

CONTROLE DO MANGANÊS DE FIM DE SOPRO ¹

*Celso Dias Barão²
Carlos Antônio da Silva³*

Resumo

São apresentadas as influências dos principais fatores operacionais e de processo no teor de manganês de fim de sopro, na fabricação de aço em convertedor a oxigênio, a partir da análise de um banco de dados industriais. Por uma análise bibliográfica foi possível antever que os principais fatores que influenciam no comportamento do manganês no fim de sopro são: a quantidade de manganês carregado, o volume de escória formado, o nível de oxidação e a temperatura. O uso de dados industriais na análise isolada da influência de fatores operacionais e de processo, só foi possível devido à utilização de um banco de dados com um número expressivo de corridas. Assim, foram obtidas correlações que pudessem relacionar esses principais fatores com o manganês de fim de sopro.

Palavras-chave: Convertedor; Manganês.

END BLOW MANGANESE CONTROL

Abstract

The end blow manganese behavior in BOF process was assessed through analysis of an industrial data base. The available literature suggests that the main operational factors to influence the end blow manganese behavior in BOF are: manganese input, slag volume, oxidation level and temperature. The large extension of the industrial data base has made possible to separate the influence for each factor. Then correlations between end blow manganese and these factors have been obtained.

Key words: BOF; Converter; Manganese.

¹ *Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil*

² *Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, MSc., Barão Consultoria Empresarial.*

³ *Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Professor, PhD. da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.*

1 INTRODUÇÃO

Manganês está intencionalmente presente na maioria dos aços e é constituinte residual em todos os outros. Ao lado de sua histórica utilização na dessulfuração e desoxidação, o manganês é o mais importante agente de liga no aço, após o carbono. Conseqüentemente, ferro manganês é o ferro liga mais amplamente utilizado na fabricação de aço e absorve mais de 90% do manganês extraído.⁽¹⁾

O aumento do teor de manganês de fim de sopro tem por função a redução de custo pela menor adição de ferro manganês na panela. No entanto, com o advento do aço IF (*Interstitial Free*), algumas especificações estipulam teores de manganês muito baixos, de 0,10% a 0,20%, o que exige controle específico do processo, com práticas que limitam o seu teor no fim de sopro.

2 OXIDAÇÃO DO MANGANÊS

A oxidação do manganês no convertedor pode ser admitida pela reação direta com o oxigênio soprado ou de forma indireta pelo óxido de ferro, como segue:



Em condições de equilíbrio na interface de reação, isto é, pela equação (1), a constante de equilíbrio é:

$$K_{Mn} = (\gamma_{MnO} \cdot X_{MnO}) / (f_O \cdot \%O \cdot f_{Mn} \cdot \%Mn) \quad (3)$$

e o teor de manganês:

$$\%Mn = (X_{MnO} \cdot \gamma_{MnO}) / (K_{Mn} \cdot f_{Mn} \cdot \%O \cdot f_O) \quad (4)$$

Onde: “X” é fração molar, “ γ ” é o coeficiente de atividade e “ f ” é o coeficiente de atividade Henriano.

Considerando a necessidade de maximizar o manganês no aço, objetivando a redução no consumo das ligas na panela, uma das alternativas seria aumentar o valor das variáveis envolvidas no numerador da equação (4), o que significa incrementar a atividade do MnO ($a_{MnO} = X_{MnO} \cdot \gamma_{MnO}$).

Para aumentar a fração molar de MnO na escória (X_{MnO}) a solução mais prática é o aumento do manganês carregado e redução no volume da escória. Como o volume de escória é função direta do silício carregado, é conveniente o carregamento de gusa com baixo teor de silício e elevado manganês.

Para Liao, Sun e Pyke⁽²⁾ a maior quantidade de silício carregado resulta em aumento do volume de escória e redução do MnO devido a diluição. Entretanto, não ocorre alteração significativa na oxidação do Mn do metal, pois o aumento do volume de escória pelo aumento do teor de silício resulta também em diluição do FeO da escória e aumento de temperatura. Desta forma, o que se observa é a redução da partição do manganês entre a escória e o banho metálico.

A constante de equilíbrio é função somente da temperatura. Como a reação de oxidação é exotérmica, isto significa que a constante aumenta com a diminuição da

temperatura. Então, do ponto de vista estritamente termodinâmico, temperaturas mais elevadas são favoráveis à obtenção de maiores teores de manganês.

A equação (4) mostra também que a redução nos coeficiente de atividade henriana f_{Mn} e f_o , permite obter maior residual de manganês. O efeito destas variáveis é pequeno, a julgar pelos valores de coeficientes de interação.⁽³⁾

O oxigênio dissolvido também deve diminuir, pois o manganês é oxidado ao longo do período e a perda por oxidação é especialmente notável no fim de sopro. Este comportamento resulta do baixo teor de carbono e elevado oxigênio no fim de sopro. Considerando que na oxidação do manganês predominam as reações entre o metal e a escória (reação (2)), a constante de equilíbrio pode ser escrita como:⁽⁴⁾

$$K = (a_{MnO} \cdot a_{Fe}) / (a_{FeO} \cdot h_{Mn}) \quad (5)$$

$$\log K = (6440 / T) - 2,95 \quad (6)$$

Desde que: $a_{Fe} = 1$ e $a_{FeO} = [O] / [O]_{sat}$, tem-se:

$$a_{MnO} = K \cdot h_{Mn} [O] / [O]_{sat} \quad (7)$$

A atividade do MnO pode ser calculada pelo teor de manganês em equilíbrio com o aço e o $[O]_{sat}$ pela equação a seguir:⁽⁴⁾

$$\ln [O]_{sat} = -(6320 / T) + 2,734 \quad (8)$$

Da mesma forma, é possível explicitar a partição do manganês a partir da constante de equilíbrio:

$$K = (a_{MnO}) / (a_{FeO} \cdot h_{Mn}) \quad (9)$$

Onde as atividades dos óxidos na escória, são em relação aos óxidos líquidos puros e a atividade do Mn no aço pode ser substituída pela concentração [%Mn] para baixos teores.

Pelo rearranjo da equação (9), a partição ou distribuição do manganês fica igual a:

$$(\%MnO) / [%Mn] = K \cdot (\%FeO) \cdot (\gamma_{FeO} / \gamma_{MnO}) \quad (10)$$

De acordo com a equação a maior oxidação do manganês ocorre para temperaturas de reação menores e aumento do óxido de ferro (FeO) e do valor da relação entre os coeficientes de atividades do FeO e MnO.

Conhecida a composição da escória durante o sopro e a variação de temperatura, é possível estimar a partição do manganês teórica para cada momento do sopro. A Figura 1 compara valores teóricos calculados com valores reais medidos durante o processo de sopro. Para este caso foi considerada uma variação linear da temperatura durante o sopro.^(5,6)

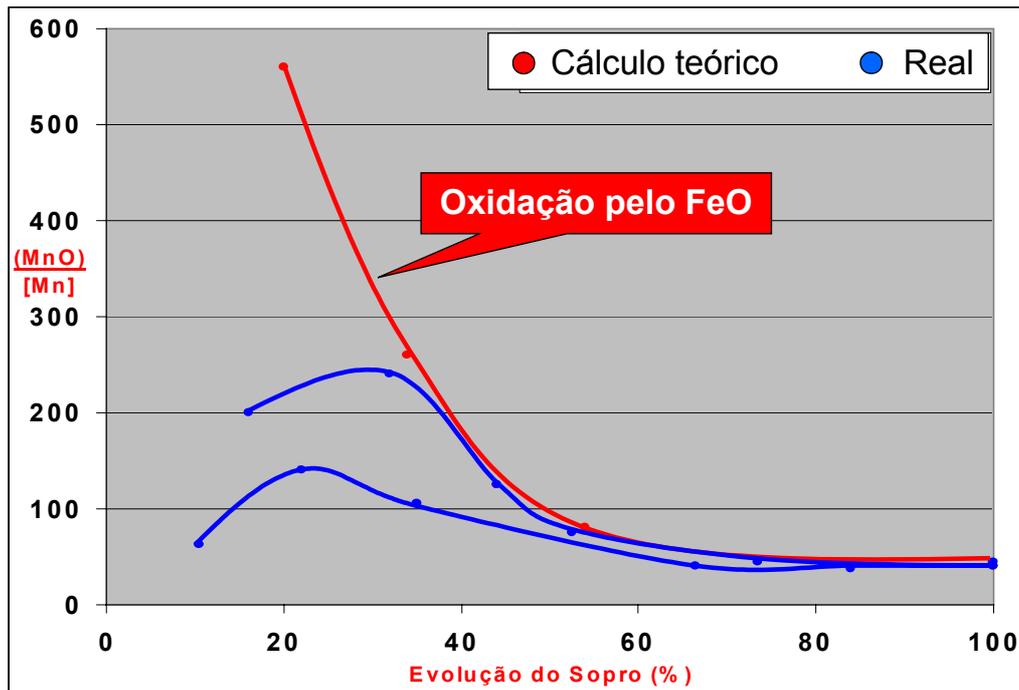


Figura 1: Partição do Mn durante o sopro.

Pode ser observado que as curvas coincidem a partir da segunda etapa de sopro (aproximadamente 40%), o que indica que a partir deste momento a reação do manganês é controlada pela reação com a escória, ou seja oxidação pelo FeO.

3 METODOLOGIA

O estudo do comportamento dos elementos químicos em convertedor é muito complexo e a dificuldade está no elevado número de variáveis, sendo que algumas com grande dificuldade de medição e outras sem qualquer possibilidade de controle. As condições operacionais não são menos importantes, tais como: tamanho dos equipamentos, as altas temperaturas envolvidas e a dinâmica do sistema metal/escória, que é constantemente alterada durante o sopro e de forma diferenciada de acordo com a região do convertedor onde ocorre. Além destes, é preciso considerar também o custo dos experimentos.

Estudos têm sido através de modelos físicos ou computacionais, em plantas piloto ou industriais. Os estudos industriais são os que têm maiores limitações, devido à precisão dos dados, dificuldade no monitoramento de informações ou coleta de amostras e que o objetivo primordial da instalação é a produção e não o estudo. Porém, é nestas plantas que se observam as condições reais que se quer analisar.

Deste modo um banco de dados constituído a partir de cerca de 11000 corridas, realizadas em equipamentos de porte diverso, foram analisadas levando em consideração as indicações disponíveis na literatura a respeito do comportamento de manganês de fim de sopro. A abrangência da base de dados permitiu a estratificação dos mesmos em categorias, de modo a explicitar a influência de cada variável.

4 RESULTADOS

4.1 Aciarias Brasileiras

Atualmente o parque siderúrgico brasileiro compõe-se de 25 usinas, sendo 10 de Aciarias a oxigênio, em sua maioria apresentando manganês e silício do gusa muito elevados, bem acima daqueles praticados pelas usinas européias e japonesas. Utilizando valores médios providos por estas aciarias, é possível mostrar a influência do teor de manganês do gusa carregado no manganês de fim de sopro (Figura 2).⁽¹⁾

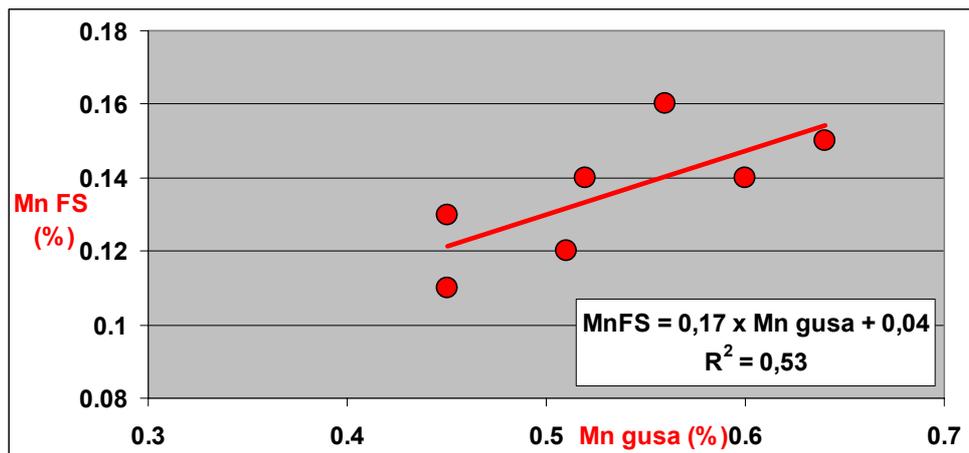


Figura 2: Relação entre Mn do gusa e Mn fim de sopro

Desta forma, observa-se que o correspondente incremento no manganês de fim de sopro é de apenas 17% do valor aumentado no manganês do gusa.

Definindo-se o rendimento de manganês como o teor de manganês de fim de sopro em relação ao manganês no gusa ($100 \times [\% \text{Mn fim de sopro}] / [\% \text{Mn gusa}]$), a figura 3 mostra que este rendimento médio seria da ordem de 25%, e diminui com o aumento do peso de escória.

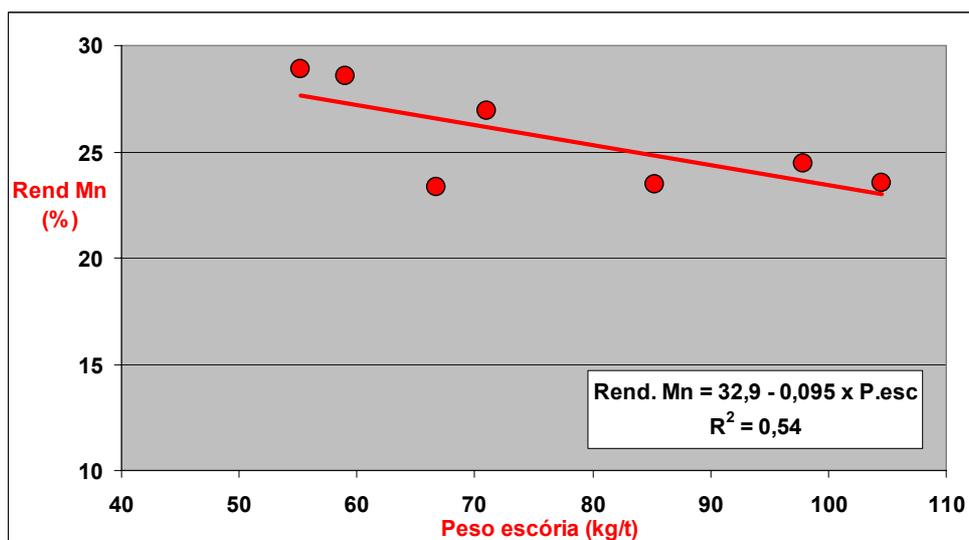


Figura 3: Influência do peso de escória no rendimento do Mn

O peso de escória foi calculado por uma aproximação do balanço de massa do silício (considerando apenas o seu teor no gusa).

Os resultados expostos são de valores médios de um certo número de aciarias brasileiras. Sugerem a diminuição de volume de escória e o carregamento de gusa com maior teor de manganês, ações que não são necessariamente fáceis de serem implementadas. Embora o ganho relativo à maior incorporação de manganês possa parecer marginal, mesmo uma breve análise econômica torna justificável a obtenção de relações específicas, que permitam melhor entendimento da influência de parâmetros operacionais sobre o manganês de fim de sopro.

4.2 Análise Econômica

Considerando o rendimento médio da adição de ferro manganês na panela de 95% e que a distribuição de consumo de ferro manganês é de 60% de alto carbono (AC) e 40% de médio carbono (MC), pode-se empreender o cálculo relativo a um aumento de 0,01% no teor de manganês do aço:

$$0,01\% \text{ Mn} = 0,1 \text{ kg Mn / t aço}$$

$$\text{Peso de FeMn} = 0,1 / (0,775 * 0,95) = 0,136 \text{ kg}$$

$$\text{Custo (60\%AC + 40\%MC)} = 0,136 * (0,6 * 0,685 + 0,4 * 1,075) = \text{US\$ } 0.114$$

Desta forma, a elevação de 0,01% no teor de manganês de fim de sopro reduzirá 0,136 kg/t no consumo de ferro manganês, com economia da ordem de US\$ 0.114 por tonelada de aço, quando considerados os preços médios de 2006 das ligas de manganês: US\$ 685.00/t FeMnAC e US\$ 1,075.00/t FeMnMC.

Este cálculo muito simples demonstra apenas que em função dos altos volumes de produção de aço, o aumento de incorporação de manganês no processo de refino apresenta evidente justificativa econômica.

4.3 Dados Industriais e Correlações Específicas

A maioria das análises do comportamento do manganês no convertedor é baseada nas condições da carga metálica, sopro de oxigênio, sopro pelo fundo e adições de fundentes e refrigerantes, confrontados com os resultados do final do sopro.

Pela análise teórica e dados bibliográficos, foi possível antever que entre os fatores avaliados os mais significativos seriam: o manganês carregado, a quantidade de escória formada, o nível de oxidação e a temperatura.

A temperatura é medida diretamente através de termopares descartáveis e o nível de oxidação é definido de forma indireta pelo ferro na escória ou diretamente com pilha eletroquímica. A precisão do manganês carregado está relacionada com a taxa de sucata, que apresenta diferentes teores de manganês de acordo com a origem.

No entanto, a quantidade de escória é seguramente o fator que apresenta maior imprecisão, sendo normalmente obtida de forma indireta, através de balanço de massa ou modelos matemáticos, com muitas estimativas e aproximações.

As dificuldades começam pela confirmação do peso real de escória, pois não é prática usual pesar o pote após o vazamento da escória. Mesmo no caso de pesagem, existem grandes interferências, pela contaminação com aço

remanescente no convertedor e a escória que ficou aderida nas paredes do forno e a que passou à panela de aço no vazamento.

Com as práticas de *slag coating* e *slag splashing*, a escória que fica aderida às paredes do convertedor não são consideradas na determinação do peso de escória, porém influenciam nas reações.

4.3.1 Nível de oxidação

O carbono de fim de sopro apresenta forte correlação com o nível de oxidação e é influenciado pela dinâmica do processo. A maior interação entre o metal e a escória tende a produzir menores níveis de oxidação para um mesmo carbono, resultando em condição mais próxima do equilíbrio, como nos convertedores com sopro pelo fundo.

Segundo Turkdogan,⁽⁷⁾ o valor recomendado da constante de equilíbrio para a reação do carbono com o oxigênio em ferro líquido é a de Fuwa e Chipman:⁽³⁾



$$K = P_{CO}/a_C \cdot a_O \quad \log K = (1168 / T) + 2,076$$

Para baixas concentrações, as atividades do carbono e oxigênio são equivalentes às porcentagens e a pressão parcial de CO é dada em atmosferas. Então, para $P_{CO} = 1$ atm, $a_C = \%C$, $a_O = \%O$, $T = 1675^\circ C$ (1948 K) vem $K = 473,8$ e logo, como relação no equilíbrio: $\%O = P_{CO}/(K \cdot \%C) = 0,00211 / \%C$ (figura 4).

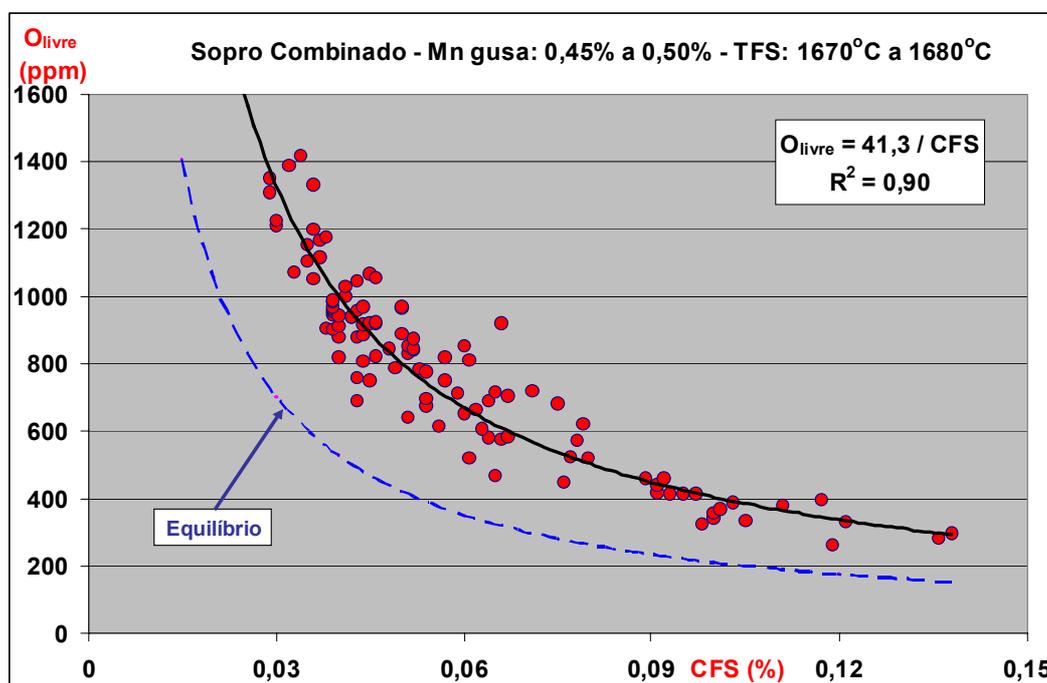


Figura 4: Relação entre C de fim de sopro e oxigênio livre

Apesar da boa correlação, para carbono acima de 0,08% os dados evidenciam uma pequena independência entre o teor de oxigênio livre e o carbono. Isto sugere que a correspondência só deve ser empregada para teor de carbono máximo de 0,10%.

Da mesma forma, o manganês de fim de sopro também apresenta boa correlação com o oxigênio livre, porém com maior dispersão (Figura 5).

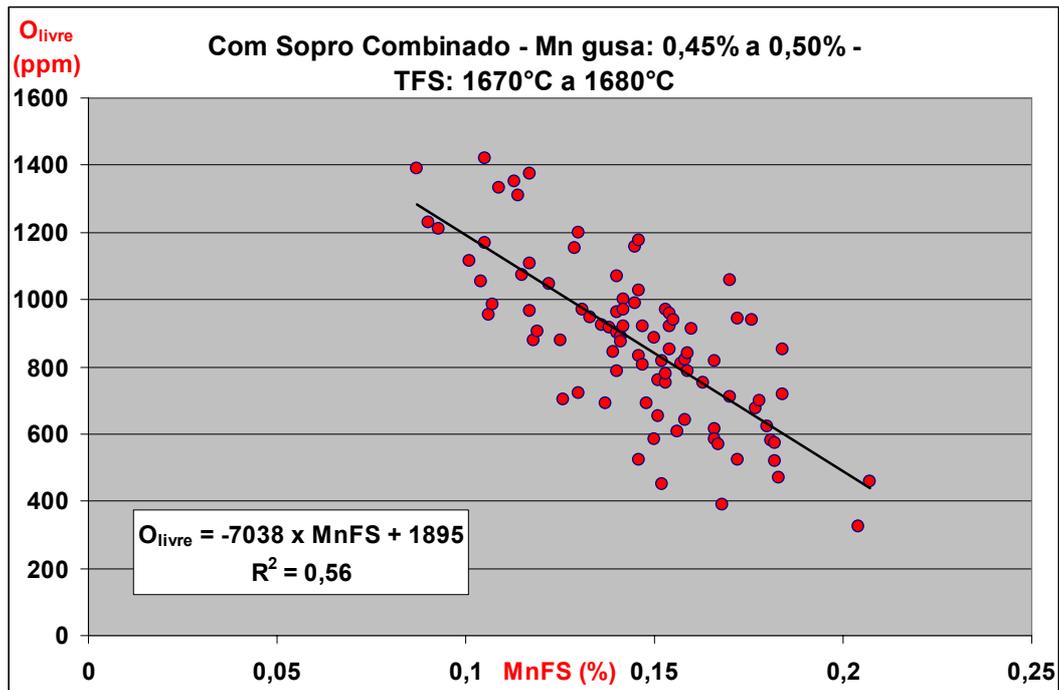


Figura 5: Relação entre Mn de fim de sopro e oxigênio livre

Esta dispersão pode ser atribuída às diferentes condições operacionais; pois o nível de oxidação deve influenciar mais diretamente a partição do manganês e não, especificamente, o teor de manganês de fim de sopro.

Para mostrar o efeito combinado de diferentes fatores no residual de manganês de sopro, foi realizada estratificação com uma faixa de silício e duas de manganês do gusa, dois grupos de temperatura e três de carbono de fim de sopro (Figura 6).

A análise mais imediata mostra que o nível de oxidação exerce forte influência no teor de manganês, tanto que em todos os casos, o manganês de fim de sopro é diretamente proporcional ao teor de carbono.

Em qualquer das situações, as retas para diferentes faixas de temperatura são praticamente paralelas, mostrando que para qualquer teor de carbono a influência pode ser considerada a mesma, em média de 0,01% para 30°C de variação.

O efeito do manganês do gusa é mais acentuado para teores de carbono mais alto, chegando a uma variação de 0,045%, quando o seu teor é elevado da faixa de 0,35% a 0,40% para a faixa de 0,51% a 0,56%.

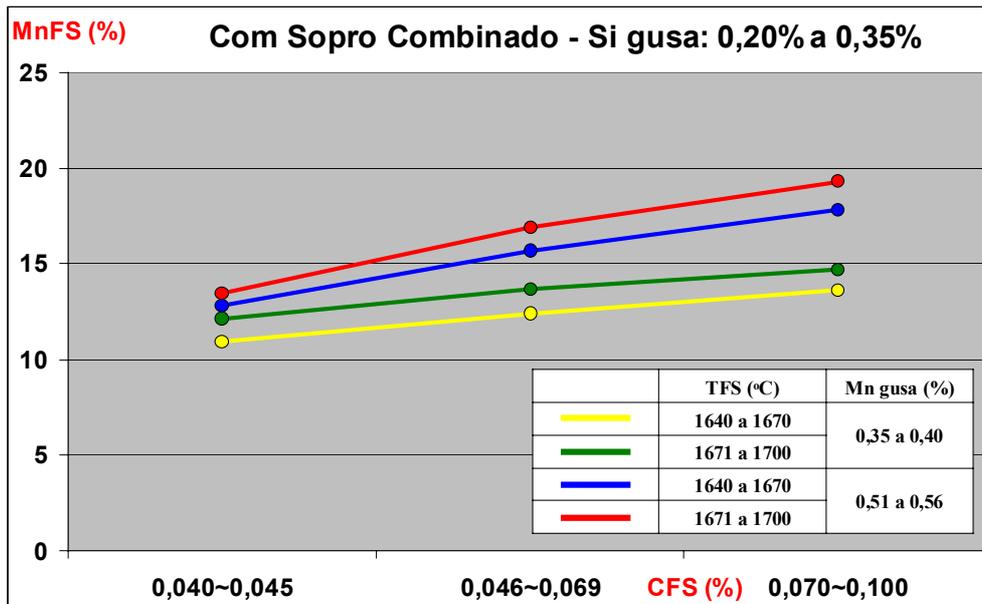


Figura 6: Relação entre C e Mn fim de sopro para Si gusa de 0,20% a 0,35%

4.3.2 Distribuição do manganês entre aço e escória

A partir do cálculo dos valores médios, foi possível observar que o MnO da escória de fim de sopro é mais elevado para temperatura mais baixa, manganês do gusa mais alto e silício do gusa mais baixo (Figura 7).

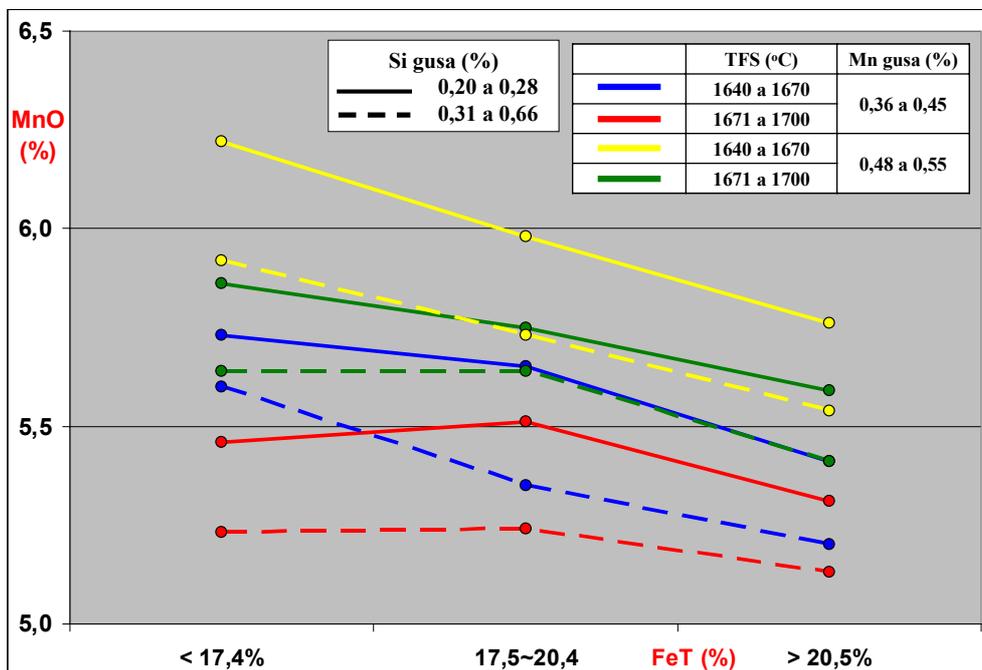


Figura 7: Relação entre MnO e ferro total da escória

Por outro lado a partição do manganês pode ser considerado proporcional a raiz quadrada do carbono, confirmando os estudos de Turkdogan⁽⁵⁾ (Figura 8).

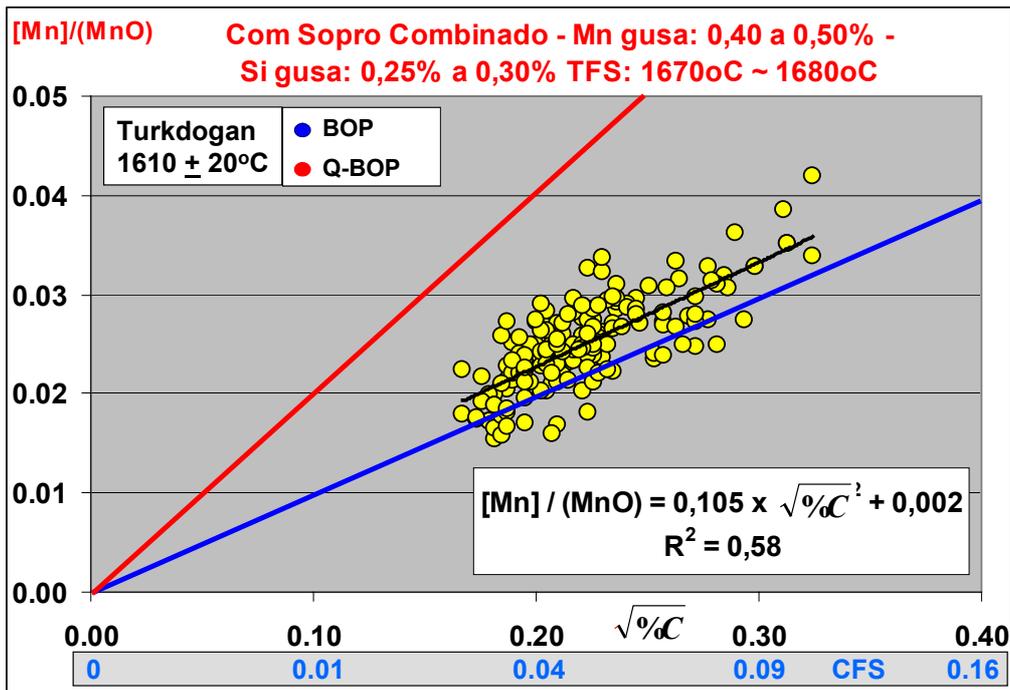


Figura 8: Partição do Mn em relação à raiz quadrada do C de fim de sopro

Os valores estão mais próximos da reta sem sopro combinado (BOP) e têm grande diferença para o processo com sopro de oxigênio pelo fundo (Q-BOP). Além da similaridade entre as retas, deve-se destacar a grande diferença entre as temperaturas dos estudos, o que certamente afeta no resultado.

Com a mesma estratificação da análise do MnO, foi confeccionada a Figura 9 para verificar o efeito combinado dos diversos fatores na partição do manganês.

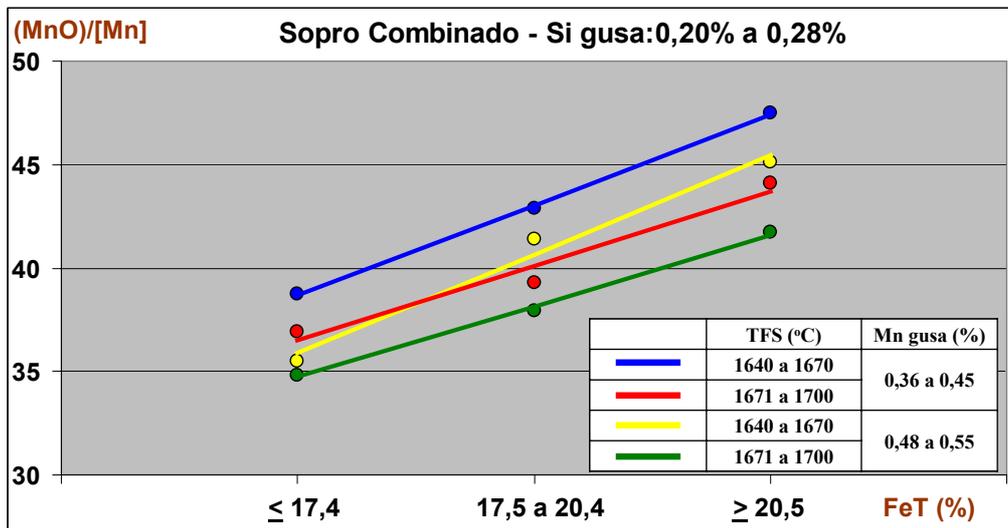


Figura 9: Partição do Mn para silício do gusa de 0,20% a 0,28%

De imediato o gráfico indica uma elevação significativa da partição de manganês com o aumento do ferro total da escória, em média acima de 8, para aumento de <17,4 para >20,5%, representa redução de 0,03% no manganês de fim de sopro.

Fica nítido também que as retas de mesma faixa de temperatura são praticamente paralelas, o que indica que, para a situação estudada, o nível de oxidação exerce a mesma interferência qualitativa.

Assim, pode-se constatar que o aumento no teor de manganês do gusa implica em redução na partição do manganês entre a escória e o metal, ou seja, aumento significativo do manganês residual no aço de fim de sopro, pois de acordo com a Figura 7 o teor de MnO na escória também aumenta com o manganês do gusa.

De forma análoga, o silício do gusa também tem sua influência na partição do manganês sem grandes interferências do nível de oxidação, pois as retas de mesma faixa de temperatura, também são praticamente paralelas. No entanto, o silício do gusa é menos influente na partição do manganês do que o manganês do gusa, como pode ser visto na Figura 10.

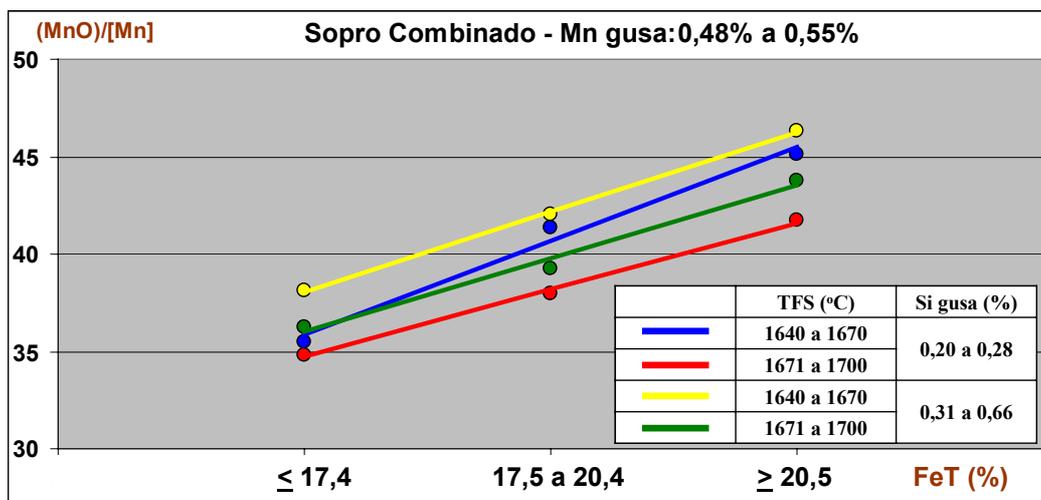


Figura 10: Partição do Mn para manganês do gusa de 0,48% a 0,55%

O aumento do silício do gusa implica em maior adição de cal e conseqüentemente elevação do volume de escória, com redução nos teores de MnO e FeO por diluição. Para manter o equilíbrio metal / escória, com o mesmo nível de oxidação, há necessidade de oxidação do manganês do metal.

Assim, mesmo não havendo alteração no valor da partição do manganês, para o mesmo ferro total, há redução no teor de manganês do aço por oxidação e do MnO da escória por diluição, devido ao aumento do volume.

4 CONCLUSÕES

As Aciarias brasileiras utilizam gusa com elevados teores de manganês e silício, bem acima daqueles praticados pelas Usinas européias e japonesas.

Os dados das Aciarias brasileiras, indicaram uma relação direta entre o manganês do gusa e o de fim de sopro, mostrando que apenas 17% do incrementado no gusa é incorporado ao aço. Mostraram também redução no rendimento do manganês com o aumento do peso de escória, calculado por balanço de massa de silício.

Cálculos simples mostraram uma economia de US\$ 0,114 / t de aço, para cada 0,01% de manganês incorporado ao aço no fim de sopro.

A análise da influencia de diversos fatores operacionais sobre o manganês de fim de sopro foi possível pelo emprego de um banco de dados com número expressivo de

corridas. Isto permitiu o isolamento do efeito de diversos fatores operacionais e de processo.

A correlação entre o carbono e oxigênio de fim de sopro mostrou uma curva paralela à de equilíbrio, com excelente correlação, para corridas com manganês do gusa de 0,45% a 0,50% e temperatura de fim de sopro de 1670°C a 1680°C.

É possível estabelecer, com boa precisão, o manganês de fim de sopro como uma função da raiz quadrada do carbono.

A influência da temperatura no manganês de fim de sopro é independente do carbono e a influência do manganês do gusa é mais acentuada para teor de carbono mais alto.

Ocorre redução na partição do manganês entre a escória e o metal com o aumento do manganês do gusa.

O aumento da temperatura implica também em redução na partição do manganês entre a escória e o metal e esse efeito é cumulativo com o manganês do gusa.

O efeito do silício do gusa na partição do manganês não tem grandes interferências do nível de oxidação e é menos influente do que o manganês do gusa.

REFERÊNCIAS

- 1 Barão, C. D.; Silva, C. A.; Duarte, J. C. Comportamento do Manganês em Convertedor a Oxigênio. XXXVII Seminário de Aciaria da ABM, Porto Alegre – RS, 2006.
- 2 Liao, D.; SUN, S.; PYKE, N. Mn Control at KOBM Steelmaking, Iron & Steel Technology - AIST, vol. 3, n° 11, November 2006.
- 3 Steelmaking Data Sourcebook. The Japan Society for the Promotion of Science. The 19th Committee on Steelmaking, 1988.
- 4 Deo, B.; Boom, R. Fundamentals of Steelmaking Metallurgy. Printed Hall International, United Kingdon, 1993.
- 5 Turkdogan, E. T. Fundamentals of Steelmaking, The Institute of Metals, Printed The University Press, Cambridge, United Kingdon, 1996.
- 6 Donayo, R. Improvements in the Converter Process at Siderar, Iron & Steel Technology - AISTech, vol. 1, pp 775 - 782, 2004.
- 7 Turkdogan, E. T. Physicochemical Aspects of Reactions in Ironmaking and Steelmaking Processes, Transactions ISIJ, vol. 24, 1984.