brasil

⁵ Gestão de sistema de informação, Analista, Automação, Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda, Rio de Janeiro/Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Na última década, o setor siderúrgico passou a enfrentar um significativo aumento no teor de fósforo do gusa, em função da queda, esperada, da qualidade do minério. A Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) registrou um crescimento, entre 2008 e 2018, na ordem de 20%. Levando assim, a necessidade de se adequar à esta nova realidade, uma vez que, na contramão, a demanda do mercado por aços com teor de fósforo menor que 0,015% cresceu expressivamente. Logo, a eficiência na desfosforação durante o refino se tornou um ponto vital para a produção de aço líquido.

Apesar da reação de desfosforação ser usualmente analisada através da Equação 1, é de ampla aceitação o conceito das escórias serem soluções iônicas¹. Conseqüentemente, o fósforo na escória seria encontrado na forma de íon fosfato. A desfosforação em ambientes oxidantes, portanto, pode ser expressa pela reação iônica entre o metal e a escória, Equação 2:



A avaliação da Equação 2, permite concluir que para a formação do íon PO_4^{-3} é favorecida com:

- 1) Alto potencial de oxigênio;
- 2) Escória básica, ou seja, alta concentração de íon O^{-2} ;
- 3) Baixa temperatura.

Em geral, a basicidade da escória é controlada a partir da adição de cales ao banho, normalmente cal calcítica ($\approx 90\%$ CaO) e cal dolomítica ($\approx 60\%$ CaO e $\approx 30\%$ MgO). O CaO tende a se dissociar e se apresentar na escória na forma iônica de Ca^{+2} e O^{-2} favorecendo, portanto, a desfosforação.

Sem dúvidas, o aspecto termodinâmico é fundamental para a descrição das condições impostas para que ocorra a reação. Porém, o aspecto cinético, que determina o tempo necessário para isto, também é um fato relevante. É fundamental que a dissolução das cales ocorra de tal forma que contribua positivamente na taxa de desfosforação do banho. Por esta razão, objetiva-se a formação de uma escória rica em FeO no início do sopro, visando a formação de fases com temperatura de baixo ponto de fusão (Figura 1), compatíveis com a do sistema, e por conseguinte, a dissolução da cal. Matshushima² sugeriu que a espessura do filme de silicato dicálcio, em torno da partícula de cal, é dependente do teor de FeO na escória. Um filme mais espesso se forma quando o %FeO na escória é menor que 20%, em relação ao sistema CaO-SiO₂-FeO, e acima deste nível, o filme forma descontinuidades e a dissolução da cal progride.

O aporte de oxigênio ao banho é realizado através da altura da lança e vazão do sopro. Nos primeiros instantes, a lança é posicionada mais distante do banho, de modo a haver um sopro “mole”, promovendo alta taxa de oxidação: formação de FeO e oxigênio dissolvido. Ao progredir o processo, a lança é posicionada mais próximo ao banho, sopro “duro”, até que se alcance a temperatura, carbono e fósforo determinados para a produção do aço.

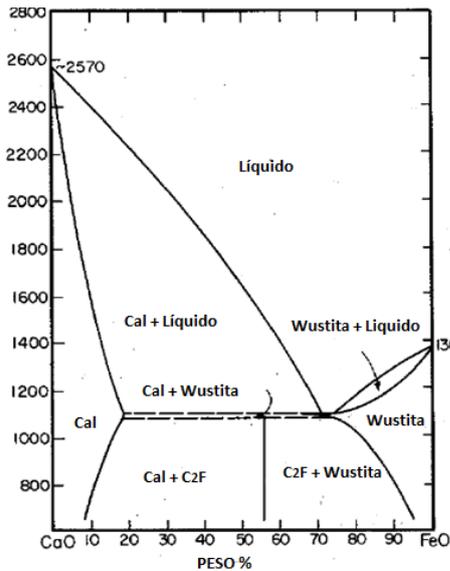


Figura 1- Diagrama de equilíbrio de fases CaO-FeO. Adaptado Ref. 3.

Outro importante papel desempenhado pelo CaO é a quebra da rede de silicatos. A sílica se apresenta na escória na forma tetraédrica, o silício ocupa o centro do tetraedro e os 4 íons de oxigênio ocupam os vértices, como ilustrado na Figura 2. Os vértices são compartilhados e a ligação tem considerável caráter covalente, criando assim, uma rede extremamente viscosa, que impossibilita a saída de gases e absorção de impurezas, como o íon fosfato. Como já dito, com a dissociação do CaO ocorre a doação de O^{2-} e com isto, a ligação do oxigênio, antes compartilhada, é quebrada e conseqüentemente há a redução da viscosidade da escória.

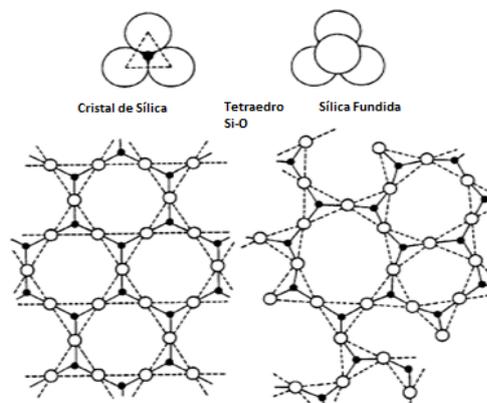


Figura 2. Representação esquemática do tetraedro de sílica e sílica cristalina e fundida. Os átomos de oxigênio são mostrados como círculos brancos e os átomos de silício como pretos. Adaptado Ref. 4

Adições de fluxantes, como Fluorita (CaF_2), também colaboram para o processo de desforaço: cooperando com a dissolução da cal, visto que reduz de forma drástica o eutético (Figura 3); reduzindo a atividade do íon fosfato na escória, aumentando a atividade do FeO e aumentando a fluidez da escória, devido à grande eficiência na quebra de rede. Trabalhos realizados ^{5,6} sugerem que uma escória com adições de 1-4% de CaF_2 tem sua capacidade de desfosforaço triplicada.

Via de regra, trata-se de pequenas adições em comparação com a massa de cal adicionada. Como demonstra a Figura 3, um composto de baixa tensão

superficial, proporciona queda drástica da tensão superficial em um composto de alta tensão superficial. Se por um lado, esta característica se mostra bastante interessante para a melhora da desfosforação, por outro lado, a queda da tensão superficial implica no aumento da molhabilidade e por consequência, aumento da corrosão do refratário. Por este motivo, a substituição da Fluorita por Sodalita ($\text{Na}(\text{SiAlO}_4)_3\text{Cl}$) se mostrou uma solução interessante. O estudo realizado por Lopes⁷ objetivou comparar o uso de sodalita e fluorita em escórias de conversor. Foi verificado que a sodalita reduz a temperatura liquidus da escória, contudo de forma menos eficiente do que a fluorita. Além disto, foi concluído que a fluorita promove maior fluidez a escória e desgaste cerca de duas vezes maior do que a sodalita na mesma proporção.

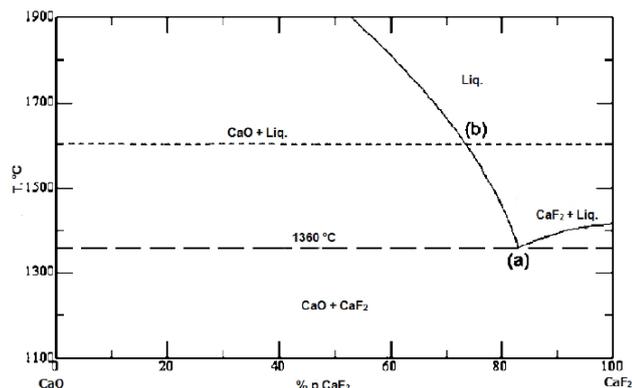


Figura 3- Diagrama de fases do sistema CaO-CaF₂. Adaptado Ref. 3

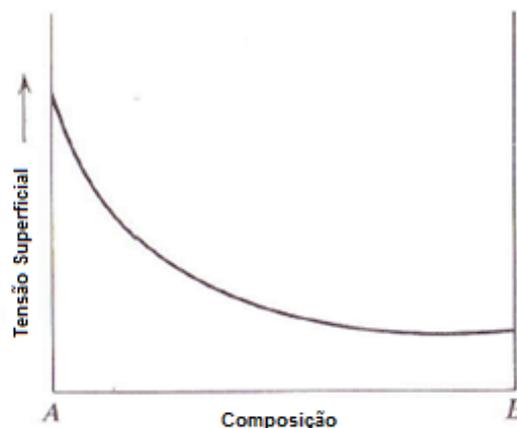


Figura 4- Tensão superficial de um sistema binário. Adaptado Ref. 4

Devido a obrigatoriedade de se ter uma escória básica para promover a desfosforação no conversor, por compatibilidade química, o revestimento refratário também deve ser básico. Por conta do baixo eutético formado no sistema CaO-FeO (Figura 1) e do caráter hidróscópico da cal (dificuldade de estocagem), o uso de um refratário majoritariamente CaO não é indicado. Por esta razão, o refratário utilizado é do tipo MgO-C.

A força motriz da dissolução do refratário MgO-C na escória está diretamente ligada ao gradiente de %MgO na interface. Por esta razão, utiliza-se a cal dolomítica para promover a saturação do MgO na escória e redução da taxa de desgaste do revestimento. Tradicionalmente, é utilizada na CSN a equação desenvolvida por Costa e Silva, Pereira e Chrisóstomo⁸ (Equação 3). Pode se verificar que o

percentual a partir do qual o MgO irá precipitar reduz com o aumento da basicidade binária e queda do FeO e temperatura do aço.

$$MgO_{Saturação} = (a) - (b * \log \%CaO / \%SiO_2) + \%FeO + (c * Temp_{aço}^2) \quad (3)$$

2 DESENVOLVIMENTO

Este trabalho busca estabelecer um modelo matemático capaz de suportar o processo de remoção de fósforo nos conversores da aciaria da Companhia Siderúrgica Nacional, calculando a adição de cal calcítica, cal dolomítica e sodalita necessárias para que se tenha a desfosforação objetivada com o menor nível de agressividade do refratário.

2.1 Materiais e Métodos

O modelo se divide em dois grandes blocos com objetivo de:

- 1) Reduzir o desgaste do revestimento refratário através de uma escória compatível com o %MgO saturação;
- 2) Verificar o %P esperado ao final de sopro com base na escória proposta no bloco 1 e aprimorar a composição da escória caso seja necessário.

A Figura 5 apresenta o fluxograma do bloco 1. Primeiramente, são calculadas as variáveis: “silício equivalente”, através da razão entre balanço de massa de todas as fontes de silício do sistema (gusa, sucata de ferro, FeSi, SiC...) e a massa de gusa, e “Mn estimado de final de sopro”, que é calculada a partir da Equação 4, desenvolvida a partir de dados da CSN.

$$Mn_{fs} = a + (b \%Mn_{gusa}) + (c Temp_{gusa}) + (d Peso_{gusa}) + (e Temp_{objfs}) + (f C_{fs}) \quad (4)$$

Em seguida, é determinado o valor da “massa de escória estimada de final de sopro”, Equação 5, também construída com uso de banco de dados da CSN.

$$Massa_{escoria} = g + (h \%Si_{gusa}) + (i (\%Mn_{fs} - \%Mn_{gusa})) \quad (5)$$

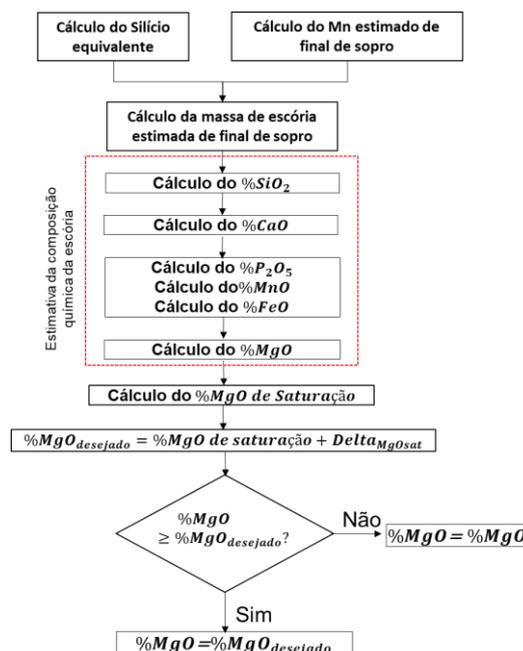


Figura 5- Fluxograma Bloco 1

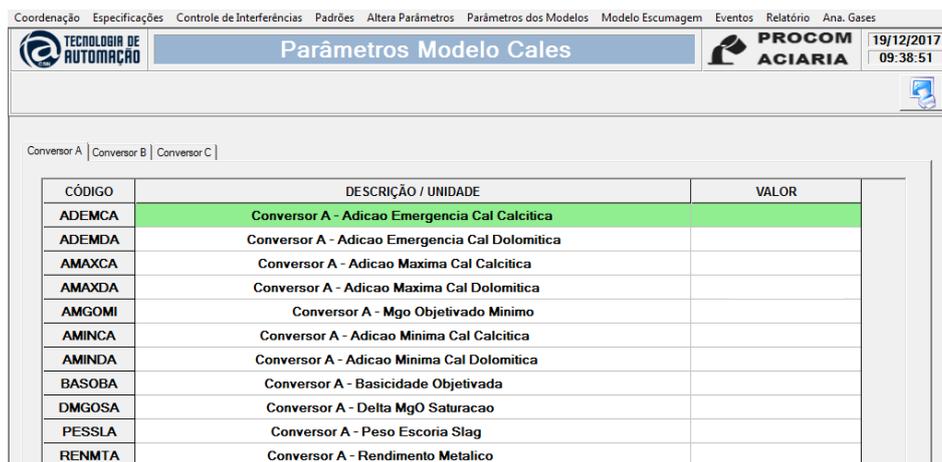
Logo após, inicia-se a etapa de estimativa da composição química da escória, sendo cada óxido calculado da seguinte forma:

- %SiO₂, %P₂O₅ e %MnO: balanço de massa;
- %CaO: produto entre a constante “Basicidade Objetivada” definida no modelo de Engenharia e o %SiO₂, dividido pela variável “feedback basicidade”. A variável de feedback visa elevar a assertividade da basicidade objetivada, a partir do comparativo entre o valor objetivado de basicidade e o valor real das últimas 30 corridas;
- %FeO: calculado através da Equação (6)⁹

$$\%FeO = \frac{100}{\frac{-88506+84,64(T+273)}{e^{8,31*(Temp+273)*\%Cfs}}} + 9 \quad (6)$$

$$d) \%MgO = 100 - \%SiO_2 - \%P_2O_5 - \%MnO - \%CaO - \%FeO$$

Utilizando a Equação (3), é estabelecido o valor de %MgO_{saturação}. Este valor também é ajustado a partir de uma variável de feedback de maneira semelhante ao explicado no item b. Por fim, o %MgO_{desejado}, soma entre o %MgO_{saturação} e Delta MgO Saturação (determinado no modelo de Engenharia, Figura 6) é comparado ao %MgO estimado. O maior entre os dois valores, será o %MgO definido pelo bloco 2, e se necessário, o percentual dos elementos da escória será normalizados.



CÓDIGO	DESCRIÇÃO / UNIDADE	VALOR
ADEMCA	Conversor A - Adicao Emergencia Cal Calcitica	
AEMDA	Conversor A - Adicao Emergencia Cal Dolomitica	
AMAXCA	Conversor A - Adicao Maxima Cal Calcitica	
AMAXDA	Conversor A - Adicao Maxima Cal Dolomitica	
AMGOMI	Conversor A - Mgo Objetivado Minimo	
AMINCA	Conversor A - Adicao Minima Cal Calcitica	
AMINDA	Conversor A - Adicao Minima Cal Dolomitica	
BASOBA	Conversor A - Basicidade Objetivada	
DMGOSA	Conversor A - Delta MgO Saturacao	
PESSLA	Conversor A - Peso Escoria Slag	
RENMTA	Conversor A - Rendimento Metalico	

Figura 6- Modelo de Engenharia

Finalizando o bloco 1, a composição de escória estimada, será testada quanto a sua eficiência em desfosforar. Para isto, o modelo utiliza a fórmula desenvolvida pela empresa Nippon Kokan¹⁰, Equação 7 com o intuito de estabelecer o %P esperado ao final de sopro.

$$\frac{(P_2O_5)}{P^2} = \lambda (11,2 \log A + B + C) \quad (7)$$

Os parâmetros A, B, C e λ são calculados respectivamente pela Equação 8, 9, 10 e 11.

$$A = (1,1\%CaO) + (0,3\%MgO) - (0,05\%FeO) \quad (8)$$

$$B = \frac{29600}{Temp_{aço} + 273} \quad (9)$$

$$C = -36,25 + 5 \log \%FeO \quad (10)$$

$$\lambda = \frac{((-0,0041\%FeO) + 0,9871) + \lambda_{feedback}}{2} \quad (11)$$

Observe que se utiliza a variável $\lambda_{feedback}$ para o cálculo de λ . Assim como as outras variáveis de feedback já descritas, esta é determinada a partir da Equação 7 utilizando os valores reais das corridas. Portanto, o $\lambda_{feedback}$, visa promover maior acurácia da desfoforação para o fator λ .

A Figura 7 ilustra o fluxograma do bloco 2. Inicialmente, é determinado o fator λ . Utilizando o λ , temperatura objetivada de final de sopro, teor de P gusa e teor de P objetivado, é consultada uma tabela no modelo de Engenharia para verificar a necessidade de adição de sodalita. O valor de sodalita a ser acrescentado é determinada pela equipe de engenharia, com base em análise dos dados históricos.

Em seguida, o modelo estima o teor de P esperado ao final de sopro e o compara com o P objetivado. Caso esteja menor, calcula-se as adições necessárias para se obter a composição da escória desejada. Caso contrário, a basicidade é elevada gradativamente, sendo a escória recalculada até que o P objetivado seja alcançado.

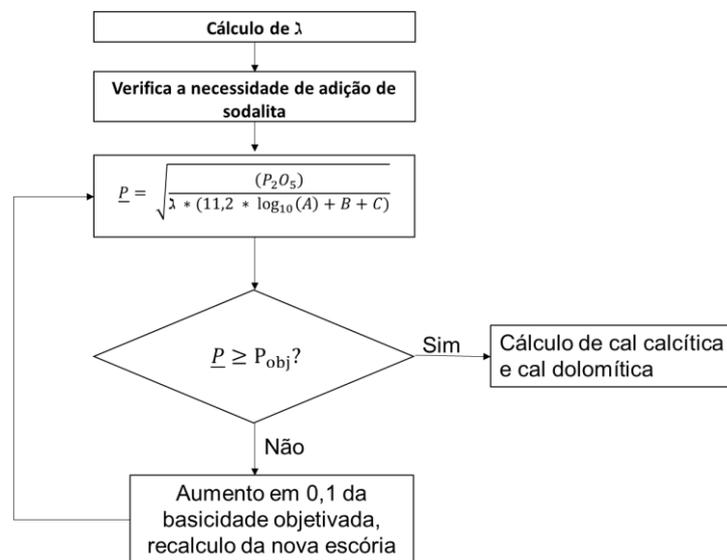


Figura 7- Fluxograma Bloco 2

Todo modelo está implementado nos computadores de nível 2 da Aciaria da CSN e as respostas obtidas são enviadas aos operadores de forma simples (Figura 8). Com a validação do modelo, as adições são transmitidas automaticamente para o sistema de nível 1 e por fim, os valores reais das adições são retornados para o nível 2 e sistema de banco de dados.

Modelos Matemáticos Fundentes Padrões Disponibilidade Gusa Dados Manuais Equipamentos Campanha Especificações Coordenação Resultados Operacionais Atrazos

Modelo de Ajuste 19/12/2017 09:37:51

Calcular Validar Modelo Info. Compl. Alterar Dados Mais Telas Modelo Coord. Modelo Profissional Modelo de Ajuste

Número da Corrida : Padrão de Fundentes : Escumagem S/N :
 Padrão de Sopros : Dupla Escória Cal :
 Si Eq CalDol :

Dados_Gusa
 Temperatura : °C Peso Escória : Kg C Saturação : %
 C : % Si : % Mn : % P : % S : %

Aço FS Objetivado
 Grau : Temp. : °C C : % P : % Peso Aço : Kg

Controle
 Vida : BM : BH :

Carga
 Gusa : Kg Suc Cu 97% : Kg Ni Metálico : Kg
 Sucata : Kg Cal : Kg Minério : Kg
 Sucata Fe : Kg Cal Dol. : Kg Oxigênio : Nm³
 Dol. Crua : Kg Sodalita : Kg Oxigênio De Si : Nm³
 Retorno : t Quartzito : Kg
 Cascão Boca : t Min_si1 : Kg
 BriqFeSi : Kg O2_si1 : Nm³

Figura 8- Modelo de ajuste – tela operação.

2.2 Resultados e Discussões

Como já explanado no item 2.1, o modelo primeiramente busca a formação de uma escória adequada ao refratário e logo após, concentra-se no principal objetivo que é a obtenção de uma escória compatível com o nível de desfosforação desejado. Em relação ao primeiro item, a Figura 9 exibe que em geral, o %MgO da escória está acima do %MgO saturação. Analisando a variável “Delta MgO Saturação” (determinada via modelo de Engenharia) a partir da Figura 10, verifica-se que o grupo de dados antes e depois o modelo apresentam comportamentos semelhantes, com média em torno de 3.4. Porém, no grupo “depois”, o desvio padrão reduziu 18% em relação ao grupo “antes”, ou seja, menor dispersão.

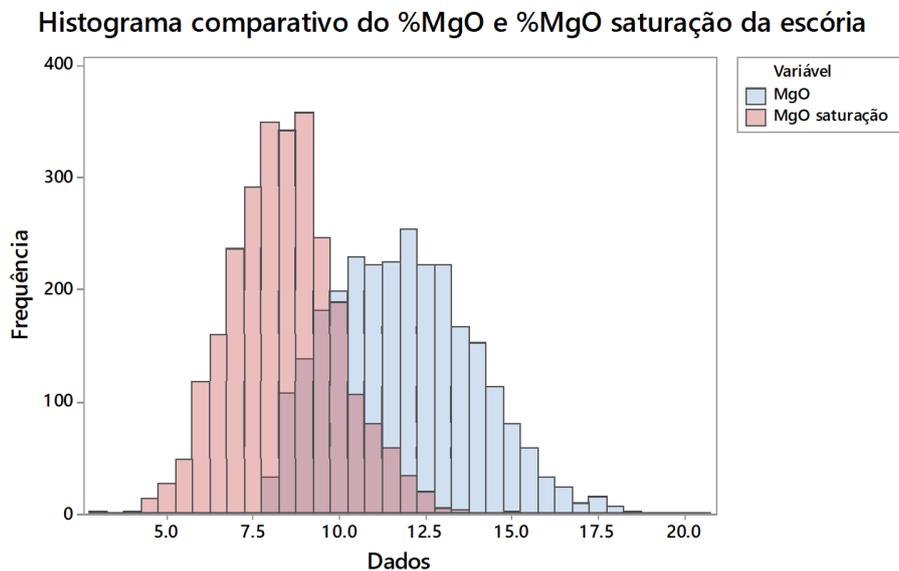


Figura 9- Histograma comparativo do %MgO e %MgO saturação da escória.

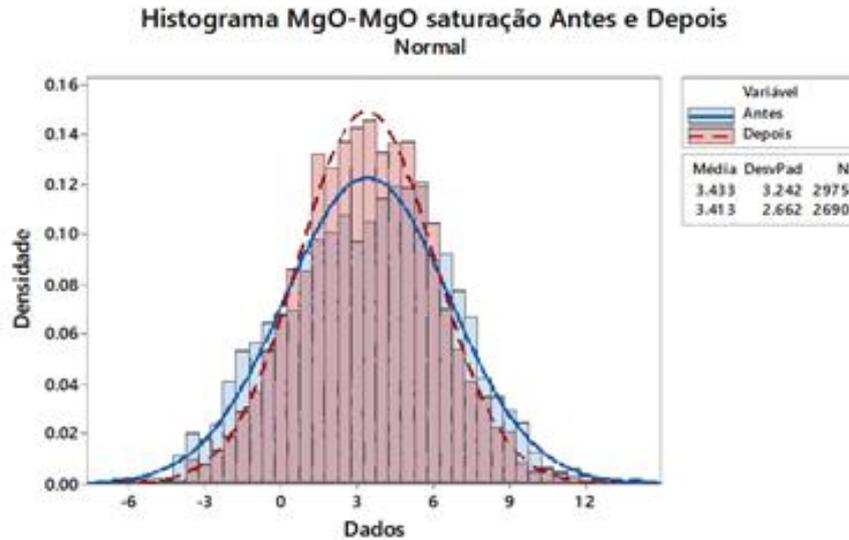


Figura 10- Histograma comparativo do Delta MgO Saturação (MgO – MgO saturação) do grupo Antes e Depois da implantação do modelo.

A constante “Basicidade Objetivada” (Figura 11), definida no modelo de Engenharia e ajustada com a variável feedback, apresentou média conforme objetivada. O desvio padrão era esperado, devido a necessidade de aumento da basicidade para as escórias ajustadas pelo Bloco 2. Ao aumentar a basicidade, será reduzido o MgO saturação e isto poderá afetar a fluidez da escória, contudo este fato é contornado com o uso de sodalita para os casos críticos e com a variável feedback MgO saturação para as próximas corridas, conforme demonstra a Figura 12.

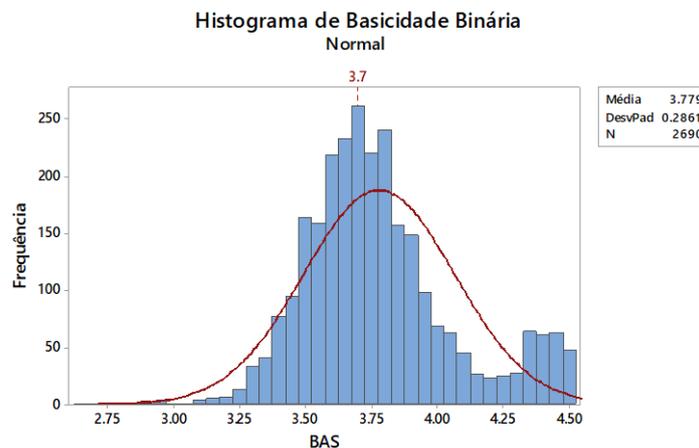


Figura 11- Histograma comparativo do Delta MgO Saturação (MgO – MgO saturação) do grupo Antes e Depois da implantação do modelo.

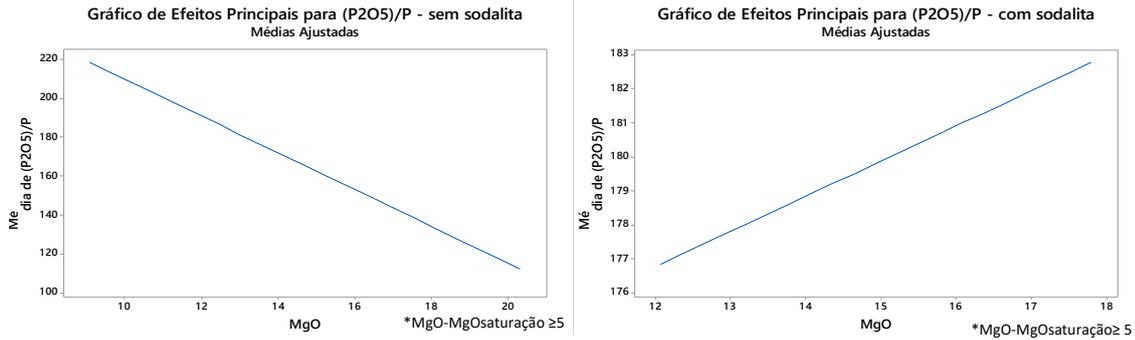


Figura 12- Gráfico de Efeitos Principais para partição de P, casos com MgO-MgOsaturaçãoz5 sem e com sodalita.

A Figura 13 demonstra a relação direta entre o percentual de desfosforação e a partição de P, $(P_2O_5)/P$, logo, o uso da Equação 7 é de total relevância para a proposta do modelo. Corroborando com esta afirmação, o gráfico de efeitos principais para a partição de P, Figura 14, construído a partir de resultados reais de 2500 corridas, demonstra que o aumento do %CaO, %FeO implica fortemente na eficiência da desfosforação, em contrapartida, o aumento da temperatura dificulta o processo e o %MgO auxilia de forma mais discreta.

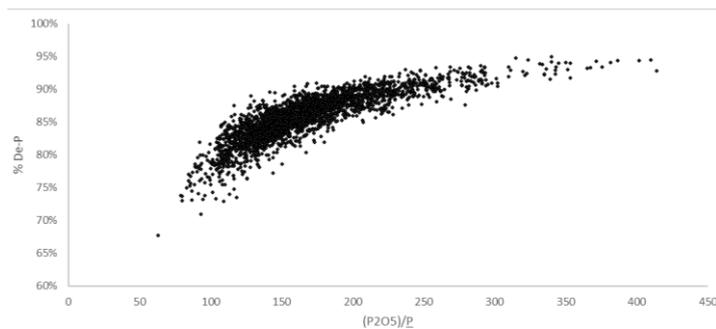


Figura 13- Comparativo do percentual de desfosforação do aço e a partição de P.

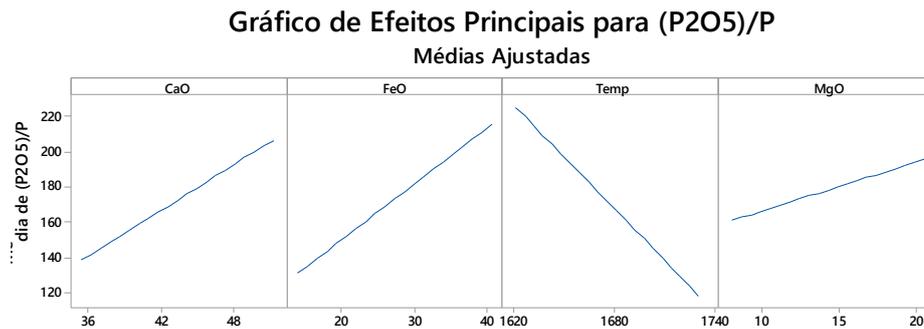


Figura 14- Gráfico de efeitos principais para a partição de P.

Em relação ao objetivo principal do modelo, a Figura 15 demonstra que, em média, após a implantação do modelo houve redução de 86% do P do banho, contra 85% antes. Contudo, as variáveis de processo após a implantação foram tanto quanto ou mais desafiadoras: aumento de aproximadamente 10% do P gusa (Figura 16), redução de 2,6% do %FeO da escória (Figura 17) e manutenção da temperatura de final de sopro (Figura 18). Em média, o P objetivado foi de 0,0167% e o P final de sopro de 0,0145%.

Histograma Comparativo %De-P Antes e Depois da implantação do modelo Normal

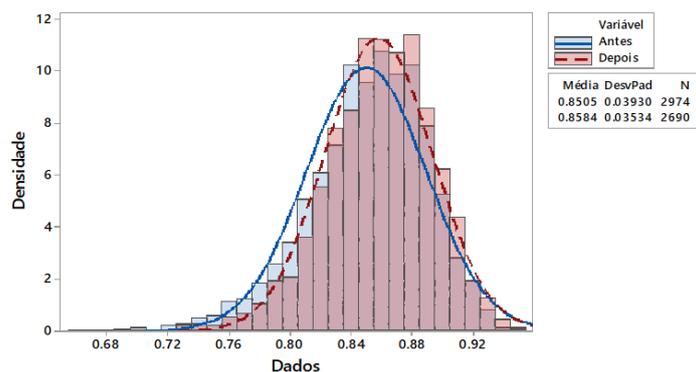


Figura 15- Histograma comparativo do %De-P antes e depois da implantação do modelo.

Boxplot de P gusa - antes; P gusa - depois

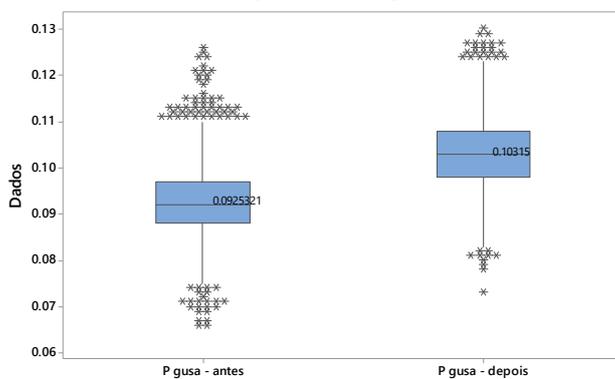


Figura 16- Boxplot do teor de P gusa antes e depois da implantação do modelo.

Histograma Comparativo %FeO Antes e Depois da implantação do modelo Normal

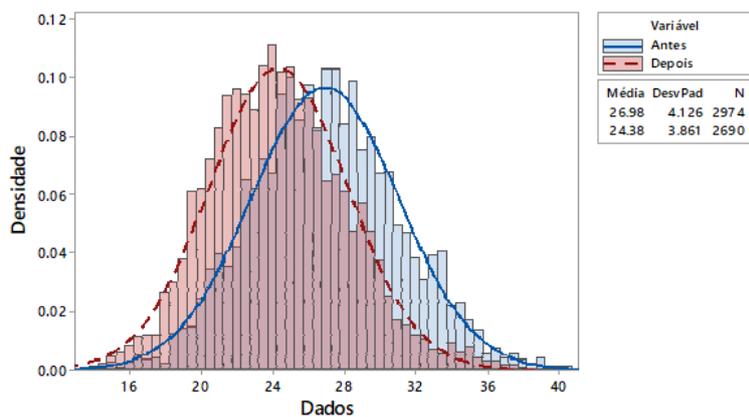


Figura 17- %FeO da escória antes e depois da implantação do modelo.

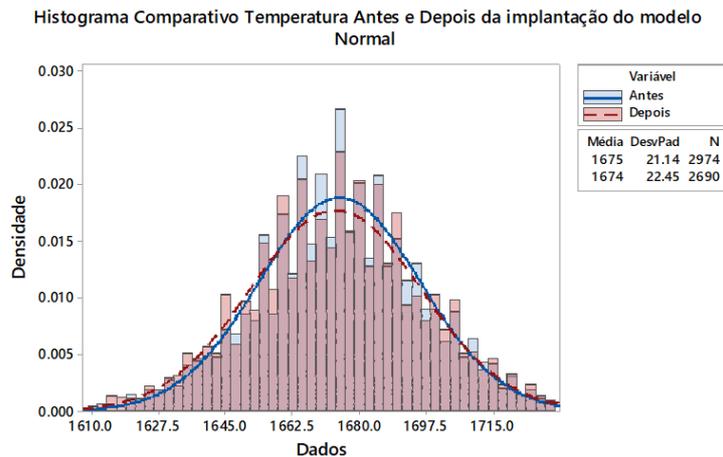


Figura 18- Temperatura de final de sopro antes e depois da implantação do modelo.

3 CONCLUSÃO

Diante do desafio atual de se adequar a realidade de alto teor de P gusa na contramão da demanda do mercado por aços com baixo teor de P, ferramentas como o modelo proposto são fundamentais.

Os resultados coletados após a implantação do modelo foram totalmente coerentes com o objetivo proposto: uma escória adequada a desfosforação e minimamente agressiva ao revestimento refratário. Com o cenário dinâmico do conversor, as variáveis de feedback foram extremamente importantes para o melhor controle do processo.

Agradecimentos

À Companhia Siderúrgica Nacional.

REFERÊNCIAS

- 1 Pretorius,E.B.;Carlisle,R.C.Foamy slag fundamental and their practical application to electric furnace steelmaking. Iron and steelmaker,ISS,26(10),p.79-88,1999
- 2 M. Matshushima, S. Yadoomaru, K. Mori and Y.Kawai: Tans. Iron Steel Inst. Jpn., 17(1977),422
- 3 Slag Atlas - Verein Deutscher Eisenhüttenleute, prepared by the Committee for Fundamental Metallurgy. 1981
- 4 Pretorius, E.B.; Introduction to Slag Fundamentals. Process Technology Group – LWB Refractories.
- 5 Tribe,T.S.;Kingston,P.W.;Caley,W.F.Rheology and constitution of the CaO-SiO₂-MgO-CaF₂ system. Canadian Metallurgical Quarterly, v.36,n.2,p.95-101,1997
- 6 Maclean,J.R. et al. Potential role of feldspar/feldspathoid minerals in secondary steelmaking.Ironmaking Steelmaking, v.26,n. 5, p. 406-411, 1997
- 7 José Milton Gabriel Lopez,Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e Sodalita Nefelínica nas propriedades da escória do refino primários de aços.Escola de Engenharia Lorena, USP. Lorena - 2014
- 8 Chrisóstomo, W. B. ; Pereira, C. L. ; Costa e Silva, A. . Avaliação da solubilidade de MgO em escórias de aciaria através de diferentes métodos de cálculo. In: XXX Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação de Aços, Belo Horizonte, MG, 1999, Belo Horizonte, MG. São Paulo: ABM, 1999

- 9 Alcântara,Z.J.Previsão de temperature de vazamento do conversor LD-KGC por meio de modelo de controle semidinâmico. Universidade Federal Fluminense,UFF.Volta Redonda-2011
- 10 Relatório interno: Steelmaking. Keihin Works.NKK Corporation. OCT 1990