

COMPORTAMENTO DO MANGANÊS EM CONVERTEDOR A OXIGÊNIO ¹

*Celso Dias Barão²
Carlos Antônio da Silva³
João Chiabi Duarte⁴*

Resumo

As exigências do aço produzido e a necessidade de tornar as Aciarias mais produtivas e competitivas, têm levado a um automatismo da operação, impondo a necessidade de estudos sistemáticos do comportamento dos elementos químicos durante o processo. Entre os elementos químicos que interferem na operação de sopro em convertedor, o manganês é o que tem recebido menor atenção, sendo muitas vezes considerado apenas coadjuvante neste processo. Entretanto o manganês toma parte ativa no processo inicial de formação da escória com reflexos na evolução posterior da composição da mesma, no ataque aos refratários e na dissolução da cal. Além disso, o seu teor no fim de sopro é fator de custo, pois é determinante da adição de ligas de manganês durante o vazamento, que é o ferro liga mais utilizado na fabricação de aço. O trabalho propõe avaliar estudos e experiências realizadas, em relação ao comportamento do manganês no sopro de oxigênio em convertedores e mostrar a situação da Aciaria da Companhia Siderúrgica de Tubarão – CST, com os resultados operacionais do manganês.

Palavras-chave: Convertedor; Manganês.

MANGANESE BEHAVIOUR IN BOF

Abstract

The increasing customer demands of steel quality and requirement of a constant improvement of productivity and competitive steelmaking plant provide the automation operation, due to require the systematic studies of chemistry elements behavior during blowing process. Manganese is the chemical element to which steelmakers have less attention and it is often considered only a spare element. However the manganese has a great influence in the slag formation at the beginning of the process with ascendance in the evolution of slag chemistry composition, refractory erosion and lime dissolution. Additionally the end blow manganese defines the manganese alloy addition to the ladle. The paper evaluates studies and experiences of the manganese behavior in BOF process and describes the CST operation conditions with manganese results in converter operation.

Key words: BOF; Converter; Manganese

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

² Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista da Divisão Técnica da Aciaria da CST.

³ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Prof. Dr. da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.

⁴ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, MSc., Gerente Geral da Aciaria da CST.

1 INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento dos principais elementos químicos que compõem a carga metálica em convertedor, tem sido realizado de forma exaustiva e os que interferem na operação de sopro podem se limitar àqueles presentes no gusa líquido: carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre. Destes, o manganês é o que tem recebido menor atenção, sendo muitas vezes considerado apenas coadjuvante neste processo.

O manganês está presente em todos os tipos de aço, seja sob a forma de liga ou constituinte residual e é, indubitavelmente, o mais prevalente agente de liga no aço, após o carbono. Devido as suas características próximas à do ferro, na antiguidade era confundido com ele.

Manganês tem sido a chave no desenvolvimento de vários processos de aciaria e a sua continua importância é indicada pelo fato de que aproximadamente 90% de todo o manganês consumido vai para o aço sob a forma de elemento de liga. Isto se deve a combinação de relativo baixo preço com os excelentes benefícios técnicos.

2 MANGANÊS NO GUSA

O teor de manganês do gusa é visado para atender a Aciaria e, normalmente, a garantia deste valor era conseguida pelo uso de minério de manganês na sinterização. Porém, o progresso no controle da operação do convertedor, com melhor regularidade e o desenvolvimento de refino com baixo volume de escória, tem permitido a sua eliminação na carga dos Altos Fornos. Na Figura 1 são apresentadas as reduções no manganês do gusa em três grandes siderúrgicas.

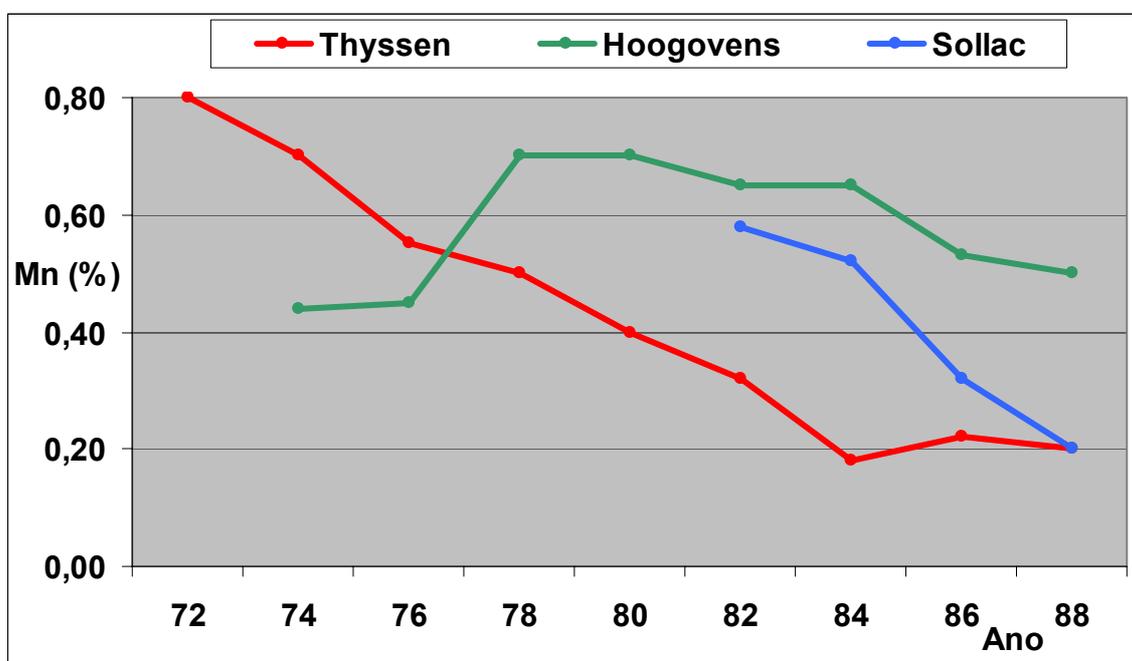


Figura 1. Manganês do gusa^(1,2,3)

O caso que pode ser considerado característico é o da Hoogovens, que em 1977 elevou o manganês no gusa de 0,45% para 0,70% com o objetivo de aumento da vida do revestimento refratário do convertedor, pela eliminação da fluorita. Com as instalações do lingotamento contínuo, sopro combinado nos convertedores e

desgaseificador a vácuo, houve aumento na temperatura de vazamento, com necessidade de elevação da taxa de gusa líquido e, conseqüentemente, aumento no carregamento de manganês no convetedor. Como o aumento da temperatura incrementa o rendimento do manganês e aço baixo e ultra baixo carbono, com baixo manganês, passou a ser um importante segmento da produção, o manganês do gusa foi reduzido para 0,50%.

A contribuição relativa de cada constituinte do carregamento e da descarga de um Alto Forno, considerando o balanço dos principais elementos químicos, a menos do carbono, pode ser observada na Tabela 1, com destaque para o manganês, que é fortemente influenciado pelo sinter.

Tabela 1. Balanço de materiais no Alto Forno (Sollac Fos sur Mer)⁽¹⁾

Materiais		Contribuição Relativa			
		Mn	P	Si	S
Entrada	Coque	1	26	20	80
	Sinter	95	62	71	-
	Pelota	2	1	4	20
	Minério	2	11	5	-
Saída	Gusa	79	85	4	8
	Escória	21	15	94	90
	Poeira	-	-	2	2

Este balanço de materiais é apenas referência, pois a composição das cargas dos Altos Fornos são as mais variáveis possíveis, dependendo de cada Usina. Na Companhia Siderúrgica de Tubarão - CST é conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Composição da carga de Alto Forno (CST)

Materiais	Carga (%)	Composição Química (%)			
		Mn	FeT	CaO	SiO ₂
Sinter	71,0	0,46	58,2	8,9	4,9
Pelota	16,5	0,11	65,7	2,7	2,4
Minério	12,5	0,23	64,9	0,02	2,9

O manganês do sinter, que é o principal contribuinte, é originário do uso de minério de ferro com alto manganês. No início de operação do Alto Forno 3, será incrementada à participação de pelotas e, para manter o teor de manganês no gusa, será aumentada a participação deste minério na composição da mistura para a sinterização.

Em comparação com o silício, o controle do manganês no gusa é muito fácil, já que é governado, na maior parte, pela reação metal escória e alta incorporação de manganês no gusa requer elevadas temperatura e basicidade, com baixo potencial de oxigênio.⁽¹⁾

Na Tabela 3 pode-se observar que a maioria das Aciarias brasileiras apresentam teores de manganês e silício do gusa mais elevados que os praticados pela maioria das Usinas européias e japonesas.

Tabela 3. Dados de Aciarias no Brasil (2005)

	Gusa líquido		Aço fim de sopro			Escória fim de sopro		
	Si	Mn	C	Mn	T	Bas.	FeT	MnO
CST	0,27	0,45	0,051	0,013	1671	4,3	19,3	5,5
A	0,32	0,56	0,042	0,16	1681	3,6	20,1	6,4
B	0,45	0,51	0,051	0,10	1659	4,4	22,5	5,0
C	0,36	0,60	0,047	0,14	1670	3,6	19,9	5,6
D	0,49	0,52	-	-	-	2,4	26,5	5,7
E	0,63	0,45	0,040	0,17	1667	2,9	21,0	6,2
F	0,40	0,64	0,050	0,15	-	3,9	22,7	6,2

3 MANGANÊS NO SOPRO DE OXIGÊNIO

A tecnologia de fabricação de aço tem suportado um grande desenvolvimento nas duas últimas décadas, especialmente com a introdução do sopro combinado, que permitiu a redução nos teores de carbono e fósforo no processo.

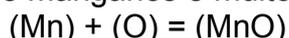
Como não poderia deixar de ser, todas essas inovações interferem também no comportamento do manganês, que é oxidado parcialmente e os seus teores são atribuídos apenas à consequência da forma como foi realizada a operação para atender as demandas de C, P, S e temperatura.

Até bem pouco tempo, as especificações com baixos teores de Mn, estavam na faixa de 0,20% a 0,30%, valores esses que dificilmente são superados no fim de sopro, em condições normais de operação. No entanto, com o advento do aço IF ("Interstitial Free"), algumas especificações estipulam teores de Mn abaixo de 0,20%, podendo mesmo restringir abaixo de 0,10%, o que exige controle específico do processo, com algumas práticas de resopro preventivo por alto teor de manganês.

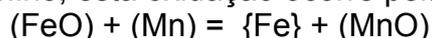
Manganês é um médio desoxidante e dessulfurante e o uso com essas propriedades na fabricação de aço, foi no século passado. Com o advento da dessulfuração do gusa líquido e desoxidação do aço na panela, este uso do manganês foi reduzido.

Agentes de manganês têm a tendência de oxidação ao ar, formando um filme superficial de MnO, que promove uma ação de molhamento no aço líquido o que aumenta a solubilização. Isto também melhora a fluidificação da escória no forno e por esta razão, minério de manganês pode ser usado em substituição a fluorita.

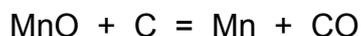
A oxidação do manganês é admitida diretamente pelo oxigênio soprado no início do sopro, quando a concentração de manganês é muito alta e a temperatura é baixa.



Durante a maior parte do refino, esta oxidação ocorre pela reação com o FeO.



A acentuada oxidação do manganês no início de sopro aumenta o MnO da escória e na segunda etapa, como a descarburização consome todo o oxigênio disponível, o contato do metal com a escória leva à ocorrência da reversão do manganês para o banho, através da reação:



No caso de sopro combinado, o processo de oxidação do manganês ocorre via reação gás / vapor entre o oxigênio e o vapor dos componentes. Em geral, o baixo teor de FeO na escória final, resulta em elevada recuperação de manganês e esta é também uma vantagem do processo de sopro pelo fundo.

3.1 Influência do Manganês do Gusa

O teor de manganês do gusa tem influência nítida na formação de escória no primeiro período de sopro, devido à sua oxidação simultânea com a do silício. Teores elevados tenderão a fluidificar em demasia a escória e aumentar sua reatividade, tornando a sua emulsificação mais descontrolada e aumentando a incidência de projeções fortes de escória. Por outro lado, teores baixos acarretam uma escória inicial viscosa, agravando o fenômeno de projeção de metal no início do sopro e aumentando a formação de cascão na boca do convertedor e incrustações na lança de oxigênio. Assim, o teor ideal de manganês do gusa deve ser um compromisso entre estes dois fenômenos, uma vez que ambos causam grandes transtornos operacionais e afetam o rendimento metálico.^(5,6,7)

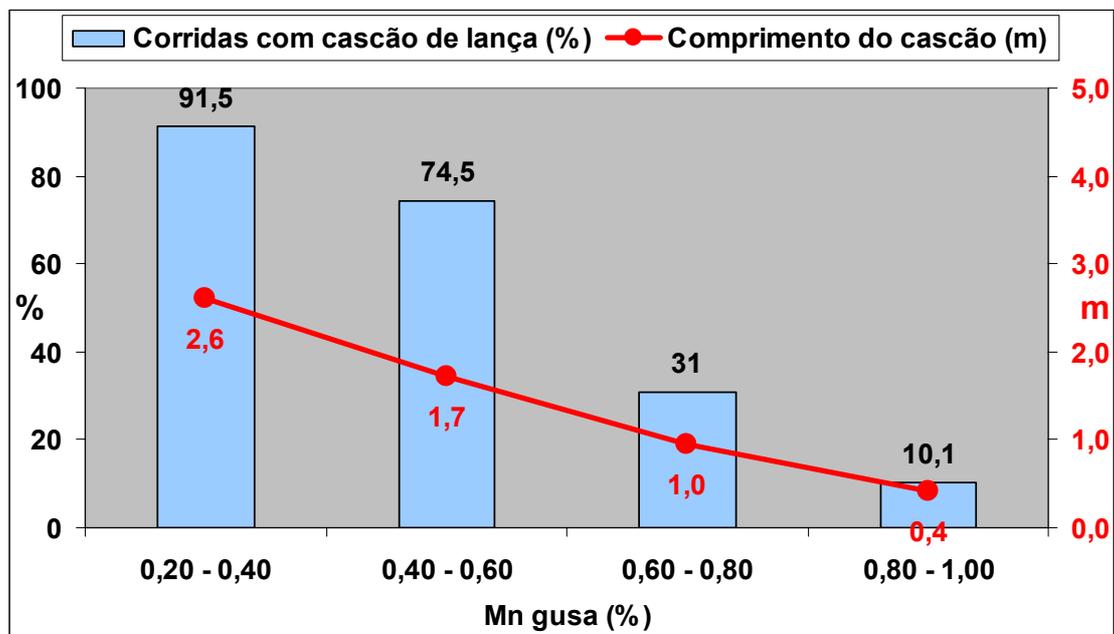


Figura 2. Influência do manganês do gusa na formação de cascão de lança⁽⁵⁾

Spaggiari⁽⁵⁾ concluiu, a partir de análise comparativa com dados de algumas Aciarias a oxigênio, que tiveram experiência com grande variação no manganês de gusa, uma tendência de baixo teores produzir um sopro muito “duro”, enfatizado pelo aumento na projeção de aço (“sparking”) e formação de cascão metálico na lança de oxigênio, com redução da projeção de escória (“slopping”). A figura 2 mostra a influência do manganês do gusa na formação de cascão de lança, na Aciaria de East Chicago da Inland Steel.

Andrade et al⁽⁶⁾ verificou também um aumento na formação de cascão nas lanças de oxigênio quando da utilização de gusa com baixos teores de manganês, com aumento no número de trocas de lança de 1,8 para 9,4 a cada 100 corridas, quando o teor de manganês reduziu de 0,60% a 0,90% para 0,32% a 0,48%.

A gravidade destas ocorrências está diretamente ligada às condições particulares de cada Aciaria e da operação de sopro. O sopro combinado, por exemplo, facilita o refino de gusa com baixo teor de manganês, sem ocorrência de projeção.^(2,6)

Na British Steel, teor de manganês do gusa na faixa de 0,20% a 0,25% é o mínimo nível para controle da fluidez da escória e cascão na lança e coifa do convertedor.⁽⁸⁾

Agaryshev et al⁽⁹⁾ conseguiu uma melhor eficiência no refino de gusa com baixo manganês (< 0,25%), em convertedor de 350 t, pelo incremento da vazão de oxigênio do sopro de 600 a 800 Nm³/min para de 1100 a 1500 Nm³/min e a Usina de Dzerzhinskii Combine possui práticas operacionais para fabricação de aço em convertedor de 250 t, com teor de manganês do gusa variando de 0,07% a 0,17%, pelo controle do nível de oxidação.⁽¹⁰⁾

3.2 Adição de Minério de Manganês

A variação da escória durante o sopro não está condicionada apenas à composição final do banho metálico, mas também a performance da operação do convertedor. Uma prática que altera significativamente o processo de sopro é a adição de minério de manganês para compensar o seu baixo teor no gusa ou elevar o residual no fim de sopro, visando diminuir o consumo de ligas de manganês na panela.

O pré-tratamento de desfosforação de gusa, desenvolvido no Japão, na década de 70 e 80, ocasiona também a redução de silício e manganês do gusa e, desta forma, tornaram-se comuns as adições de minério de manganês nos convertedores.

Esta aplicação apresentou resultados tão bons, que algumas empresas eliminaram a adição de minério de manganês na área de redução, para usá-lo na Aciaria. Assim, obtiveram um incremento no rendimento global do manganês carregado, com redução de custos na sinterização e melhora operacional do Alto forno, com aumento de produtividade e menor desgaste do cadinho.

A Figura 3 apresenta a relação entre o rendimento do manganês e o volume de escória, na condição de sopro normal, dupla escória e duplo vazamento.

Mesmo com um volume de escória relativamente baixo, devido ao silício equivalente da ordem de 0,30%, o uso de minério de manganês na CST não foi viável, em função da maior participação de aço baixo carbono e baixo manganês.

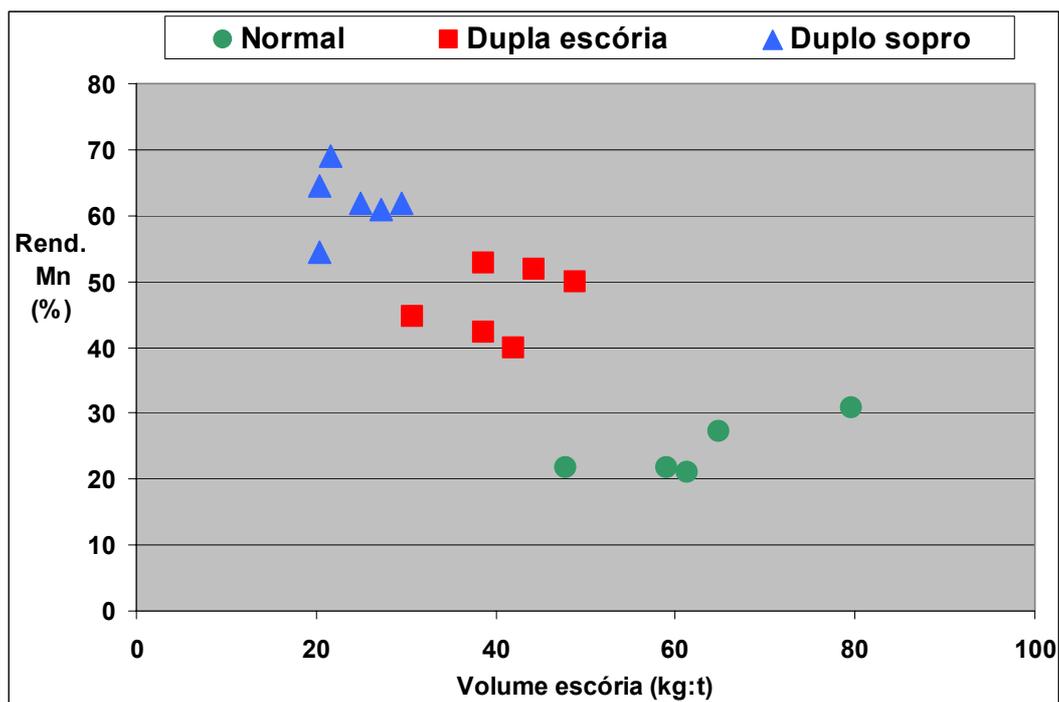


Figura 3. Rendimento do manganês em função do volume de escória⁽¹¹⁾

3.3 Variação Durante o Sopro

Cicutti et al⁽¹²⁾ avaliaram a evolução manganês, através da amostragem de metal e escória durante o refino, pela interrupção do sopro e coleta de amostras pela boca do convertedor, em três condições. Duas com manganês do gusa da ordem de 0,5% e outra com 0,2% e adição de minério de manganês (Figura 4).

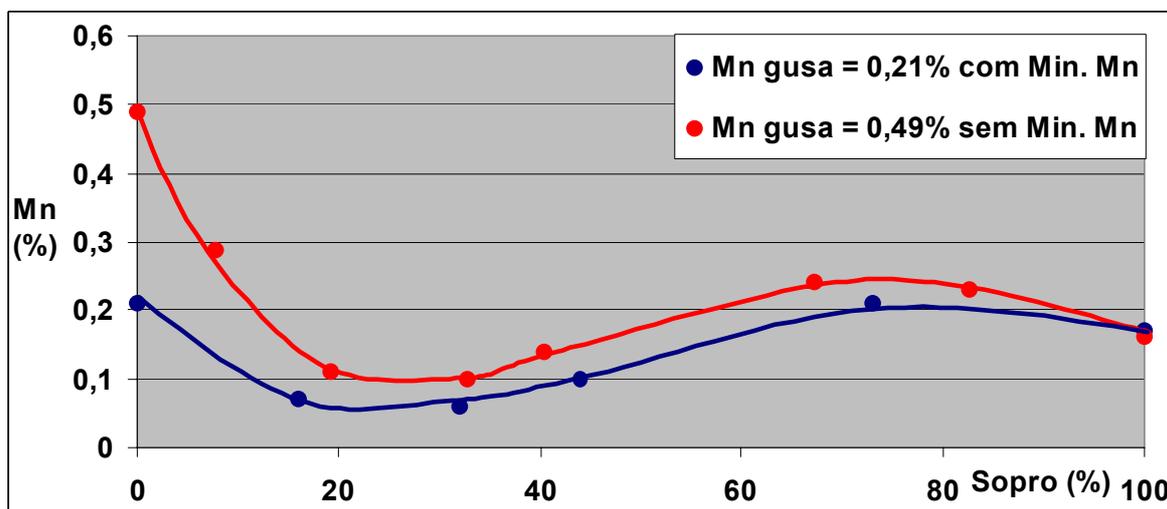


Figura 4. Evolução do Mn do banho metálico no sopro

Na variação do teor de manganês do banho, é observada uma queda maior no início do refino, devido à reação de oxidação direta pelo oxigênio soprado e é importante notar, que apesar da menor quantidade de manganês oxidado no início de sopro, para o caso de baixo manganês, não há variação significativa no MnO da escória, que é compensado pela adição de minério de manganês (Figura 5).

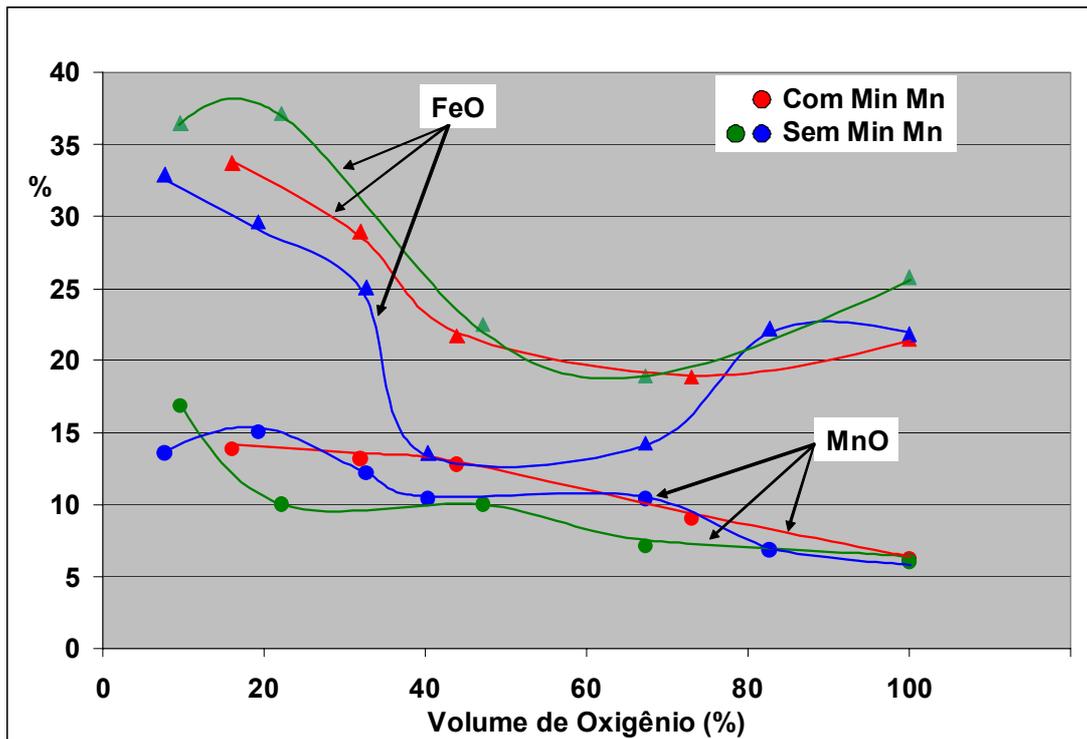


Figura 5. Evolução do MnO e FeO da escória no sopro

É possível observar que a tendência é a mesma, para corridas com e sem adição de minério de manganês, mesmo com o teor de MnO um pouco maior no caso de adição de minério de manganês.

3.4 Nível de Oxidação

A relação entre os teores de carbono e manganês do aço no fim de sopro com o nível de oxidação da escória é influenciada também pelo manganês do gusa e, conseqüentemente, afeta o consumo de ligas de manganês na panela. Na tabela 4 é apresentada a relação entre o carbono e manganês de fim de sopro para os limites extremos de manganês de gusa na CST.

Tabela 4. Manganês de fim de sopro

Manganês gusa	Carbono fim de sopro			
	0,04	0,06	0,08	0,10
< 0,35	0,090	0,114	0,131	0,142
> 0,55	0,115	0,150	0,169	0,191

Foi observado que o teor de oxigênio livre de fim de sopro é 20% mais alto, para carbono de fim de sopro em torno de 0,04%, quando o manganês do gusa é menor que 0,35%, em comparação com os teores acima de 0,55%. Para teores de carbono mais elevados esta diferença diminui, não sendo percebida a partir de 0,06% no teor de carbono de fim de sopro.

4 CONCLUSÕES

Desde o final da década de 80 já existe a tendência de redução do manganês do gusa, visando eliminação do minério Mn nos Altos Fornos e atender aço baixo Mn. Na CST não é utilizado minério Mn e o manganês do gusa é definido pelo uso de minério Fe com alto manganês na sinterização.

No Brasil há uma tendência de gusa com teores de silício e manganês maiores que aqueles utilizados em Usinas européias e japonesas.

A adição de minério Mn apresenta boa eficácia para baixos teores de manganês do gusa, com baixo nível de oxidação e baixo volume de escória no convertedor.

O teor de manganês no fim de sopra é influenciado pelo volume de escória, manganês do gusa e nível de oxidação.

REFERÊNCIAS

- 1 Steiler, J. M. et al, *Hot Metal Quality for Optimum Blast Furnace - Converter Operation*, Steelmaking Conference Proceedings, 1989.
- 2 Simon, R. W. et al, *Modern Converter and Ladle Metallurgy Based on Optimized Hot Metal Composition*, Steelmaking Conference Proceedings, 1989.
- 3 Beisser, R. R. et al, *Trends in Hot Metal Quality at Hoogovens Ijmuiden*, Steelmaking Conference Proceedings, 1989.
- 4 BARÃO, C.D. et al, *Operação de Refino de Aço*. Curso de Fabricação de Aço em Forno Básico a Oxigênio, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Vitória - ES, 2005.
- 5 Spaggiari, T., *Problemi Operativi Connessi con l' Affinazione di Ghisa a Basso Manganese al Convertitore LD*, Boletim Técnico Finsider, dezembro de 1974.
- 6 Andrade, S. L., Costa Neto, C. B., Silva, V. F. e Guimarães, C. R., *Influencia de Baixos Teores de Manganês no Gusa sobre a Operação dos Convertedores LD*, Simpósio COAÇO-COREF da ABM, Vitória, ES, 1978.
- 7 McCarthy, J. J. e Bock, K. R., *Use of Low Manganese Hot Metal in Basic Oxygen Furnaces*, Open Hearth Proceedings, 1968.
- 8 Campbell, D. A. et al, *Iron to Steel – Managing the Interface*, Steelmaking Conference Proceedings, 1994.
- 9 Agaryshev, A. I. et al, *Improving Practice for Conversion of Low Manganese Hot Metal in Converters at Cherepovets Iron and Steel Combine*, Steel in USSR, vol. 20 April 1990.
- 10 Starkov, P. A. et al, *Degree of Oxidation of Converter Bath During Conversion of Low Manganese Hot Metal*, Steel in USSR, vol. 20 April 1990.
- 11 Nomata, H. et al, *Hot Metal Pretreatment in a Converter at Muroran Works*, 4th European Steelmaking Conference, Graz, Austria, 2003.
- 12 Cicutti, C., et al, *Study of Slag-Metal Reactions in an LD-LBE Converter*, 2nd European Steelmaking Conference, Taranto, Itália, 1997.