



## INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE MINÉRIO DE MANGANÊS NAS CONDIÇÕES DE FIM DE SOPRO<sup>1</sup>

Celso Dias Barão<sup>2</sup>  
Antônio Malynowskyj<sup>3</sup>  
Carlos Antônio da Silva<sup>4</sup>

### Resumo

A adição de minério de manganês em convertedor é realizada para compensar baixo teor de manganês no gusa ou elevar o residual de fim de sopro. Porém, esta adição influencia também a operação de sopro devido à característica fluxante na escória. Estudos e testes realizados já mostraram que o rendimento do manganês carregado depende das condições de processamento. Experiência na Usiminas Cubatão apresentou um incremento médio acima de 0,03% no teor de manganês de fim de sopro, para adições de 7 kg por tonelada de aço e, permitiu também, avaliar a influência dos principais parâmetros operacionais no manganês de fim de sopro e em outras variáveis do processo, como no teor de fósforo e nível de oxidação.

**Palavras-chave:** Minério de manganês; Convertedor.

## INFLUENCE OF MANGANESE ORE ADDITION IN THE BLOW END CONDITIONS

### Abstract

The addition of manganese ore in the converter is done to compensate for hot metal low manganese or raise the residual blow end manganese. However, this addition also affects the operation of blow, due to the slag fluxing characteristic. Studies and tests have shown that the yield of the manganese depends on the processing conditions. Experience in Usiminas Cubatão showed an average increase of 0.03% above the manganese content in the blow end for addition of 7 kg per ton of steel. This experience also allowed the evaluating the influence of main operating parameters in blow end manganese and the influence in others variables, such as the phosphorus content and oxidation level.

**Key words:** Manganese ore; Converter.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Consultor Técnico de Aciaria, Barão Consultoria Empresarial.

<sup>3</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Divisão de Suporte Técnico da Aciaria da Usiminas Cubatão.

<sup>4</sup> Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Ph.D., Professor da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP.



## 1 INTRODUÇÃO

Manganês tem sido a chave no desenvolvimento de vários processos de Aciaria e a sua contínua 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 principalmente aos excelentes benefícios técnicos obtidos em termos de propriedades mecânicas.

Através de levantamento bibliográfico e estudo com dados industriais, investigações sobre os parâmetros operacionais e de processo mostraram que os principais fatores que influenciam no comportamento do manganês no fim de sopro são: a quantidade de manganês carregado, o volume de escória, o nível de oxidação e a temperatura.<sup>(1)</sup>

Com base nestes resultados foi desenvolvida experiência de adição de minério de manganês durante o sopro no convertedor, visando aumento do teor de manganês de fim de sopro, com conseqüente redução da adição de ligas de manganês na panela para ajuste da composição química e redução de custo de produção.

## 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:

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

e o teor de manganês:

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

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 os valores das variáveis envolvidas no numerador da equação (4), o que significa incrementar a atividade do MnO ( $a_{\text{MnO}} = X_{\text{MnO}} \cdot \gamma_{\text{MnO}}$ ).

Para aumentar a fração molar de MnO na escória ( $X_{\text{MnO}}$ ) a solução mais prática é o aumento do manganês carregado e redução no volume da escória. O volume de escória é função direta do teor de silício do gusa, que depende das condições de operação dos Altos Fornos.

O manganês da carga do convertedor é, em sua maioria, proveniente do gusa líquido carregado, que por sua vez depende fundamentalmente do manganês carregado nos Altos Fornos. Porém, tanto no Alto Forno como no convertedor, pode ser elevado pela adição de minério de manganês.

Por outro lado, do ponto de vista estritamente termodinâmico, temperaturas mais elevadas são favoráveis à obtenção de maiores teores de manganês.<sup>(1,2)</sup>



### 3 METODOLOGIA

A configuração da Aciaria da Usiminas Cubatão pode ser identificada como duas unidades conjugadas, sendo a mais antiga com dois convertedores (números 5 e 6) e três máquinas de lingotamento contínuo de um veio e outra com um convertedor (número 7) e uma máquina de lingotamento contínuo de dois veios, com estações de dessulfuração de gusa em carro torpedo independentes e unidades de refino secundário.

Os três convertedores com capacidade de 170 t de aço líquido por corrida, possuem condições de sopro independente, o que permite a sua simultaneidade com vazão de oxigênio de 45.000 Nm<sup>3</sup>/h.

O convertedor 7 já foi instalado com sopro combinado, através de dez ventaneiras, mas os convertedores 5 e 6 só tiveram a operação com sopro combinado a partir do segundo semestre de 2009, com a instalação de 18 ventaneiras.

Como as experiências com adição de minério de manganês foram iniciadas em 2009, houve necessidade de uma análise separada por convertedor, obedecendo a interface com o sopro combinado nos convertedores 5 e 6.

O minério de manganês utilizado foi o Urucum UG-12, da Mina Urucum de Corumbá no Mato Grosso do Sul, cuja composição química básica é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Minério de manganês Urucum UG-12

Item	Especificação	Resultado
Mn (%)	> 43,0	44,0
Fe (%)	< 12,4	11,3
SiO <sub>2</sub> (%)	< 6,0	5,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	< 3,7	2,1
P (%)	< 0,23	0,19
H <sub>2</sub> O (%)	< 4,3	3,0
Granulometria (mm)	6,35 ~ 76,0	-

O momento da adição é imediatamente após o início de sopro, juntamente com outros escorificantes, como cal, dolomita e escória bitolada.

Como a fluorita já havia sido eliminada na operação dos convertedores em 1995, para adequar o processo ao consumo de refratário, o efeito fluidificante do minério de manganês não foi avaliado.

Da mesma forma, problema de projeção não foi evidenciado na prática, pois o volume interno dos convertedores é de 170 m<sup>3</sup>, o que fornece uma relação de 1 t/m<sup>3</sup>, muito favorável a operação sem projeções.

O padrão de adição foi desenvolvido em função do teor de manganês do gusa líquido, conforme Figura 1.

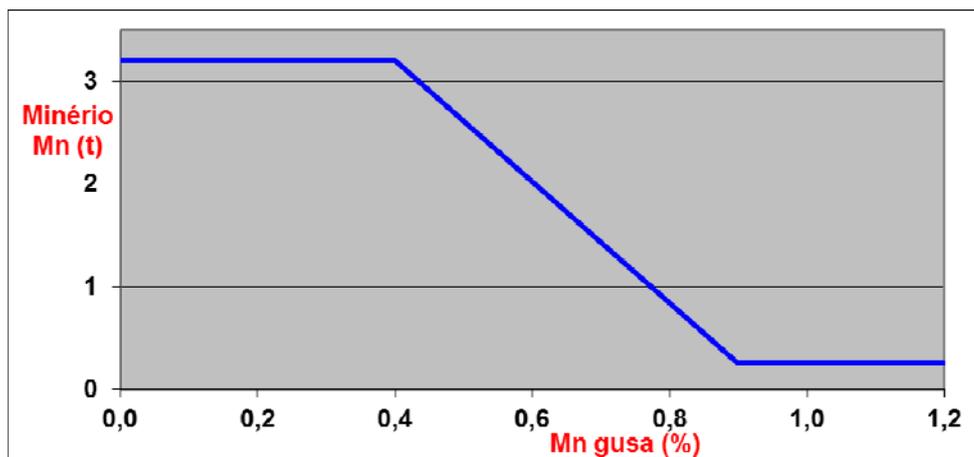


Figura 1: Padrão de adição de minério de manganês.

## 4 DESENVOLVIMENTO

Como relatado, a experiência com adição de minério de manganês iniciou em meados de 2009 e para análise deste trabalho foram considerados os dados de março 2009 a julho de 2010.

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios obtidos, onde se destaca a grande diferença entre os teores de manganês do gusa nas corridas com e sem adição de minério de manganês. Essa diferença já era esperada em função do padrão adotado, que define adições de minério de manganês para baixos teores de manganês do gusa.

Tabela 2: Média das principais variáveis da base de dados

Convertedor	Gusa		Fim de Sopro			Minério Mn (kg)
	Mn (%)	Si (%)	T (°C)	C (%)	Mn (%)	
5 e 6	0,68	0,54	1676	0,045	0,146	0
	0,57	0,45	1673	0,044	0,151	1177
7	0,63	0,50	1670	0,051	0,121	0
	0,55	0,43	1666	0,049	0,128	997
Total	0,64	0,51	1672	0,048	0,135	-

Observa-se também uma grande discrepância entre os teores de silício do gusa.

### 4.1 Influência do Manganês do Gusa no Manganês de Fim de Sopro

Para uma análise comparativa foi feita uma estratificação para obter uma base de dados compatíveis em termos de manganês do gusa.

Assim, utilizando os dados dos convertedores 5 e 6 de corridas sem adição de minério de manganês, com temperatura de fim de sopro (TFS) de 1.668°C a 1.682°C, silício do gusa de 0,40% a 0,55% e carbono de fim de sopro (CFS) de 0,020% a 0,080%, obteve-se o gráfico da Figura 2, que mostra a relação entre os teores de manganês do gusa e de fim de sopro.



# 42º Seminário de Aciaria Internacional

42<sup>nd</sup> Steelmaking Seminar - International

15 a 18 de maio de 2011 / May 15<sup>th</sup> - 18<sup>th</sup>, 2011

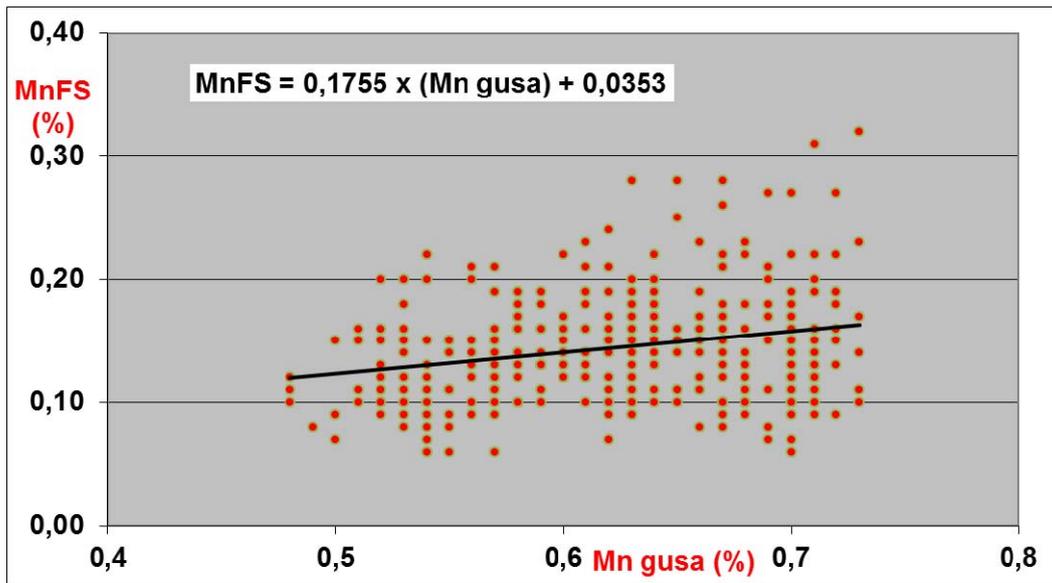


Figura 2: Relação entre teores de manganês do gusa e fim de sopro.

Com a equação da Figura 2 foi possível corrigir os valores de manganês de fim de sopro, para compatibilizar com o manganês do gusa (Tabela 3).

Tabela 3: Manganês médio de fim de sopro corrigido

Convertedor	Sem minério de Mn	Com minério de Mn
5 e 6	0,146%	0,170%
7	0,121%	0,142%

No entanto, a estratificação foi apenas para o manganês do gusa, ficando ainda as influências das variações de silício do gusa e temperatura.

Utilizando valores médios de aciarias brasileiras, Barão e Silva<sup>(1)</sup> e Barão, Silva e Silva<sup>(2)</sup> mostraram que o incremento no manganês de fim de sopro é de apenas 17% do valor aumentado no manganês do gusa. Que confirma a equação obtida na Figura 2.

Definindo o rendimento de manganês como o teor de manganês de fim de sopro em relação ao manganês no gusa ( $100 \times [\%Mn \text{ fim de sopro}] / [\%Mn \text{ gusa}]$ ), demonstraram também que o rendimento médio seria da ordem de 25%, e diminuiu com o aumento do peso de escória (Figura 3).

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

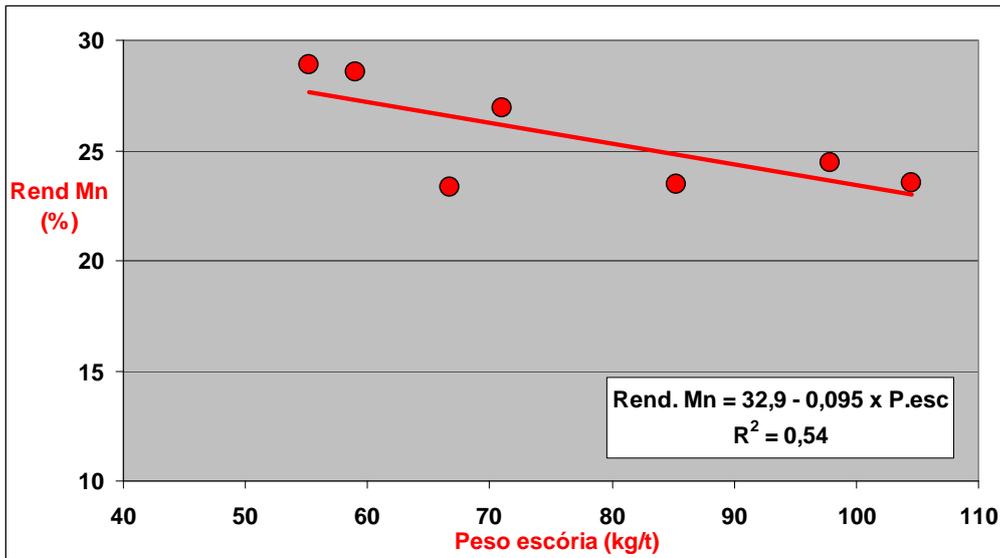


Figura 3: Influência do peso de escória no rendimento do manganês.<sup>(1,2)</sup>

### 4.2 Influência da Adição de Minério de Manganês

O pré-tratamento de desfosforação de gusa, desenvolvido no Japão, nas décadas de 1970 e 1980, 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.

Cicutti et al<sup>[3]</sup> avaliaram a evolução do manganês, através da amostragem de metal e escória durante o refino, em duas condições do teor de manganês do gusa: com 0,5% e 0,2% com adição de minério de manganês (Figura 4).

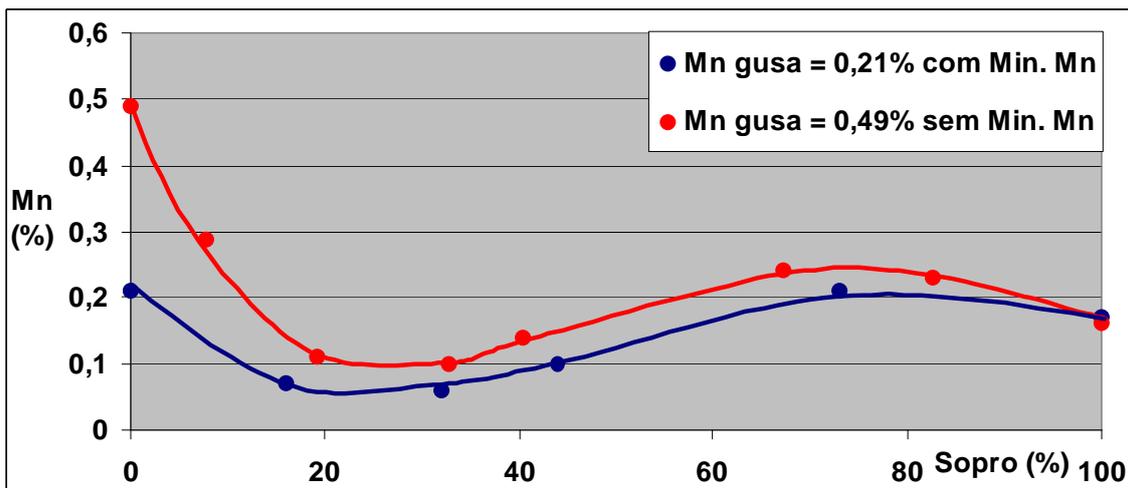


Figura 4: Evolução do Mn do banho metálico no sopro.<sup>(2,3)</sup>

É possível observar que a tendência é a mesma, para corridas com e sem adição de minério de manganês.



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 houve variação significativa no MnO da escória, que foi compensado pela adição de minério de manganês.<sup>(3,4)</sup>

Com os dados dos convertedores 5 e 6 foi realizada uma estratificação, separando as corridas com silício do gusa de 0,20% a 0,55%, manganês do gusa de 0,45% a 0,70% e temperatura de fim de sopro de 1.660°C a 1.700°C

A partir deste banco de dados foi verificada a relação entre carbono e manganês de fim de sopro para os casos sem adição de minério de manganês e para dois grupos com adições de minério de manganês (Figura 5).

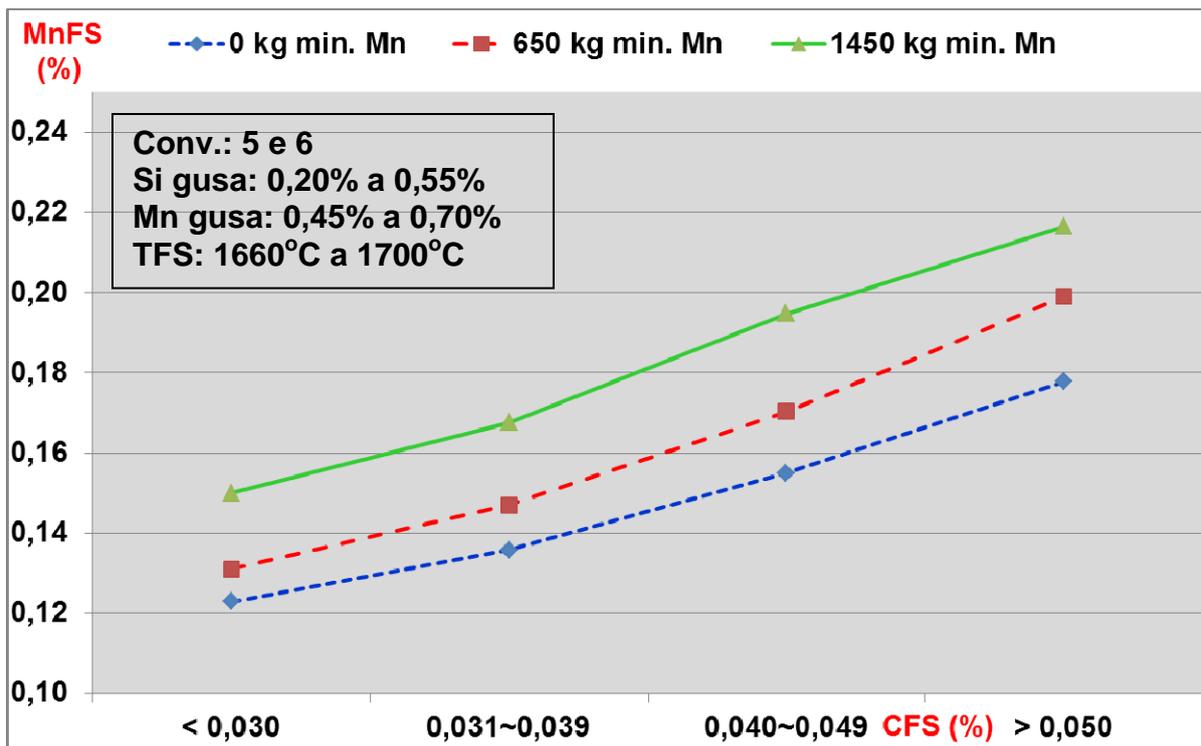


Figura 5: Relação entre carbono e manganês de fim de sopro (convertedores 5 e 6).

Pela figura é observado que para adições de minério de manganês da ordem de 650 kg por corrida (3,8 kg/t aço) ocorre um aumento médio de  $1,6 \times 10^{-2}\%$  no teor de manganês de fim de sopro e, para as adições de 1.450 kg por corrida (8,5 kg/t aço), a elevação média no teor de manganês de fim de sopro foi de  $3,4 \times 10^{-2}\%$ . Em ambos os casos é observado também uma ligeira tendência de maior incremento no teor de manganês com o aumento do carbono de fim de sopro.

A relação entre o nível de oxidação, definido pelo teor de oxigênio total, com o teor de manganês de fim de sopro, também mostrou a influencia da adição de minério de manganês. Desta forma, é nítido um maior incremento para menores teores de oxigênio total, conforme mostra a Figura 6.

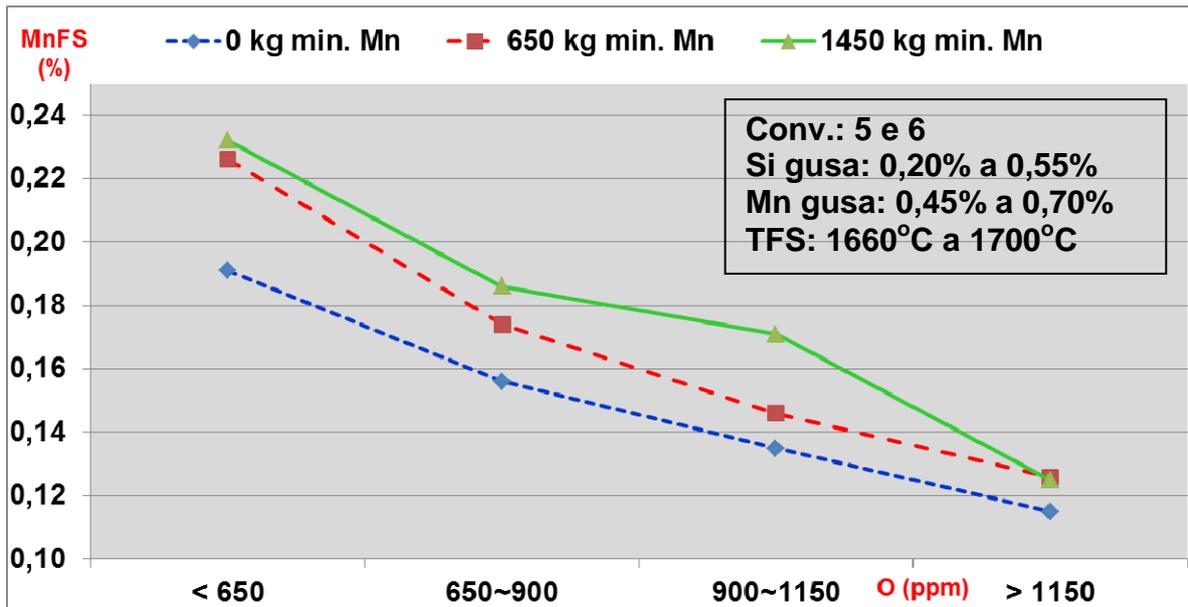


Figura 6: Relação entre oxigênio total e manganês de fim de sopro (convertedores 5 e 6).

De forma análoga, a estratificação com os dados do convertedor 7 resultou em uma relação similar entre carbono e manganês de fim de sopro (Figura 7).

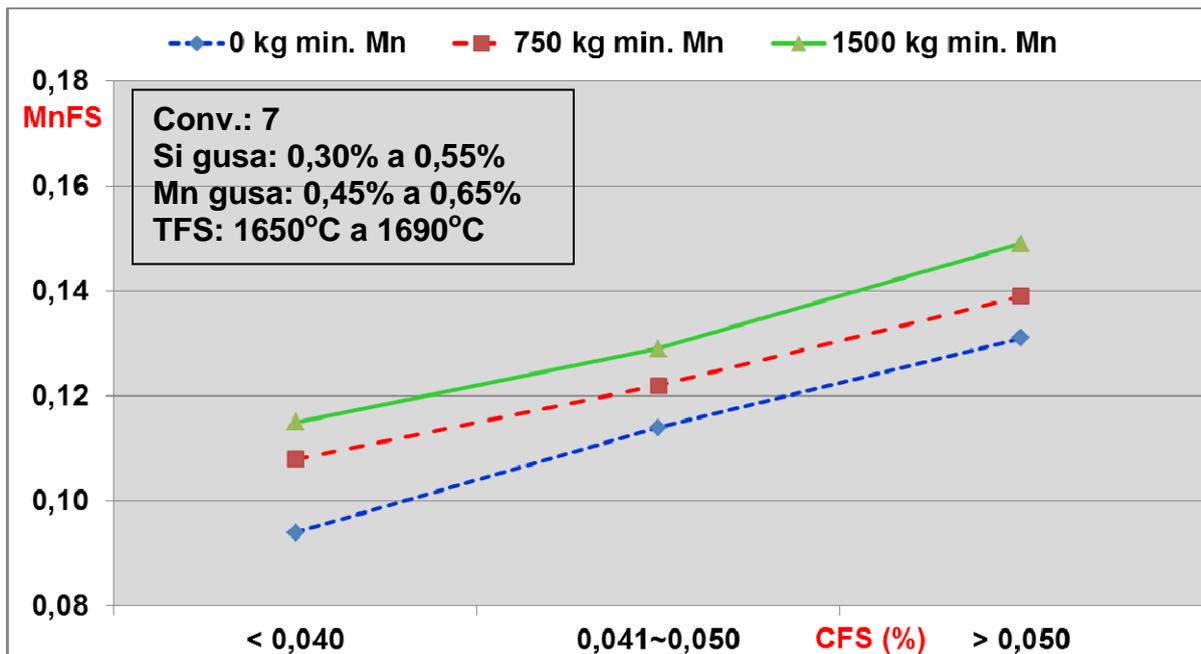


Figura 7: Relação entre carbono e manganês de fim de sopro (convertedor 7).

Assim, para uma condição média básica geral, com carbono fim de sopro de 0,05% e temperatura de 1.675°C, foi obtido um acréscimo da ordem de 0,03% no teor médio de manganês de fim de sopro com a adição de 1 tonelada de minério de manganês.

Em termos de partição do manganês entre a escória e o banho metálico, não foi observada variação significativa em função da quantidade de minério de manganês adicionado, o que leva a crer que não haja variação de rendimento. Assim, nesta condição, é possível dizer que todo o manganês de entrada no convertedor mantém



a mesma distribuição entre o metal e a escória, independente da quantidade (Figura 8).

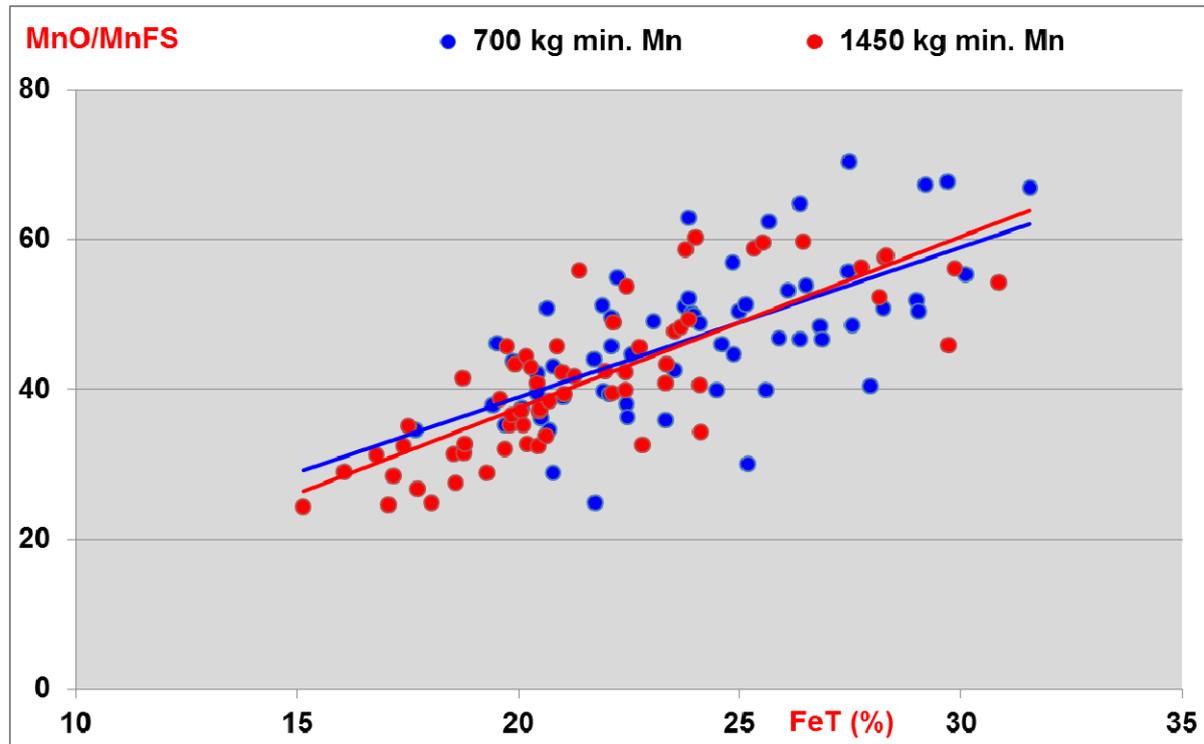


Figura 8: Influência do nível de oxidação na partição do manganês (convertedores 5 e 6).

É possível observar que para as adições de minério de manganês de 1.450 kg há uma tendência de teores mais baixos de ferro total da escória. Porém, nesta situação o teor de MnO na escória é um pouco mais alto que nas corridas com adição de apenas 700 kg, o que compensa parte deste teor mais baixo de ferro total na escória. Para o teor de oxigênio total é observada também a mesma tendência, para adição maior de minério de manganês o nível de oxidação é menor, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Dados de corridas dos convertedores 5 e 6

Min. Mn (kg)	O total (ppm)	MnO (%)	FeT (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
700	951	7,0	24,0	1,5
1450	805	8,1	21,7	1,6

No entanto, não é observada variação significativa no teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na escória e na partição do fósforo, em relação à adição de minério de manganês (Figura 9).

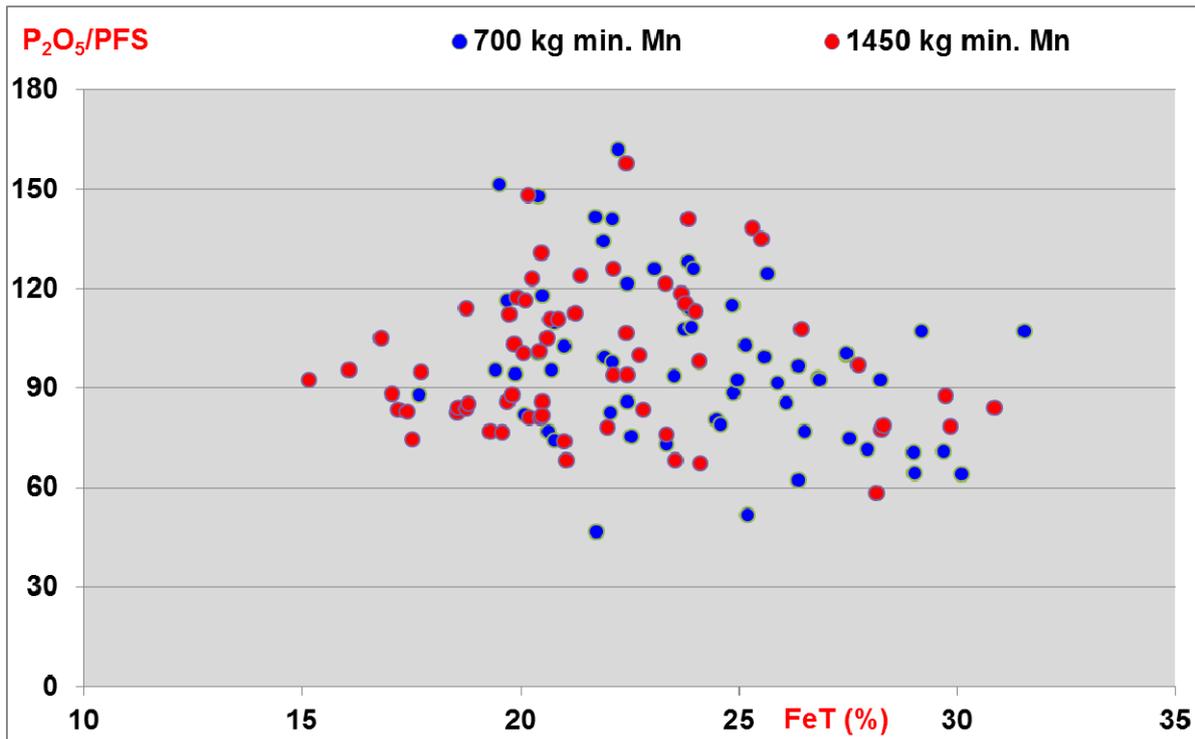


Figura 9: Relação entre ferro total da escória e partição do fósforo (convertedores 5 e 6).

A partir destes dados foi possível obter uma equação de regressão linear, que não apresentou grandes diferenças quando separado por convertedor. A equação geral para todos os convertedores é apresentada a seguir e o gráfico da Figura 10 mostra a relação entre o manganês calculado pela equação e o teor real obtido.

Equação de regressão linear:

$$\text{MnFS} = -188,6 - 0,011 \cdot \text{OxFS} + 0,125 \cdot \text{TFS} + 0,091 \cdot \text{Mngusa} + 0,362 \cdot \text{CFS} - 0,051 \cdot \text{Sigusa} + 0,001 \cdot \text{MinMn}$$

$R^2 = 0,57$       Desvio padrão = 3,7      N = 1483 (convertedores 5,6 e 7)

Sendo:

OxFS: oxigênio total de fim de sopro (ppm)

TFS: temperatura de fim de sopro (°C)

Mngusa: teor de manganês do gusa ( $10^{-2}\%$ )

Sigusa: teor de silício do gusa ( $10^{-2}\%$ )

MinMn: peso de minério de manganês (kg)

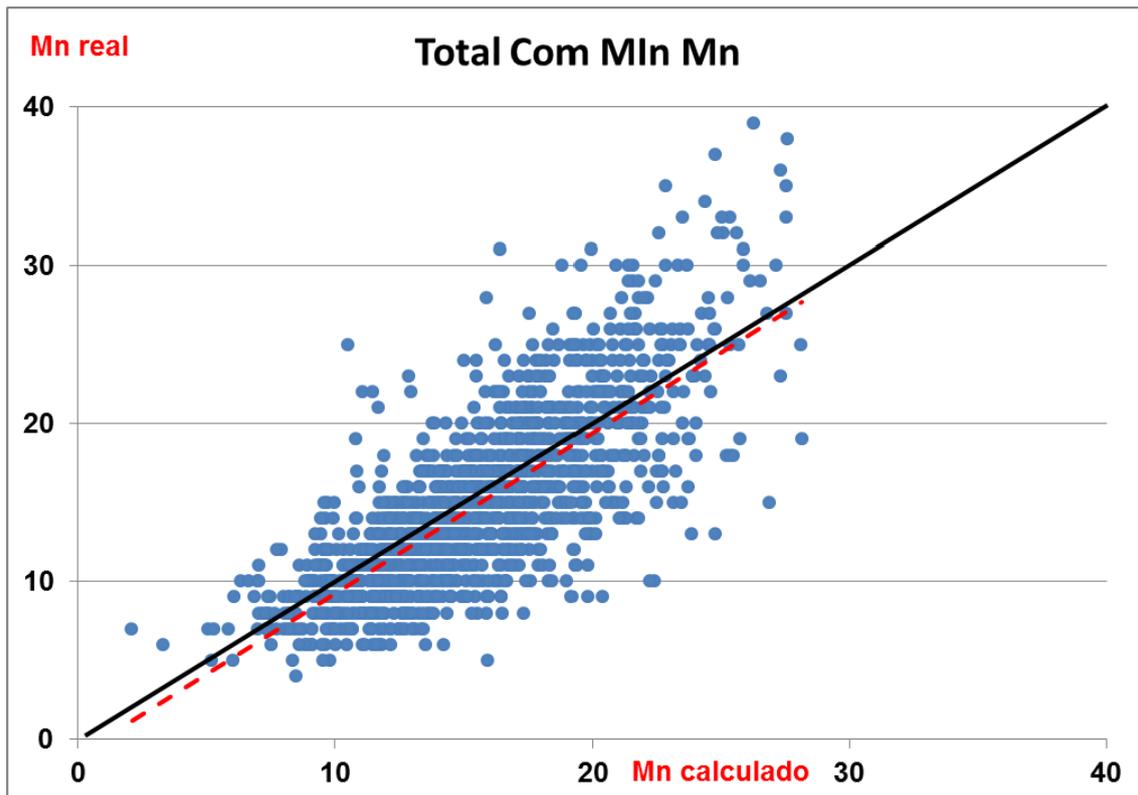


Figura 10: Equação de regressão linear (convertedores 5, 6 e 7).

## 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:

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

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

$$\text{Custo (60\%AC + 40\%MC)} = 0,136 * (0,6 * 1,50 + 0,4 * 2,40) = \text{US\$ } 0.25$$

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 redução no custo de ferro ligas da ordem de US\$ 0.25 por tonelada de aço, quando considerados os preços médios das ligas de manganês: US\$ 1,500.00/t FeMnAC e US\$ 2,400.00/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.

## 5 RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para maximizar o manganês no aço de fim de sopro a solução mais prática é o aumento do manganês carregado e redução no volume da escória.

A adição de minério de manganês 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 sopro é influenciado pelo volume de escória, manganês do gusa, nível de oxidação e temperatura.

Não foi observada influencia significativa da adição de minério de manganês nas partições de fósforo em manganês.

Para uma condição média básica, a adição de 6 kg de minério de manganês por tonelada de aço líquido acarreta um incremento de 0,03% no teor médio de manganês de fim de sopro.

Cálculos simples mostraram uma redução de custo de ferro ligas de US\$ 0,25 / t de aço, para cada 0,01% de manganês incorporado ao aço no fim de sopro.

### REFERÊNCIAS

- 1 Barão, C.D.; Silva, C. A.: Controle do Manganês de Fim de Sopro. XXXIX Seminário de Aciaria, maio de 2008, Curitiba – PR.
- 2 Barão, C.D., Silva, C. A.; Silva, I. A.: Analysis of Parameters Affecting End Blow Manganese Content at Oxygen Steelmaking. *Revue de Métallurgie*, nº 11 (November 2008), p. 556.
- 3 Cicutti, C. et al. *Study of Slag-Metal Reactions in an LD-LBE Converter*, 2<sup>nd</sup> European Steelmaking Conference, Taranto, Itália, 1997.
- 4 Barão, C.D. et al. Operação de Refino de Aço. Curso de Fabricação de Aço em Forno Básico a Oxigênio - LD, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Vitória - ES, 2008.