

AValiação da Solubilidade de MgO em Escórias de Aciaria Através de Diferentes Métodos de Cálculo¹

Wemberson B. Chrisóstomo²

César Luiz Pereira³

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva⁴

Resumo

O conhecimento da solubilidade do MgO em escórias de aciaria é um fator importante para o controle da vida dos revestimentos refratários. Uma vez que as escórias de aciaria são sistemas complexos, a previsão desta solubilidade, com vistas ao projeto da melhor escória sob o ponto de vista de agressividade aos refratários, nem sempre é fácil.

Diferentes métodos tem sido propostos para a avaliação da solubilidade do MgO em escórias de aciaria, desde fórmulas empíricas, baseadas na composição química ou na basicidade ótica das escórias até o emprego de modelos termodinâmicos conjugados à termodinâmica computacional.

No presente trabalho os resultados obtidos através de fórmulas empíricas apresentadas na literatura são comparadas com resultados calculados através do emprego de um modelo de termodinâmica computacional, tanto sob o aspecto de previsão da solubilidade do MgO como da temperatura liquidus de escórias de aciaria, empregando uma grande quantidade de dados de escórias de conversor de sopro combinado.

Tomando os valores calculados através de modelo de termodinâmica computacional como referência, os limites de aplicação das fórmulas empíricas disponíveis na literatura são discutidos e o ajuste de uma relação empírica específica para os dados disponíveis é demonstrado. As aplicações possíveis destas técnicas de cálculo são ainda avaliadas.

Palavras chaves: refratários, MgO, escória, termodinâmica

¹ Contribuição técnica a ser apresentada, no XXX Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, Maio de 1999, Belo Horizonte, MG.

² Aluno de graduação da EEIMVR, UFF, Av. dos Trabalhadores 420, 27260-740 Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ Membro da ABM, Engenheiro da Gerência de Metalurgia do Aço, CSN, Volta Redonda, RJ, Brasil

⁴ Membro da ABM, Ph.D., Professor da EEIMVR, UFF, Av. dos Trabalhadores 420, 27260-740 Volta Redonda, RJ, Brasil. andre@metal.eeimvr.uff.br

1. Introdução

Um dos fatores que influenciam o custo do aço produzido em conversor a oxigênio é o consumo de refratários nos conversores. Vários fatores operacionais influenciam o desgaste dos refratários do conversor. Um dos mecanismos importantes de desgaste decorre da interação dos refratários com a escória empregada, sendo que as características da escória empregada tem grande importância nestes fenômenos. Dentre os mecanismos de interação considerados, a dissolução dos refratários na escória é considerada um dos mais importantes.

Uma maneira eficiente para controlar a dissolução dos refratários na escória consiste em controlar a composição química da escória [1] [2]. Como os refratários mais empregados são magnesianos, uma escória saturada em MgO, a princípio, não dissolverá o MgO dos refratários [3]. Assim, é importante conhecer as condições que permitem obter escórias saturadas em MgO às temperaturas de operação. Por outro lado, o excesso de MgO na escória, além de aumentar o custo do processo associado a adições, compromete a capacidade de dessulfuração, diminui a quantidade de escória líquida e pode influenciar desfavoravelmente a desfosforação [4].

O objetivo deste trabalho é avaliar, comparativamente, critérios para estimar a agressividade da escória do conversor, assim como técnicas de cálculo aplicáveis para quantificar tais critérios.

2. Caracterização da agressividade

A escória do conversor possui várias características importantes na definição de sua interação com os refratários tais como: velocidade de dissolução dos óxidos (que influencia o comportamento do refino), viscosidade e solubilidade dos componentes dos refratários e solubilidade dos óxidos que constituem os refratários. Neste trabalho, os indicadores da solubilidade do MgO, adotados foram o teor de MgO necessário a atingir a saturação da escória na temperatura de fim de sopro e a temperatura “liquidus” da escória.

Assim foram buscados critérios para o cálculo, em função da composição da escória, da temperatura de fusão completa da escória (temperatura “liquidus”), do teor mínimo de MgO requerido para sua saturação e da fração de MgO sólido presente a temperatura de fim de sopro no conversor, quando a escória se encontrava saturada em MgO.

Considerando, por exemplo, o diagrama MgO-SiO₂ apresentado na Figura 1, verifica-se que, conhecidas a temperatura e a composição da escória (teor de MgO, no caso) pode-se identificar a ocorrência ou não de saturação em MgO. Para determinar o nível de saturação calcula-se a diferença da composição ou da temperatura entre as condições da escória e a linha liquidus. Este procedimento, exemplificado em um sistema binário, é perfeitamente aplicável a sistemas de mais alta ordem.

Assim, o problema consiste em conhecer a curva “liquidus” para as escórias de aciaria. No presente trabalho, aplicou-se fórmulas empíricas e cálculos através de modelos de termodinâmica computacional.

3. Técnicas Empregadas

3.1 Correlações estatísticas

As fórmulas empíricas empregadas foram as fórmulas propostas por Schürmann [5] e por Bergman [6] [7]. Os dois autores empregaram técnicas de regressão multivariada para estabelecer fórmulas que descrevam a solubilidade do MgO. Schürmann emprega como variáveis independentes a composição química da escória. Para permitir o cálculo de modo relativamente simples, as composições são reduzidas através de regras empíricas até um sistema quase-ternário CaO-SiO₂-FeO.

Para tal, a seguinte metodologia é adotada: Inicialmente, a concentração dos óxidos de ferro é somada e representada como FeO_n . A seguir, o MnO é considerado como diluente, isto é, a composição da escória é convertida de modo a manter a proporção relativa dos demais óxidos e eliminar o MnO . Os óxidos P_2O_5 e Al_2O_3 são então convertidos em “sílica equivalente”, através de fatores de 0,63 e 0,79, respectivamente. Com a composição da escória reduzida ao sistema quasi-quaternário $MgO-FeO_n-CaO-SiO_2$, o MgO é considerado, também, como diluente, e a composição passa a ser expressa no sistema quase-ternário $CaO-SiO_2-FeO_n$. Schürmann obteve então coeficientes de regressão que permitem calcular o teor de MgO de saturação de escórias de aciaria em função da composição da escória reduzida a este sistema e da temperatura. Os coeficientes foram ajustados empregando dados de diagramas de equilíbrio de fases determinados por outros autores. A forma final da equação de Schürmann é dada abaixo:

$$\%MgO_{sat} = a + b\%SiO_2 + c(\%SiO_2)^2$$

Os coeficientes a e b dependem dos teores de FeO_n na escória:

$$a = a_0 + a_1\%FeO_n + a_2(\%FeO_n)^2$$

$$b = b_0 + b_1\%FeO_n$$

Os coeficientes determinados estatisticamente por Schürmann são:

$$a_0=7,989$$

$$b_0=-0,4374$$

$$c=0,01354$$

$$a_1=-0,1547$$

$$b_1=0,01034$$

$$a_2=0,001232$$

Considerando que a solubilidade do MgO seja um fenômeno termicamente ativado, Schürmann propôs a seguinte descrição para o efeito da temperatura:

$$\%MgO_{sat}(T) = k_T \%MgO_{sat}(1600^\circ C)$$

$$\text{onde } k_T = \exp(5,5478 - 1391/T(K))$$

Bergman procura correlacionar o comportamento do MgO com a basicidade ótica [8]. Duas fórmulas são propostas. A primeira, utiliza como variáveis independentes para a determinação da solubilidade do MgO a basicidade ótica e o nível de oxidação do banho de aço líquido.

A segunda, de caráter menos direto, emprega as mesmas variáveis independentes, mas envolve um cálculo intermediário da capacidade de fosfato da escória, obtida também por correlação com a basicidade ótica além do nível de oxidação do banho. Bergman propôs que o fósforo total na escória é composto de fósforo na condição de monômero – PO_4^{3-} e dímero – $P_2O_7^{4-}$ e que a capacidade de fosfato da escória é a soma da capacidade de monômero e de dímero. Assim, foi proposto que a solubilidade do ion Mg^{+2} poderia ser expressa como:

$$\log C_{Mg^{2+}} = a \log C_{P_M} + b$$

onde os coeficientes a e b são ajustados por regressão estatística e a capacidade de monômero C_{P_M} depende da temperatura e da basicidade ótica através de parâmetros ajustados estatisticamente. O teor de MgO de saturação depende do nível de oxidação do aço e da capacidade de Mg^{+2} através da relação

$$(\% \text{MgO})_{sat} = 1,397 C_{\text{Mg}^{2+}} \frac{(1 - 4,354k)}{[\%C]}$$

Onde k é o produto de solubilidade do CO na temperatura em questão. No presente trabalho empregou-se o valor médio deste produto observado no fim de sopro das corridas produzidas em conversor de sopro misto.

3.2 Termodinâmica Computacional

O cálculo através de modelos de termodinâmica computacional consiste em empregar uma descrição matemática das propriedades termodinâmicas das fases (escória e sólidos) e realizar o cálculo do equilíbrio, através da minimização da energia livre de Gibbs do sistema.

Para tal, em geral, é preciso formular um modelo físico-químico para a escória, de modo a prever a dependência das propriedades termodinâmicas com a composição química. No presente trabalho foi empregado o modelo de células do IRSID [9]. Neste modelo, originalmente proposto por Kapoor e Froberg [10], assume-se que são formadas “células” em que um ânion é compartilhado por dois cátions. Assim, enquanto a sílica, por exemplo, é representada por Si-O-Si e a CaO por Ca-O-Ca, este modelo permite a descrição de interações mais complexas na escória, considerando não só que “células mistas” podem ocorrer (tais como, por exemplo, Si-O-Ca) mas que ocorrem interações entre estas células. Em diversos casos este modelo têm sido empregado com sucesso na descrição de escórias de aciaria [11] [12], e é o modelo empregado no presente trabalho.

Uma vez definido o modelo de solução, e obtida a descrição da energia livre das diversas fases que podem estar presentes no sistema como função da composição e temperatura, no mínimo, é necessário encontrar a combinação de fases e composições que, para um dado conjunto de condições do sistema, resultem em um mínimo da energia livre de Gibbs total do sistema. Esta é, para um sistema a pressão e temperatura constante, a condição que representa equilíbrio termodinâmico. No presente trabalho foi empregado o programa Thermocalc [13] para os cálculos de equilíbrio.

A entrada de dados foi automatizada pela utilização da interface TQ [14], que possibilitam a leitura direta de um banco de dados gerado a partir do sistema de controle de processo da aciaria.

4. Resultados Experimentais

Os diferentes modelos foram aplicados a cerca de 200 corridas de um conversor de sopro combinado (LD-KGC), tendo sido empregados dados de análise da escória final, análise do aço no vazamento e temperatura de fim de sopro. Na primeira etapa, foi feita uma avaliação dos modelos empregados, comparando os indicadores calculados pelos diferentes modelos. Na segunda etapa, verificou-se as previsões dos modelos selecionados quanto a o estado da escória final do conversor. Por fim, buscou-se o desenvolvimento de um modelo de caráter preditivo a ser empregado na rotina da aciaria.

4.1 Comparação e ajuste dos modelos

A Figura 3 apresenta os valores de temperatura de saturação em MgO calculados por duas técnicas selecionadas, para as cerca de 200 corridas escolhidas. Os valores da temperatura de saturação em MgO calculados pelo programa Thermocalc empregando o modelo do IRSID apresentam uma boa correlação com os valores calculados pela fórmula de Schürmann. A correlação entre o teor de MgO de saturação calculado pelos dois métodos, entretanto, não é suficientemente boa.

Bergman empregou, no ajuste estatístico dos coeficientes de suas fórmulas, corridas em faixas de composição algo diferentes das utilizadas neste trabalho. Por este motivo a aplicação direta de suas fórmulas não apresentou bons resultados. Assim, os valores experimentais de partição de fósforo foram empregados para buscar um melhor ajuste com os

demais modelos. A Figura 4 apresenta o ajuste obtido para a partição de fósforo. Este ajuste é inferior ao que se obtém, para esta variável, empregando relações da forma da equação de Healy. [15] [16]. Os resultados das fórmulas de previsão de solubilidade de MgO de Bergman apresentaram correlação baixa com aqueles calculados através da fórmula de Schürmann e do programa Thermocalc. Isto não é inesperado, em vista de outros trabalhos [17] [8] em que a basicidade ótica foi empregada como variável da correlação. Nestes trabalhos foi necessário ajustar a basicidade ótica dos óxidos de ferro em função da variável a ser prevista.

Em vista da boa correlação entre o modelo de Schürmann e os resultados calculados pelo programa Thermocalc usando o modelo do IRSID, optou-se por não tentar melhorar o ajuste da equação de Bergman através do aumento do número de coeficientes ajustáveis, e sim tentar desenvolver uma correlação específica para as condições reinantes no conversor em questão.

A Figura 5 apresenta o resultado de uma regressão multivariada entre os valores previstos pelo programa Thermocalc usando o modelo do IRSID, adotado como referência neste trabalho, e a composição da escória e a temperatura de fim de sopro. É evidente que, para a faixa de composições de escórias e temperaturas empregadas no conversor em questão, é possível prever com precisão a temperatura de saturação em MgO da escória assumindo-se o valor calculado pelo modelo do IRSID e programa Thermocalc como referência.

4.2 Avaliação de Resultados Experimentais

A Figura 6 apresenta os teores de MgO na fase líquida calculados para cada escória, em função de sua composição e temperatura de fim de sopro, em relação ao teor total de MgO na escória. Quando os dois valores são iguais, todo o MgO está na fase líquida, e a escória não está saturada em MgO. Quando o teor de MgO da escória é maior que o da fase líquida, a escória está saturada em MgO. Quando o oposto ocorre, há saturação em outra fase, como por exemplo silicatos de cálcio. Observa-se, na amostra de corridas selecionadas para este estudo, que uma parte significativa das escórias não se encontra saturada em MgO na temperatura de fim de sopro.

A Figura 7 apresenta a comparação da temperatura de saturação em MgO calculada através do programa Thermocalc e a temperatura de fim de sopro das corridas analisadas. É evidente que existe uma parcela significativa de escórias que não se encontram saturadas em MgO na temperatura de fim de sopro.

Como a correlação estatística estabelecida, apresenta valores suficientemente próximos aos previstos pelo modelo do IRSID e pelo programa Thermocalc, ela passou a ser adotada para fins de controle de processo, em vista da rapidez e simplicidade de cálculo, enquanto se analisa a conveniência ou não de integrar o programa Thermocalc ou parte de suas rotinas para este fim.

Assim, com base nos dados das análises de escória e temperatura de fim de sopro das corridas anteriores e das previsões do modelo estático, correções na adição de fundentes, principalmente cal dolomítica podem ser feitas para garantir a saturação da escória em MgO, com custo mínimo de fundentes, e sem sacrificar a desfosforação. Os efeitos desta prática sobre a saturação em MgO das escórias e, principalmente sobre o desempenho dos revestimentos dos conversores está sendo acompanhado e será relatado posteriormente. O emprego conjunto deste modelo com uma fórmula tipo Healy ajustada a prática deste conversor está sendo incorporado em um modelo de otimização de custos de fundentes, presentemente em implantação.

5. Conclusões

É possível avaliar a condição de saturação da escória do conversor através de programas de cálculos termodinâmicos “on-line” ou “off-line”.

Dentre as fórmulas e modelos empíricas disponíveis na literatura para a descrição da saturação em MgO de escórias de aciaria, observou-se boa correlação entre a temperatura líquida prevista pelo modelo de Schürmann e a calculada através de termodinâmica computacional (programa Thermocalc).

As fórmulas que empregam basicidade ótica como principal variável tiveram mal desempenho comparado com os resultados da termodinâmica computacional e com a fórmula de Schürmann, mesmo quando os parâmetros das fórmulas foram reajustados. Isto indica que a formulação do modelo de Bergman e os valores de basicidade ótica para os diversos óxidos por ele recomendados podem não se adequados para a faixa de composição das escórias deste estudo.

Uma correlação estatística entre composição da escória, temperatura de fim de sopro e indicadores de saturação calculados através de termodinâmica computacional empregando o modelo do IRSID apresentou excelente ajuste para a faixa de composições e temperaturas aplicáveis ao conversor estudado.

Esta fórmula empírica foi implementada na sistemática de controle da aciaria para correção das adições de fundentes visando garantir a saturação da escória em MgO, sem sacrifício da desfosforação. Presentemente o impacto desta implementação sobre a saturação em MgO das escórias, desempenho dos refratários dos conversores, custo de fundentes e desfosforação estão sendo avaliados. Estes resultados serão apresentados futuramente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da CSN- Companhia Siderúrgica Nacional na realização deste trabalho. ACS e WBC agradecem o apoio do CNPq- Conselho Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico.

Bibliografia

- 1.D. Ameling, J. Sittard, and W. Resch, *Revue de Metallurgie- CIT*,**4** (1978) p. 655-663.
- 2.J.H. Chesters, *Refractories for iron- and steelmaking*. 1974, London: The Metals Society.
- 3.E. Schürmann and I. Kolm, *Steel Research*,**57** (1986) p. 51-57.
- 4.F. Oeters, *Metallurgy of Steelmaking*. 1989, Duesseldorf: Verlag Stahleisen. 512.
- 5.E. Schürmann and I. Kolm, *Steel Research*,**57** (1986) p. 7-12.
- 6.A. Bergman and A. Gustafsson, *Steel Research*,**59** (1988) p. 281-288.
- 7.A. Bergman, *Steel Research*,**60** (1989) p. 191-195.
- 8.C.L. Carey, R.J. Serge, K. Gregory, and H. Qinglin., in *3rd International Conference on Metallurgical Slags and Fluxes*. 1988. Glasgow: The Institute of Metals.
- 9.H. Gaye and J. Welfringer, in *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. 1984. Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME.
- 10.M.L. Kapoor and M.G. Froberg, in *Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Proceedings of a Conference*. 1971. University of Sheffield: ISI London.
- 11.L. Oertel and A. Costa e Silva, in *CALPHAD XXVII -Calculation of Phase Diagram and Its Applications, 1998, Beijing, China*. 1998. Beijing, China.
- 12.L.C. Oertel and A.Costa e Silva, in *2 Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, ABM, Sao Paulo*. 1997: ABM, São Paulo, SP.
- 13.B. Sundman, B. Jansson, and J.O. Andersson, *CALPHAD*,**9** (1985) p. 153-190.
- 14.G. Eriksson, H. Sippola, and B. Sundman, *Thermodynamic Calculation Interface (TQ)- Computer assisted process simulation*, . 1996, KTH: Stockholm, Sweden.
- 15.G.W. Healy, *Journal of the Iron and Steel Institute*,(1970) p. 664-668.
- 16.H. Suito and R. Inoue, *Transactions ISIJ*,**24** (1982) p. 40-46.
- 17.Q.L. He, R.J. Serje, and C.L. Carey, *Iron and Steelmaker*,(1991) p. 51-53.

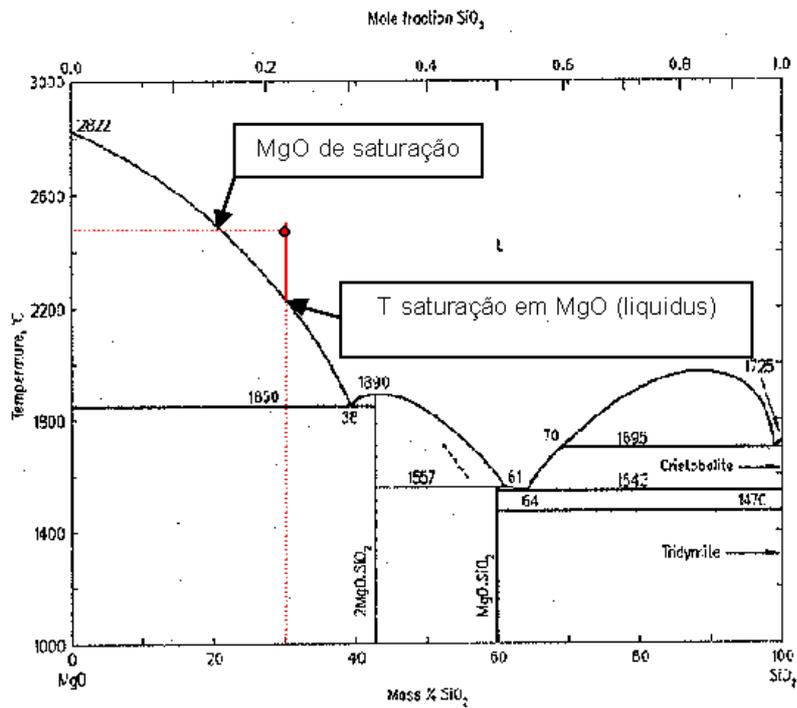


Figura 1: Exemplo de escória não saturada em MgO. A distância até a linha liquidus indica quanto falta para a escória estar saturada em MgO

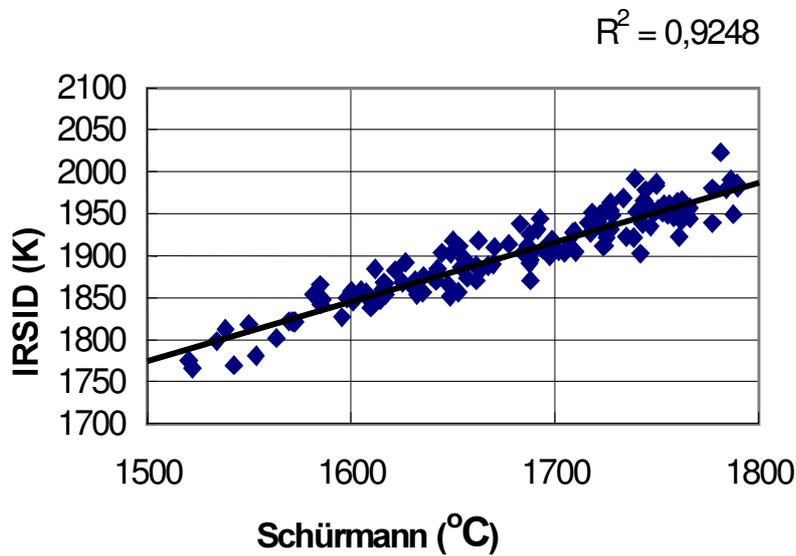


Figura 2. Comparação da temperatura de saturação em MgO para escórias de fim de sopro calculadas através da fórmula de Schürmann e do modelo do IRSID. Ver texto para discussão.

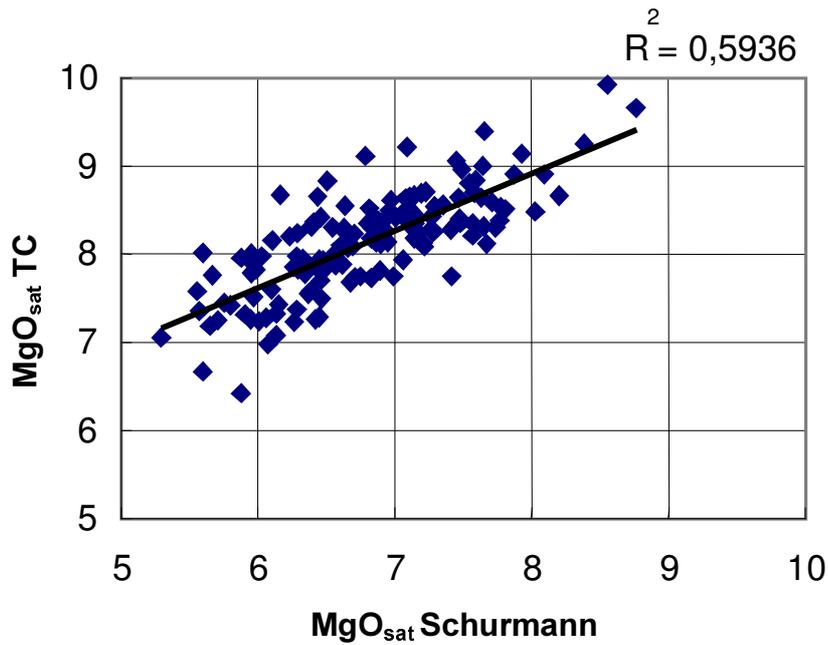


Figura 3. Comparação do teor de MgO de saturação para escórias de fim de sopro calculadas através da fórmula de Schürmann e do modelo do IRSID. Ver texto para discussão.

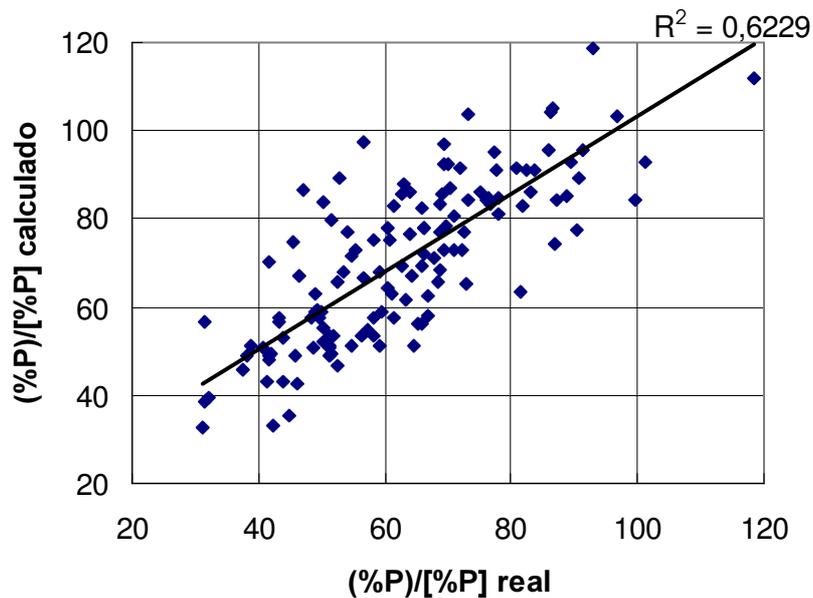


Figura 4. Comparação entre o coeficiente de partição do fósforo calculado pela fórmula de Bergman e medido. Vide texto para discussão.

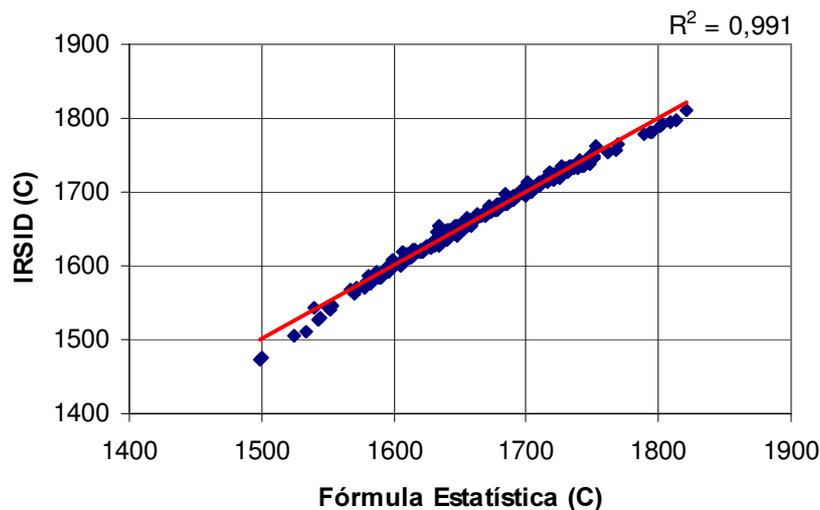


Figura 5. Comparação entre a temperatura de saturação em MgO calculada através do modelo IRSID e programa Thermocalc com a correlação estatística estabelecida neste trabalho. Ver texto para discussão.

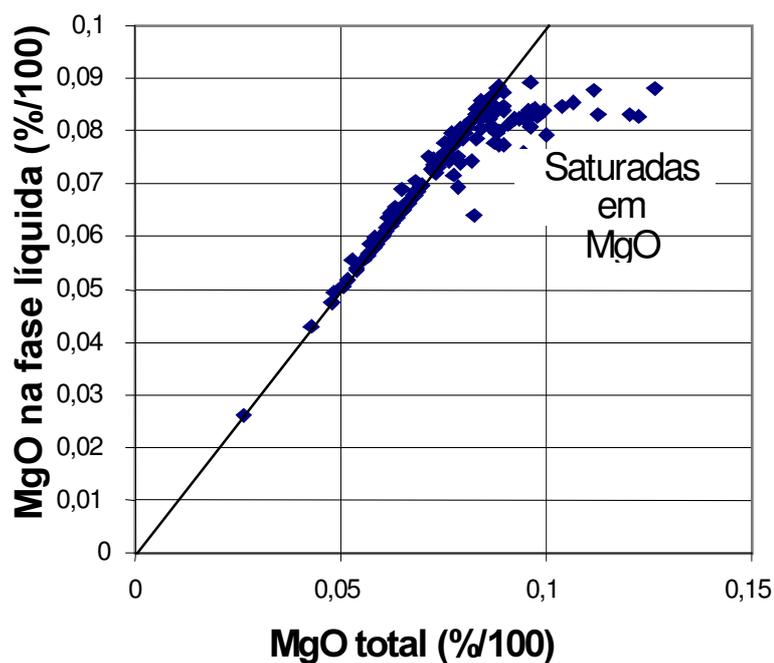


Figura 6. Teor de MgO na fase líquida em função do teor de MgO total da escória calculado através do modelo IRSID e programa. Escórias abaixo da linha 1:1 estão saturadas em MgO. Ver texto para discussão.

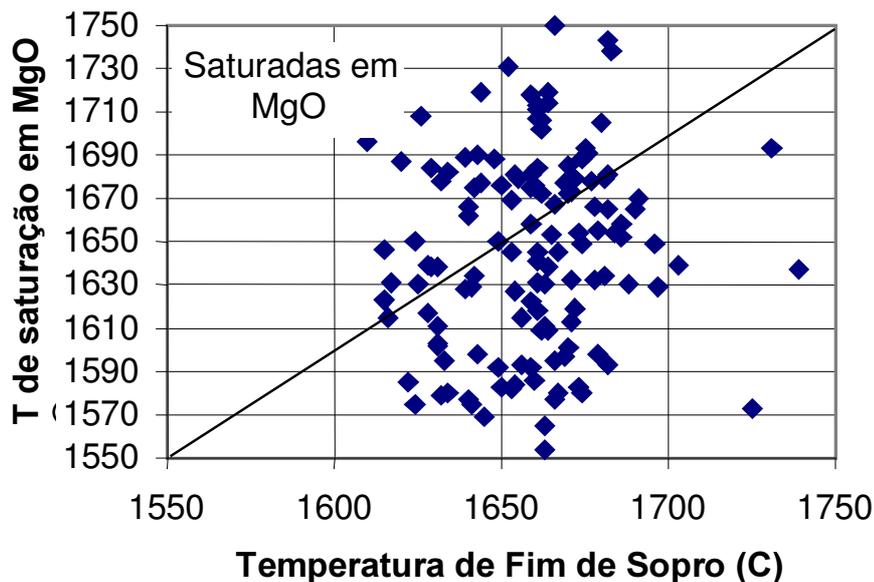


Figura 7. Comparação entre a temperatura de saturação em MgO calculada através do modelo IRSID e temperatura de fim de sopro. Escórias acima da linha 1:1 estão saturadas em MgO. Ver texto para discussão.

ABSTRACT

The MgO solubility in steelmaking slags is an important variable in the control of refractory lining life. As steelmaking slags are complex systems, the prediction of this solubility with the objective of improved slag composition is a complex task.

Several methods for the prediction of MgO solubility in steelmaking slags have been proposed, ranging from empirical equations based on chemical composition or optical basicity to the use of thermodynamic models in computational thermodynamics softwares.

In this work the results of empirical equations given in the literature are compared with those obtained through the use of computational thermodynamics when applied to the estimation of MgO solubility in slags of more than 200 industrial heats. MgO solubility is used to estimate slag aggressiveness to the refractories expressed either as superheat above liquidus temperature or difference between actual and soluble MgO for a given composition.

Taking the values calculated using computational thermodynamics as a reference, the limitations of application of empirical equations given in the literature are discussed and the results obtained with an equation adjusted for the present conditions are presented. The potential applications of these techniques are presented and discussed.

Keywords: refractories, MgO, slag, thermodynamics