

DENER MARTINS DOS SANTOS

Engenheiro Metalúrgico – UFF – 1992
Mestre em Engenharia Metalúrgica – UFF – 1997

**AUTO-REDUÇÃO & FUSÃO-REDUÇÃO DE PELOTAS
CONTENDO ÓXIDO DE FERRO**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção
do Título de doutor em
Engenharia.**

SÃO PAULO

2002



**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

DENER MARTINS DOS SANTOS

**AUTO-REDUÇÃO & FUSÃO-REDUÇÃO DE PELOTAS
CONTENDO ÓXIDO DE FERRO**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção
do Título de doutor em
Engenharia.**

**Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.**

**Orientador:
Professor Associado
Marcelo Breda Mourão.**

SÃO PAULO

2002

OK



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

Aos 03 dias do mês de setembro de 2002, às 10:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Marcelo Breda Mourão, orientador do(a) candidato(a), Cyro Takano, José Deodoro Trani Capocchi, André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva e José Carlos D'Abreu, iniciou-se a Defesa de Tese de Doutorado do(a) Sr(a). **DENER MARTINS DOS SANTOS**

Título da Tese: **"AUTO-REDUÇÃO & FUSÃO-REDUÇÃO DE PELOTAS CONTENDO ÓXIDO DE FERRO"**.

Concluída a argüição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

- Prof.Dr. Marcelo Breda Mourão.....(*aprovado*)
- Prof.Dr. Cyro Takano.....(*aprovado*)
- Prof.Dr. José Deodoro Trani Capocchi.....(*aprovado*)
- Prof.Dr. André Luiz V.da C. E Silva.....(*aprovado*)
- Prof.Dr. José Carlos D'Abreu.....(*Aprovado.*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 03 de setembro de 2002.
A COMISSÃO JULGADORA

Marcelo Breda Mourão

Cyro Takano

José Deodoro Trani Capocchi

André Luiz V. da C. E Silva

José Carlos D'Abreu

Secretária: Elisabete Ap^a F.S.Ramos *Elisabete Ramos*
Obs.: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da argüição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 23/09/2002.

Ao meu Companheiro

José Márcio Jursa

... E, se tu me perguntares?...

Eu, sem dúvidas, responderei...

– Eu o amo...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS
LISTA DE ABREVIATURAS
RESUMO
ABSTRACT

| | | |
|---------|---|----|
| 1.0 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2.0 | OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 | Justificativa | 4 |
| 3.0 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 3.1 | Reação do óxido de ferro com o carbono | 6 |
| 3.1.1 | Redução carbotérmica | 6 |
| 3.1.1.1 | Redução carbotérmica em condições não-isotérmicas | 9 |
| 3.1.1.2 | Redução carbotérmica em condições isotérmicas | 10 |
| 3.1.1.3 | Fatores que influenciam na redução carbotérmica do óxido de ferro | 10 |
| 3.1.2 | Redução em fase líquida | 14 |
| 3.1.2.1 | Característica do processo de fusão-redução | 15 |
| 3.1.2.2 | Modelos cinéticos | 16 |
| 3.2 | Aglomeração a frio..... | 18 |
| 3.2.1 | Utilização do cimento Portland tipo ARI | 19 |
| 3.3 | Resíduos siderúrgicos | 22 |
| 4.0 | MATERIAIS, MÉTODOS & EQUIPAMENTOS | 24 |
| 4.1 | Materiais | 24 |
| 4.1.1 | Material a ser reduzido | 24 |
| 4.1.2 | Redutores | 26 |
| 4.1.3 | Aglomerante | 27 |
| 4.1.4 | Gás argônio | 27 |
| 4.1.5 | Cadinho de grafita | 28 |
| 4.1.6 | Banho metálico | 28 |
| 4.2 | Métodos | 30 |
| 4.2.1 | Pelotas convencionais | 31 |
| 4.2.2 | Pelotas auto-redutoras | 33 |
| 4.2.2.1 | Pelotas auto-redutoras de hematita pura | 33 |
| 4.2.2.2 | Pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro | 34 |
| 4.2.3 | Caracterização das pelotas | 35 |
| 4.3 | Equipamentos | 37 |
| 4.3.1 | Ensaio termogravimétricos | 37 |
| 4.3.2 | Ensaio de fusão-redução | 41 |
| 4.4 | Procedimento de análise de resultados | 47 |
| 4.4.1 | Ensaio termogravimétricos | 47 |
| 4.4.2 | Ensaio de fusão-redução | 50 |
| 4.4.2.1 | Cálculos cinéticos | 53 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.0 | RESULTADOS & DISCUSSÃO | 55 |
| 5.1 | Ensaio termogravimétrico | 55 |
| 5.1.1 | Redutibilidade das pelotas | 56 |
| 5.1.1.1 | Influência do tipo de redutor e da quantidade de aglomerante | 60 |
| 5.1.2 | Análise microestrutural | 66 |
| 5.1.3 | Análise cinética | 77 |
| 5.2 | Ensaio de fusão-redução | 83 |
| 5.2.1 | Redutibilidade das pelotas | 84 |
| 5.2.2 | Influência do tipo de redutor e da quantidade de aglomerante | 98 |
| 5.2.3 | Análise microestrutural | 104 |
| 5.2.3.1 | <i>Splashes</i> | 105 |
| 5.2.3.2 | Escórias | 110 |
| 5.2.3.3 | Produtos de reação | 112 |
| 5.2.4 | Modelagem do processo de fusão-redução | 121 |
| 5.2.5 | Análise cinética | 126 |
| 5.2.5.1 | Método 1: Cálculo das áreas – evolução gasosa | 126 |
| 5.2.5.2 | Método 2: Baseado na velocidade de reação | 130 |
| 5.3 | Comparação entre Auto-redução & fusão-redução | 133 |
| 6.0 | CONCLUSÕES | 146 |
| | ANEXOS | 149 |
| | Anexo I: Dados termodinâmicos | 149 |
| | Anexo II: Resultados experimentais de fusão-redução ... | 153 |
| | BIBLIOGRAFIA | 160 |
| | APÊNDICE | 165 |
| | Características das escórias | 165 |
| | PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 169 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 1: | Teor de CO em misturas CO-CO ₂ em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura ²⁸ | 7 |
| Figura 2: | Isotérma líquidus do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ⁵³ | 21 |
| Figura 3: | Distribuição das grafitas no banho metálico, sem ataque químico. (A) Perto da superfície; (B) Região central e (C) Próximo ao fundo. | 29 |
| Figura 4: | Distribuição das grafitas no banho metálico, com ataque químico de Nital 2%. (A) Perto da superfície; (B) Região central e (C) Próximo ao fundo. | 30 |
| Figura 5: | Vista frontal do misturador Turbula utilizado para homogeneização da composição da maioria das pelotas. | 31 |
| Figura 6: | Vista frontal do forno poço para efetuar a sinterização das pelotas de hematita pura. | 32 |
| Figura 7: | Representação do ciclo térmico de aquecimento e encharque s 1523K para a sinterização das pelotas de hematita pura. | 33 |
| Figura 8: | Vista frontal da máquina de ensaio de resistência à compressão Dieter. | 37 |
| Figura 9: | Representação esquemática do aparato experimental, para o ensaio termogravimétrico. | 40 |
| Figura 10: | Vista do aparato experimental utilizado nos ensaios termogravimétricos. | 40 |
| Figura 11: | Representação esquemática do forno de indução, ensaio de fusão-redução. | 41 |
| Figura 12: | Vista do forno de fusão-redução e do conjunto de equipamentos auxiliares para o seu funcionamento. (A): (1) Forno de indução; (2) Transformador de voltagem; (3) Controlador de potência (verde - vista lateral). (B): Torre de refrigeração. | 42 |
| Figura 13: | Representação esquemática do sistema de lavagem dos gases e despoeiramento. | 44 |
| Figura 14: | Sistema de conversão entre os valores experimentais descritos pelo medidor de vazão de gás digital e o valor real pelo rotâmetro..... | 45 |
| Figura 15: | Correlação entre as temperaturas registradas pelo termopar instalado entre o cadinho de trabalho e o suceptor com relação àquele situado sobre a superfície do banho metálico. | 46 |
| Figura 16: | Perda de peso máxima obtida experimentalmente para pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) e valores teóricos para esta variável sendo o controle pelas reações de Boudouard e redução dos óxidos. | 48 |
| Figura 17: | Procedimento de leitura da vazão de gás antes, durante e depois da reação de uma série de pelotas do tipo PC1 (hematita pura sinterizada) submetidas ao processo de fusão-redução a 1812K. A largura dos respectivos picos correspondem ao tempo de reação de cada uma das pelotas ensaiadas. | 51 |
| Figura 18: | Representação esquemática do cálculo da fração de reação. (A) Área total de reação formada devido a evolução do gás gerado por uma pelota. (B) Área parcial destacada após 5s de reação. (C) Área parcial destacada após 40s de reação. | 52 |
| Figura 19: | Redutibilidade das pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento): (A) de 1223 a 1323K. (B): de 1423 a 1623K. | 56 |
| Figura 20: | Redutibilidade das pelotas PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), em várias temperaturas. | 57 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 21: | Redutibilidade das pelotas PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como reductor e 10,0% em peso de cimento), em várias temperaturas. | 57 |
| Figura 22: | Redução das pelotas PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como reductor e 6,5% em peso de cimento), em várias temperaturas. | 59 |
| Figura 23: | Redução das pelotas PARR4 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como reductor e 10,0% em peso de cimento), em várias temperaturas. | 59 |
| Figura 24: | Influência do tipo de reductor na redução das pelotas auto-reductoras contendo hematita pura e 6,5% em peso de cimento, utilizando-se de curvas de redutibilidade. Redutores – PAR1: grafita; PAR3: moinha de coque e PAR5: carvão vegetal. | 60 |
| Figura 25: | Influência do tipo de reductor na redução das pelotas auto-reductoras contendo hematita pura e 10,0% em peso de cimento, utilizando-se de curvas de redutibilidade. Redutores – PAR2: grafita; PAR4: moinha de coque e PAR6: carvão vegetal. | 61 |
| Figura 26: | Influência da temperatura e do tipo de reductor nas pelotas auto-reductoras contendo hematita pura e 6,5% em peso de cimento. Redutores – PAR1: grafita; PAR3: moinha de coque e PAR5: carvão vegetal. (A) 1523K; (B) 1623K. | 62 |
| Figura 27: | Influência da temperatura e do tipo de reductor nas pelotas auto-reductoras contendo hematita pura e 10,0% em peso de cimento. Redutores – PAR2: grafita; PAR4: moinha de coque e PAR6: carvão vegetal. (A) 1523K; (B) 1623K. | 62 |
| Figura 28: | Comparação do efeito da quantidade de cimento adicionado às pelotas auto-reductoras através da utilização de curvas de redução. (A) Redutor – grafita: PAR1 (6,5% em peso) e PAR2 (10,0% em peso); (B) Redutor – moinha de coque: PAR3 (6,5% em peso) e PAR4 (10,0% em peso); (C) Redutor – carvão vegetal: PAR5 (6,5% em peso) e PAR6 (10,0% em peso). | 64 |
| Figura 29: | Efeito do aumento da quantidade de aglomerante às pelotas auto-reductoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro. PARR1(mistura de resíduos 1, moinha de coque como reductor e 6,5% de cimento), PARR2(mistura de resíduos 1, moinha de coque como reductor e 10,0% de cimento), PARR3(mistura de resíduos 2, moinha de coque como reductor e 6,5% de cimento), PARR4(mistura de resíduos 2, moinha de coque como reductor e 10,0% de cimento). | 65 |
| Figura 30: | Microscopia ótica, sem ataque químico. Formação de partículas de ferro metálico oriundos de pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como reductor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante): (A) 1273K; (B) 1623K. | 66 |
| Figura 31: | Uma partícula de ferro contida no produto de reação de uma pelota PAR1 (hematita pura, grafita como reductor e 6,5% em peso de cimento) ensaiada a 1623K. MEV, elétrons secundários. | 67 |
| Figura 32: | EDS realizado na partícula metálica, região assinalada da amostra na figura 31, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como reductor e 6,5% em peso de cimento), ensaiada a 1623K. | 68 |
| Figura 33: | Formação de partículas de ferro metálico esféricas nos produtos de reação oriundos de pelota PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como reductor e 10,0% em peso de cimento) ensaiada a 1523K, MEV: (A) Elétrons secundários; (B) Elétrons retroespalhados. | 68 |
| Figura 34: | Partículas de ferro constituindo o produto de reação oriundo de pelota PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como reductor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante), ensaiada a 1523K; MEV, elétrons retroespalhados. | 69 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 35: | EDS, PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento), local assinalado da amostra na figura 34, ensaiada a 1523K. (A) Ponto 1; (B) Ponto 2. | 70 |
| Figura 36: | Morfologia do produto de reação oriundo de pelota PAR3 (hematita pura, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) ensaiada a 1573K, MEV: (A) Elétrons secundários; (B) Elétrons retroespalhados. | 71 |
| Figura 37: | EDS, no ponto 1 da pelota PAR3 (hematita pura, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), mostrada na figura 36B, ensaiada a 1573K. | 72 |
| Figura 38: | Morfologia do produto de reação formado de uma pelota PAR3 (hematita pura, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), ensaiada a 1623K, MEV: (A) Elétrons secundários e (B) Elétrons retroespalhados. | 73 |
| Figura 39: | EDS, no produto de reação oriundo de uma pelota PAR3 (hematita pura, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), regiões assinaladas da amostra na figura 37 B, ensaiada a 1623K, em dois locais específicos. (A): Ponto 1; (B): Ponto 2. | 74 |
| Figura 40: | Morfologia do produto de reação oriundo de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), temperatura de análise 1573K, tempo de reação aproximadamente 400s. Microscopia ótica, amostra sem ataque químico. Aumentos: (A) 0,1mm e (B) 40 μ m. | 75 |
| Figura 41: | Morfologia de um produto de reação oriundo de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), temperatura de análise 1623K, tempo de reação aproximadamente 350s. Microscopia ótica, amostra sem ataque químico. Aumentos: (A) 1mm e (B) 0,1mm. | 75 |
| Figura 42: | Morfologia de um produto de reação oriundo de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), temperatura de análise 1473K, tempo de reação superior a 800s. Microscopia ótica, amostra com ataque químico. | 76 |
| Figura 43: | Morfologia dos produtos de reação originários de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos de mesma composição de mistura e diferentes quantidades de cimento, temperatura de análise 1623K, tempo de reação aproximadamente 200s, microscopia ótica com ataque químico. (A) PARR3 (mistura de resíduo 2, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento); (B) PARR4 (mistura de resíduo 2, moínha de coque como redutor e 10,0% de cimento). | 77 |
| Figura 44: | Método de obtenção dos valores das constantes cinéticas de velocidade de reação para cada temperatura de análise, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 78 |
| Figura 45: | Cálculo da energia de ativação aparente através da curva $\ln k \times 1/T$, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante). | 79 |
| Figura 46: | Cálculo da energia de ativação aparente, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento). (A): 1223 a 1473K; (B): 1473 a 1623K. | 80 |
| Figura 47: | Método de obtenção dos valores das constantes de velocidade de reação em cada temperatura de ensaio, pelota PAR3 (hematita pura, moínha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 81 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 48: | Cálculo da energia de ativação aparente, pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 81 |
| Figura 49: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC1 (hematita pura e sinterizada) a 1611K. | 89 |
| Figura 50: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC1 (hematita pura e sinterizada) a 1762K. | 89 |
| Figura 51: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC1 (hematita pura e sinterizada) a 1912K. | 89 |
| Figura 52: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) a 1611K. | 90 |
| Figura 53: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) a 1661K. | 90 |
| Figura 54: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) a 1912K. | 90 |
| Figura 55: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARI (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1611K. | 91 |
| Figura 56: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARI (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1762K. | 91 |
| Figura 57: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARI (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1912K. | 91 |
| Figura 58: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1623K. | 92 |
| Figura 59: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1723K. | 92 |
| Figura 60: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1823K. | 92 |
| Figura 61: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1623K. | 93 |
| Figura 62: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1723K. | 93 |
| Figura 63: | Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1823K. | 93 |
| Figura 64: | Redutibilidade das pelotas do tipo PC1 (hematita pura e sinterizada) nos ensaios de fusão-redução. | 94 |
| Figura 65: | Redutibilidade das pelotas do tipo PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) nos ensaios de fusão-redução. | 95 |
| Figura 66: | Redutibilidade das pelotas do tipo PARI (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) nos ensaios de fusão-redução. | 96 |
| Figura 67: | Redutibilidade das pelotas do tipo PARR1 (mistura de resíduo 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) nos ensaios de fusão-redução. | 97 |
| Figura 68: | Redutibilidade das pelotas PARR3 (mistura de resíduo 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) nos ensaios de fusão-redução. | 98 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 69: | Influência do tipo de redutor no processo de fusão–redução de pelotas auto–redutoras. Pelotas: PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante); PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante) e PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). | 99 |
| Figura 70: | Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas convencionais aglomeradas a quente e a frio no processo de fusão–redução. Pelotas: PC1 (hematita pura sinterizada), PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) e PC3 (hematita pura e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). | 100 |
| Figura 71: | Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas de hematita pura no processo de fusão–redução: PC1 (hematita pura sinterizada), PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). | 102 |
| Figura 72: | Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas de hematita pura no processo de fusão–redução: PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), PC3 (hematita pura e 10,0% em peso de cimento como aglomerante), PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). | 103 |
| Figura 73: | Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas auto–redutoras de resíduos siderúrgicos no processo de fusão–redução. Pelotas: PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) e PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante).(A) 1573K e (B) 1823K. | 104 |
| Figura 74: | Características morfológicas dos <i>splashes</i> situado na parede do cadinho de trabalho. (A) Vista frontal, MEV com elétrons secundários; (B) Vista da parte posterior, MEV com elétrons secundários e (C) Vista da parte posterior, MEV com elétrons retroespalhados. | 106 |
| Figura 75: | EDS na superfície do <i>splash</i> situado na parede do cadinho de trabalho, amostra descrita na figura 74A. | 107 |
| Figura 76: | Característica morfológica do <i>splash</i> situado no duto central. (A) Vista frontal, MEV com elétrons secundários; (B) Vista posterior, MEV com elétrons secundários e (C) Vista posterior, MEV com elétrons retroespalhados. | 108 |
| Figura 77: | EDS na superfície do <i>splash</i> situado no duto central descrito na figura 76A. | 109 |
| Figura 78: | Característica morfológica da camada de escória formada após o ensaio com pelotas auto–redutoras PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante), MEV com elétrons retroespalhados. | 111 |
| Figura 79: | EDS realizado no ponto 1 da amostra de escória descrita na figura 78. | 111 |
| Figura 80: | Microscopia ótica, ataque químico de Nital 2%. Microestrutura de um produto de reação após o ensaios de fusão–redução com pelota PC1 (hematita pura e sinterizada), ataque de Nital 2%. Escalas: (A) 0,1mm e (B) 40 μ m. | 112 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Figura 81: | Microscopia ótica, ataque químico de Nital 2%. Microestrutura de um produto de reação após o ensaios de fusão–redução com pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), ataque de Nital 2%. Escalas:(A)40 µm e (B)20 µm. | 113 |
| Figura 82: | Estrutura do produto de reação formado após ensaios de fusão–redução com pelotas auto–redutoras PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante). (A) MEV, elétrons secundários; (B) Microscopia ótica. | 114 |
| Figura 83: | Características estruturais de um produto de reação oriundo de pelota auto–redutora PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante), no processo de fusão–redução. MEV: (A) Elétrons secundários; (B) elétrons retroespalhados. | 115 |
| Figura 84: | EDS realizado no ponto 1 da amostra do produto de reação descrito na figura 83B. | 116 |
| Figura 85: | EDS realizado no ponto 2 da amostra do produto de reação descrito na figura 83B. | 117 |
| Figura 86: | EDS realizado no ponto 3 da amostra do produto de reação descrito na figura 83B. | 117 |
| Figura 87: | Microscopia ótica. Distribuição das grafitas no produto de reação após ensaio de fusão–redução com pelotas auto–redutoras PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). (A) Sem ataque químico e (B) Com ataque químico, Nital 2%. | 118 |
| Figura 88: | Microscopia ótica, sem ataque químico. Microestrutura do produto de reação após ensaios de fusão–redução com pelotas auto–redutoras PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). Escalas: (A) 1mm; (B) 40 µm. | 119 |
| Figura 89: | Microscopia ótica, com ataque de Nital 3%, Microestrutura de um produto de reação obtido após o ensaio de fusão–redução com pelotas auto–redutoras do tipo PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). | 120 |
| Figura 90: | Microscopia ótica com ataque de Nital 3%. Microestrutura de um produto de reação obtido após o ensaio de fusão–redução com pelotas auto–redutoras do tipo PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante). Escalas: (A) 40 µm; (B) 20 µm. | 120 |
| Figura 91: | Microscopia ótica, sem ataque químico. Microestrutura de um produto de reação formado após ensaios de fusão–redução com pelotas auto–redutoras PARR5 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor, 6,5% em peso de cimento como aglomerante). | 121 |
| Figura 92: | Ajuste da equação cinética de primeira ordem aos resultados experimentais para cada temperatura de análise durante o período de intensa reação das pelotas convencionais PC1 (hematita pura e sinterizadas) no processo de fusão–redução para a obtenção das constantes cinéticas de velocidade de reação. | 127 |
| Figura 93: | Cálculo da energia de ativação aparente através do emprego da relação $\ln k \times 1/T$, pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada), processo de fusão–redução. | 127 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Figura 94: | Ajuste da equação cinética de primeira ordem aos resultados experimentais para cada temperatura de análise durante o período de intensa reação das pelotas convencionais PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) no processo de fusão-redução para a obtenção das constantes cinéticas de velocidade de reação. | 128 |
| Figura 95: | Cálculo da energia de ativação aparente através do emprego da relação $\ln k \times 1/T$, pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), processo de fusão-redução. | 129 |
| Figura 96: | Cálculo da energia de ativação aparente utilizando a relação $\ln V \times 1/T$, pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada), processo de fusão-redução. ... | 130 |
| Figura 97: | Cálculo da energia de ativação aparente utilizando a relação $\ln V \times 1/T$, pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), processo de fusão-redução. | 132 |
| Figura 98: | Comparação do desempenho de pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução. | 134 |
| Figura 99: | Comparação do desempenho de pelotas PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução. | 134 |
| Figura 100: | Comparação do desempenho de pelotas PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução. | 135 |
| Figura 101: | Comparação do desempenho de pelotas PARR5 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor, 6,5% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução. | 135 |
| Figura 102: | Influência da temperatura de redução tanto no processo de auto-redução (ensaio termogravimétrico), quanto no de fusão-redução, para atingir a fração de reação de 0,9. (A) Pelotas auto-redutoras PAR1 (Hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante). (B) Pelotas auto-redutoras PARR1 (Mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante). | 136 |
| Figura 103: | Velocidade média de reação na auto-redução de pelotas auto-redutoras em função da temperatura do ensaio. Pelotas: PAR1 (Hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante); PAR2 (Hematita pura, grafita como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR4 (Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR6 (Hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante). | 138 |
| Figura 104: | Velocidade média de reação na fusão-redução de pelotas auto-redutoras em função da temperatura do ensaio. Pelotas: PAR1 (Hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante); PAR2 (Hematita pura, grafita como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR4 (Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR6 (Hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante). | 138 |

| | | |
|--------------------|---|------------|
| Figura 105: | Comparação da velocidade média de reação na auto-redução & fusão-redução de pelotas auto-redutoras em função da temperatura de ensaio. PAR4 (Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR6 (Hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante). | 139 |
| Figura 106: | Comparação entre pelotas auto-redutoras de hematita pura com as de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, em ensaio termogravimétrico e fusão-redução. (A) Auto-redução: 1523K. (B) Auto-redução: 1623K. (C) Fusão-redução: 1573K. (D) Fusão-redução: 1623K. PAR4 (Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante) e PARR2 (Mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante). | 140 |
| Figura 107: | Diagrama de Ellingham da variação da energia livre padrão para a formação de vários óxidos, em função da temperatura ⁷⁴ | 151 |
| Figura 108: | Diagrama de fase para o sistema CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ⁷⁸ . Temperaturas das isotérmicas líquidas em graus Celcius. | 167 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Tabela 1: | Equações matemáticas para auxiliar na descrição do mecanismo de reação no estado sólido ¹⁶ | 13 |
| Tabela 2: | Valores de energia de ativação e mecanismo controlador para a reação entre o óxido de ferro e o carbono. | 14 |
| Tabela 3: | Valores de energia de ativação e o mecanismo controlador para o processo de fusão-redução do óxido de ferro. | 18 |
| Tabela 4: | Composição (% em peso) dos diversos resíduos siderúrgicos utilizados. | 25 |
| Tabela 5: | Proporção (% em peso) em que os resíduos foram misturados. | 26 |
| Tabela 6: | Análise imediata (% em peso) – bases seca – carvões. | 26 |
| Tabela 7: | Composição (% em peso) das cinzas – moinha de coque. | 27 |
| Tabela 8: | Composição (% em peso) – cimento Portland tipo ARI ⁵⁰ | 27 |
| Tabela 9: | Tipos de ensaios, composições e características físicas dos diversos tipos de pelotas utilizadas. | 38 |
| Tabela 9-A: | Quantidade (% em peso) de elementos contidos na mistura de resíduos para cada tipo de pelota auto-redutora utilizada. | 39 |
| Tabela 10: | Comparação das temperaturas (K) medidas pelo termopar em dois pontos distintos do forno de indução. | 46 |
| Tabela 11: | Valores experimentais obtidos da fração de perda de peso máxima das pelotas auto-redutoras PAR3. | 49 |
| Tabela 12: | Relação dos valores da fração de perda de peso máxima adotados para o cálculo da fração de reação de cada tipo de pelotas auto-redutoras. | 49 |
| Tabela 13: | Valores das constantes de velocidade de reação para cada temperatura de análise para os ensaios termogravimétricos envolvendo pelotas do tipo PAR1 e PAR3. (PAR1: hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) e (PAR3: hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 79 |
| Tabela 14: | Resultados dos experimentos cinéticos termogravimétricos para os diversos tipos de pelotas auto-redutoras. | 83 |
| Tabela 15: | Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada). | 86 |
| Tabela 16: | Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento). | 86 |
| Tabela 17: | Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 88 |
| Tabela 18: | Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 88 |
| Tabela 19: | Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento). | 88 |
| Tabela 20: | Materiais constituintes dos splashes formados nos ensaios de fusão-redução dos diferentes tipos de pelotas. | 110 |
| Tabela 21: | Relação entre o tempo total e aquele de intensa reação, além da constante cinética de velocidade (k) para pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada). | 127 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Tabela 22: | Valores de energia de ativação aparente para pelotas convencionais calculados a partir da evolução gasosa. | 128 |
| Tabela 23: | Relação entre o tempo total e aquele de intensa reação, além da constante de velocidade (k) para pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante). | 129 |
| Tabela 24: | Valores de energia de ativação aparente para pelotas auto-redutoras calculados a partir da evolução gasosa. | 130 |
| Tabela 25: | Velocidade média de reação para as pelotas convencionais PC1 (hematita pura e sinterizada) nas diferentes temperaturas de análise. . | 130 |
| Tabela 26: | Valores de energia de ativação aparente para pelotas convencionais calculados a partir da velocidade média de reação. | 131 |
| Tabela 27: | Valores de energia de ativação aparente para pelotas auto-redutoras PAR1(hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante) nas diferentes temperaturas de análise. | 131 |
| Tabela 28: | Valores de energia de ativação aparente para pelotas auto-redutoras calculados a partir da velocidade média de reação. | 132 |
| Tabela 29: | Relação dos valores de energia de ativação aparente e possíveis etapas controladoras da cinética de redução para as pelotas convencionais e auto-redutoras em ambos ensaios. | 145 |
| Tabela 30: | Energia livre padrão de algumas reações de interesse. $\Delta G^O = A + BT$ [ref.: 75 a 77]. | 149 |
| Tabela 31: | Energia livre padrão de algumas reações, com elementos dissolvidos. $\Delta G^O = A + BT$ [ref.: 75 a 77]. | 150 |
| Tabela 32: | Capacidade calorífica: $C_p = a + bT + cT^2$ (cal/mol) [ref.: 75 a 77]. . | 150 |
| Tabela 33: | Características termodinâmicas de alguns compostos e gases de interesse; [ref.: 75 a 77]. | 152 |
| Tabela 34: | Resultados experimentais de fusão-redução com pelotas convencionais PC1 (hematita pura sinterizada). | 153 |
| Tabela 35: | Resultados experimentais com pelotas convencionais PC2 (hematita pura e 6,5% de cimento como aglomerante). | 154 |
| Tabela 36: | Resultados experimentais com pelotas convencionais PC3 (hematita pura e 10,0% de cimento como aglomerante). | 154 |
| Tabela 37: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como redutor). | 155 |
| Tabela 38: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% de cimento como redutor). | 156 |
| Tabela 39: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como redutor). | 156 |
| Tabela 40: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como redutor). | 157 |
| Tabela 41: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como redutor). | 157 |
| Tabela 42: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como redutor). | 158 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Tabela 43: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como redutor). | 158 |
| Tabela 44: | Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR5 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como redutor). | 159 |
| Tabela 45: | Característica de basicidade das escórias geradas de pelotas aglomeradas a frio. | 167 |
| Tabela 46: | Quantidade de escória por pelota auto-redutora de resíduo siderúrgico de diferentes composições químicas. | 168 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------|--|
| $g(\alpha)$ | Representação genérica de equação cinética; |
| k | Constante cinética de velocidade de reação (1/s); |
| t | Tempo (s); |
| k_0 | Fator de frequência; |
| E_A | Energia de ativação aparente (J/mol); |
| R | Constante universal dos gases (J/mol.K); |
| T | Temperatura (K); |
| MO | Óxido de um metal qualquer passível de hidratação; |
| n | Número de moles; |
| LOGFF | Lama do sistema de limpeza de gases primários; sistema OG – fração fina; |
| LOGFG | Lama do sistema de limpeza de gases primários; sistema OG – fração grossa; |
| LETRAL | Lama da estação de tratamento e recirculação de águas das laminações; |
| STRA | Sistema de tratamento e recirculação de águas; |
| LAF2FF | Lama do sistema de tratamento do alto – forno 2 fração fina; |
| LAF2FG | Lama do sistema de tratamento do alto – forno 2 fração grossa; |
| PEDGA#2 | Pó do sistema de despoeiramento da estação de dessulfuração de gusa da aciaria #2; |
| PCOLAF2 | Pó do coletor do sistema de despoeiramento do alto forno 2; |
| PC | Pelota convencional; |
| PAR | Pelota auto-redutora de hematita pura; |
| PARR | Pelota auto-redutora de resíduo siderúrgico contendo óxido de ferro; |
| ARI | Alta resistência inicial; |
| f_r | Fração de reação; |
| M_i | Peso inicial da pelota (g); |
| M_t | Peso da pelota em um instante t (g); |
| M | Fração correspondente a perda de peso máxima da pelota; |
| M_f | Peso final da pelota (g); |
| V_g | Vazão de gás (l/min); |
| t_p | Tempo parcial de reação (s); |
| t_r | Tempo total de reação (s); |
| V_i | Velocidade média de reação da espécie i (mol/s); |
| C_i | Concentração do elemento i (mol); |
| or | Ordem de reação; |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura; |
| EDS | Electrons diffraction spectrum. |

RESUMO

Este trabalho aborda a auto-redução carbotérmica do óxido de ferro combinado com diferentes materiais carbonáceos (grafita, moinha de coque e carvão vegetal), aglomerados na forma de pelotas. Estas pelotas são denominadas auto-redutoras, e cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial) foi utilizado como aglomerante. A redução das pelotas auto-redutoras foi estudada tanto no estado sólido (empregou-se forno de resistência), quanto pela fase líquida utilizando-se um banho metálico de Fe-C saturado. Pelotas convencionais (sem a presença de redutor na composição) também foram utilizadas na redução pela fase líquida.

Os resultados indicam que a redução das pelotas auto-redutoras no estado sólido, abaixo de 1473K, sofre influência do tipo de redutor, quantidade de aglomerante e da temperatura. Nas temperaturas superiores a 1473K, estes parâmetros não influenciam significativamente no processo. Análises microscópicas indicam que a formação do ferro metálico, em pelotas auto-redutoras de óxido de ferro puro, ocorre na forma de partículas ao longo de toda a pelota. No caso de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos, a formação do ferro metálico ocorre de modo mais pronunciado a partir das camadas mais externas. O mecanismo controlador da redução das pelotas auto-redutoras, em temperaturas até 1473K, indica ser a reação de Boudouard. Acima de 1473K, o transporte de calor desponta como o possível mecanismo controlador.

Pelotas convencionais submetidas a redução pela fase líquida, apresentaram longos tempos de reação, em temperaturas abaixo de 1711K, devido a provável formação da wustita sólida, na interface de reação entre as pelotas convencionais e o banho metálico. Este fenômeno, apresentado pelas pelotas convencionais, não ocorreu com as auto-redutoras. Análises microscópicas em ensaios interrompidos a 1623K, indicam que a formação do ferro metálico nas pelotas auto-redutoras submetidas a redução pela fase líquida, ocorre similarmente a redução no estado sólido. As pelotas convencionais sinterizadas possuem elevadas velocidades de redução em temperaturas superiores a 1711K, se comparadas com as aglomeradas a frio. Contudo, abaixo de 1711K, ambos tipos de pelotas convencionais possuem mesmas velocidades de redução. Análises cinéticas indicam que nas pelotas convencionais sinterizadas, a etapa controladora é possivelmente a reação de gaseificação do carbono

do banho; enquanto que para as aglomeradas a frio, o controle misto. O passo controlador demonstra ser o transporte de calor, para as pelotas auto-redutoras de óxido de ferro puro.

ABSTRACT

The present work deals the carbothermic reduction of iron oxides when the carbonaceous material and the iron oxide are agglomerated together in the form of composite pellets. Two different processes of reduction were studied: in the solid state (by heating the pellets in a resistance furnace) and in the presence of a liquid iron bath. Also experiments of reduction of conventional pellets in the iron bath were performed for comparison. The experimental results have shown that up to 1473 K the rate of the process in the solid state is affected by the type of the carbonaceous material and the amount of Portland cement used as binder, together with a strong influence of the temperature. Above 1473 K, the effect of these parameters in the reaction rate is diminished. Microscopic analysis has detected the formation of metallic iron throughout the pellets, when pure iron oxide is used. When pellets containing wastes from steelplant were tested, it was observed that the formation of metallic iron is more pronounced at the external layers of the pellets. The controlling mechanism of the overall reaction was determined to be the reaction of gasification of carbon (Boudouard reaction) up to 1473 K, and heat transfer above this temperature.

The conventional pellets submitted to reduction by the iron-carbon bath presented a high reduction time at temperatures below to 1711 K; this fact probably occurred due to presence of solid wustite at the interface pellet-bath. On the other hand, carbon-bearing pellets did not presented this behavior. Microscopic analysis showed that the composite pellets added to the iron-carbon bath presented the formation of iron particles in a way similar to the observed in the reduction in the electric resistance furnace. Conventional pellets that have been submitted to sintering at high temperatures presented higher reaction rates in the iron-bath at temperatures above 1711 K than the carbon-bearing pellets that were cold bonded, whereas at lower temperatures both presented similar rates. Kinetic analysis indicated that for sintered conventional pellets the rate-controlling step is the reaction of gasification of the carbon dissolved in the iron bath, whereas for conventional cold bonded pellets the reduction is controlled by a mixed mechanism. For carbon bearing pellets, heat transfer controls the rate.

1.0 – Introdução

A interpretação e caracterização dos fenômenos ligados a redução dos óxidos de ferro são objetos de estudos ao longo de vários anos, e estão associadas ao desenvolvimento dos altos-fornos. Entretanto, somente a partir da segunda metade do século passado, os maiores avanços tecnológicos na produção de ferro conhecidos até hoje, foram alcançados. Atualmente, visando atender tanto as crescentes exigências de mercado, quanto a legislação ambiental, realizam-se novos estudos para o aprimoramento das práticas operacionais existentes e para o desenvolvimento de equipamentos mais modernos, que possibilitem diminuir o custo durante a produção do ferro. Uma vertente destes estudos científicos está direcionada para a recuperação do ferro contido nos resíduos siderúrgicos, que são gerados durante a fabricação do aço.

Alguns aspectos da redução dos óxidos de ferro ainda merecem pesquisas para se aprofundar os conhecimentos, tais como: redução dos óxidos de ferro em temperaturas próximas a de fusão sem a formação da fase líquida; ou então, a respeito da redução do óxido de ferro misturado com o próprio redutor, utilizando um banho metálico †. Estes assuntos relacionados são ainda objetos de pesquisas que normalmente são realizadas com óxidos puros, devido às dificuldades naturais de interpretação e caracterização desses resultados. Após a realização destes estudos, os mesmos transformam-se em base teórica quando se estende para aglomerados de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, visando a reciclagem do ferro metálico. Este procedimento não se limita apenas à reciclagem do ferro metálico, mas a todos os metais de interesse econômico contidos em resíduos industriais.

Muitos dos resíduos gerados nas diferentes unidades de uma usina siderúrgica integrada, contêm óxidos de ferro que são passíveis de serem novamente processados. Alguns destes resíduos já se tornam matérias-primas para as indústrias de cimento, pavimentação e etc... Esta recuperação do ferro contido nos resíduos siderúrgicos pode ocorrer através de processos metalúrgicos como a auto-redução carbotérmica e a redução em fase líquida. No primeiro caso o produto obtido é o ferro esponja; ao passo que no segundo caso, é o ferro gusa. Há ainda algumas incógnitas

† Neste trabalho o banho metálico consiste em uma liga Fe-C com composição eutética.

sobre os processos citados, quando utilizados na reciclagem dos resíduos siderúrgicos. Entre elas podemos citar:

- 1 – Seria melhor recuperar este ferro e utilizá-lo na própria usina integrada, ou seria mais conveniente destinar estes resíduos para que fossem processados por terceiros?
- 2 – Qual seria a aglomeração mais conveniente destes resíduos a serem processados: na forma de pelotas ou briquetes, sinterizados ou não?
- 3 – Quanto a composição química do aglomerado, seria mais eficiente colocar o redutor intrinsecamente misturado com o resíduo (aglomerado auto-redutor)?
- 4 – Qual o aglomerante que proporcionaria as características mecânicas desejadas aos aglomerados, tendo em vista os equipamentos de produção disponíveis, se optasse por aglomeração a frio?
- 5 – Qual a faixa de temperatura seria mais conveniente, durante o processamento dos resíduos, a adição de pelotas ou briquetes com uma ou outra característica citada nos itens 2 a 4, seria a mais conveniente?
- 6 – É tecnicamente viável a recuperação do ferro em todos os tipos de resíduos siderúrgicos gerados isoladamente ou misturados entre si?

Através de observações realizadas até o presente momento conclui-se que ainda não há respostas técnicas satisfatórias para todos os citados questionamentos, uma vez que a característica ideal de aglomeração do resíduo depende muito do tipo de equipamento disponível, ora em uso, e de sua respectiva marcha de operação. Outras variáveis, além das seis citadas acima podem ser acrescidas de acordo com as características do processo que se quer empregar e do tipo de resíduo trabalhado. Entretanto, as características mais gerais a respeito do comportamento de tais materiais (resíduos) durante o seu processamento podem ser obtidos. Primeiramente, deve-se conhecer as principais variantes do processo utilizando-se somente óxidos de ferro e assim, desenvolver os estudos para caracterizá-las, tendo em vista as condições existentes. Posteriormente, ampliar estas linhas de pesquisas para o conhecimento dos aspectos termodinâmicos e cinéticos da redução dos aglomerados de resíduos siderúrgicos. Através do estudo termodinâmico obter-se-iam informações a respeito da possibilidade de ocorrência ou não, de determinadas reações químicas durante o

processo. Ao passo que em pesquisas cinéticas, seriam fornecidas informações úteis a respeito da velocidade da reação bem como das condições mais favoráveis para a obtenção do ferro.

O desenvolvimento deste trabalho foi feito pela seleção de alguns dos parâmetros citados acima. A forma de aglomeração dos materiais utilizados consistiu na pelotização e os processos de cura foram:

- 1 – Sinterização (pelotas convencionais);
- 2 – Aglomeração a frio (pelotas convencionais e auto-redutoras).

A auto-redução carbotérmica em elevadas temperaturas, sem a formação da fase líquida é analisada na forma de pelotas auto-redutoras, tanto de óxido de ferro puro, quanto de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro. A redução pela fase líquida analisa o processamento tanto de pelotas auto-redutoras, quanto convencionais (sem adição de redutor em sua composição química). A influência de outros parâmetros também é objeto de estudo. Destacam-se entre eles:

- 1 – Tipo de redutor;
- 2 – Quantidade de aglomerante.

2.0 – Objetivos

Os objetivos deste trabalho podem ser assim sumarizados:

1. Analisar os aspectos da redução do óxido de ferro na forma de pelotas auto-redutoras, tanto na auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos), quanto na fusão-redução. Analisar, também, a redução de pelotas convencionais de hematita pura na fusão-redução;
2. Comparar a redução das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro na auto-redução e fusão-redução;
3. Investigar, através da análise microscópica, a formação do ferro metálico nas pelotas submetidas a redução em ambos processos de redução;
4. Analisar as influências tanto do tipo de redutor quanto da quantidade de aglomerante na redução das pelotas, e também da temperatura;
5. Realizar análise cinética da redução das pelotas contendo óxidos de ferro puro, submetidas a ensaios termogravimétricos e de fusão-redução;

2.1 – Justificativa

Este trabalho tem como linha de pesquisa o estudo dos aspectos cinéticos envolvidos na obtenção do ferro empregando tanto a auto-redução, quanto a fusão-redução de pelotas contendo óxido de ferro puro ou em resíduo siderúrgico. Na auto-redução o produto consiste em um ferro esponja e na fusão-redução a recuperação do ferro contido nos mais diferentes tipos de pelotas consiste na sua incorporação ao banho metálico. Para se alcançar este objetivo foi desenvolvida uma linha de pesquisa, iniciando-se com materiais puros para melhor caracterizar a recuperação do ferro em condições e temperaturas pré-determinadas. Num estudo mais acurado analisou-se os fenômenos envolvidos na recuperação do ferro metálico contido nos resíduos produzidos por uma usina siderúrgica integrada. Assim, este trabalho pretende

contribuir com informações a respeito dos fenômenos relacionados com a recuperação do ferro, na forma de pelotas. A caracterização de parte destes fenômenos poderá auxiliar nas pesquisas da recuperação do ferro, através de outros processos metalúrgicos, ou quando se pretender recuperar outros metais, que também possuam interesse econômico contidos em resíduos industriais.

3.0 – Revisão bibliográfica

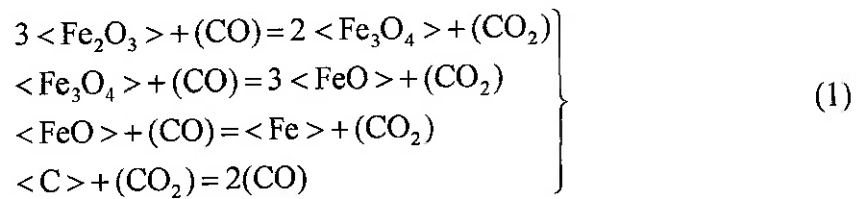
Neste capítulo é apresentada uma análise a respeito de alguns estudos relevantes sobre a redução dos óxidos de ferro, que consiste no suporte teórico para a interpretação dos resultados obtidos por este trabalho. Nesta revisão são enfatizados os fatores cinéticos que envolvem a redução destes tipos de óxidos. A redução do óxido de ferro é dividida de acordo com o tipo de processo empregado (item 3.1), a saber: auto-redução carbotérmica e redução em fase líquida. No item 3.2 discute-se a possível influência, do cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial) utilizado como aglomerante, na redução do óxido de ferro. A revisão bibliográfica é encerrada (item 3.3) com uma abordagem a respeito da atual situação brasileira sobre a geração de resíduos siderúrgicos que são produzidos pelas usinas durante a fabricação do aço.

3.1 – Reação do óxido de ferro com o carbono

3.1.1 – Redução carbotérmica

O processo de redução dos óxidos de ferro pelo carbono é relatado proceder via intermediários gasosos^{1,2} em quase que sua totalidade. Através desse modelo os óxidos de ferro seriam reduzidos pelo gás redutor CO. Apenas uma fração pouco significativa do processo de redução ocorreria, segundo uma reação do tipo sólido-sólido, ou seja, entre o óxido de ferro e o material carbonáceo diretamente². Devido a este fato, a maioria dos pesquisadores desprezaram a contribuição da reação sólido-sólido, quando estes desenvolveram pesquisas sobre a redução do óxido de ferro pelo carbono^{1,3-27}. O processo, ocorrendo através dos intermediários gasosos, significa que ocorre a reação de gaseificação do carbono (reação de Boudouard), e o gás CO produzido reage com o óxido de ferro reduzindo-o como mostrado pelo sistema de reações 1. Na prática, o produto gasoso da redução do óxido de ferro constitui-se de uma mistura gasosa CO – CO₂. A proporção em que eles são formados, depende da temperatura em que ocorre a redução. Neste sistema de equações 1 pode-se perceber que o produto gasoso da reação do óxido de ferro com o gás CO, torna-se reagente na reação de Boudouard, ou seja, o produto gasoso de uma reação é o reagente da outra e

vice-versa. No anexo I são mostrados com mais detalhes, os dados termodinâmicos das reações que envolvem a redução dos óxidos de ferro pelo carbono.



A figura 1 mostra as linhas de equilíbrio do sistema Fe-C-O e ilustra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro de acordo com a temperatura e a pressão parcial da mistura gasosa (CO + CO₂). Através dessa figura, pode-se perceber que a redução dos óxidos de ferro a ferro metálico ocorre por dois diferentes modos, de acordo com a temperatura empregada. A temperaturas acima de 833K † tem-se os seguintes estágios de redução: Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeO/Fe e abaixo desta, as transformações Fe₂O₃/Fe₃O₄/Fe. No caso das temperaturas inferiores a 833K, apesar de o produto final desejado ser o ferro metálico, a velocidade de reação é muito lenta, o que inviabiliza um projeto comercial.

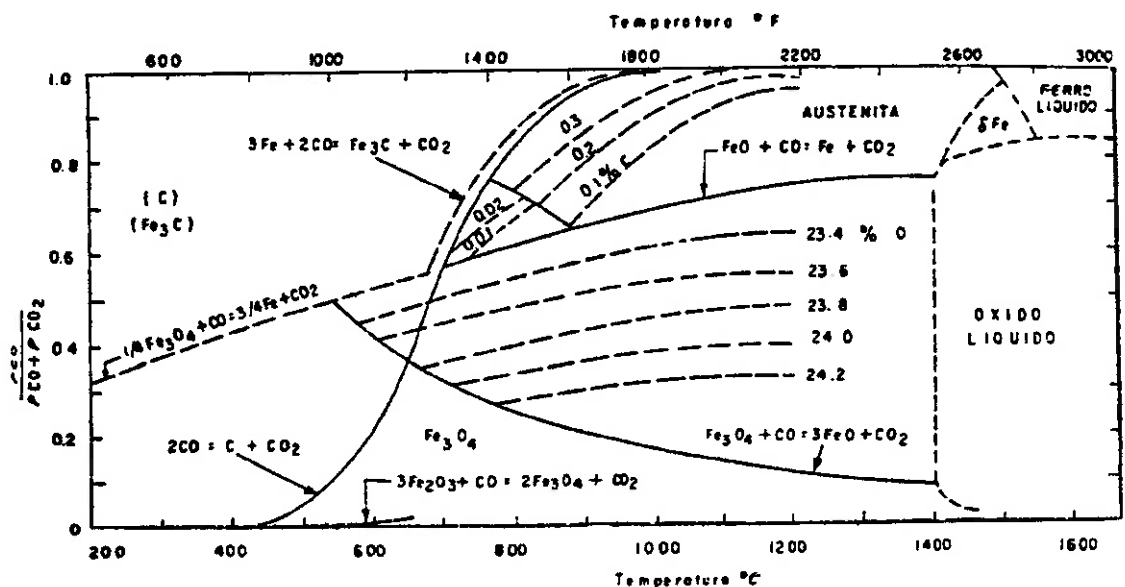


Figura 1: Teor de CO em misturas CO-CO₂ em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura²⁸.

† Neste trabalho as temperaturas serão descritas em Kelvin. $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

Além da temperatura que possui grande influência na reação de gaseificação do carbono (Boudouard) como vastamente descrito na literatura^{1-3,29-31}, há outros fatores que também atuam acelerando-a ou retardando-a. Elementos tais como: Fe, Ni, Co puros, ou metais de transição atuam acelerando a taxa de formação de gás CO pela grafita^{22,31}. Os carbonatos de metais alcalinos atuam acelerando a reação de Boudouard^{20,22,29}; assim como o óxido de lítio (Li_2O)⁵. O efeito catalisador não é o mesmo ao longo de todo o processo, ou seja, à medida que a reação avança para o estado de equilíbrio termodinâmico, seu respectivo poder catalítico tende a diminuir gradativamente³⁰. Um aumento da pressão parcial do gás CO no sistema pode ocasionar um retardamento da reação de gaseificação pois este gás pode adsorver-se nos sítios de reação da superfície livre de reação. A consequência é que ocasiona um aumento da atividade para a dissociação do gás CO_2 sobre a superfície do carbono³⁰. A sílica (SiO_2) atua retardando a redução carbotérmica dos óxidos de ferro^{20,21}. A presença da SiO_2 promove a formação de silicatos e altera a morfologia e a reatividade química da pelota^{20,21}. Um outro elemento que atua retardando a redução carbotérmica dos óxidos de ferro é o sulfeto de ferro (FeS)⁵. Durante a redução da pelota contendo FeS ocorre a formação de SO_2 que compete com o CO_2 pelos sítios livres na superfície do carbono na reação de gaseificação.

Através de análise do sistema de reações 1, ilustrado pela figura 1, pode-se perceber que o processo de redução do óxido de ferro não possui estequiometria definida. Os valores dos coeficientes dependem das velocidades das reações parciais, ou seja, da reação de redução do óxido pelo gás CO e principalmente, da reação de Boudouard (reação de gaseificação do carbono). Quando uma reação parcial é a mais lenta, significa que as outras ocorrem próximo do equilíbrio, e a proporção entre CO/CO_2 é aquela do equilíbrio termodinâmico da reação mais rápida. A continuação do processo de redução é garantida pela disponibilidade de CO produzido pela reação de Boudouard.

A análise da redução carbotérmica é dividida em duas partes distintas de acordo com o tipo de aquecimento que o óxido de ferro é submetido: redução não-isotérmica e isotérmica. Esta análise é feita para verificar se entre estas duas condições térmicas haveria discrepâncias significativas de comportamento do óxido de ferro durante a sua redução.

3.1.1.1 – Redução carbotérmica em condições não-isotérmicas

Os processos metalúrgicos ocorrem, em geral, de maneira não-isotérmica. O mérito da realização dos experimentos sob condição não-isotérmica é torná-lo mais próximo da prática operacional. Entretanto, na literatura há poucos trabalhos disponíveis que enveredaram para uma análise da redução de minério de ferro em condições não-isotérmica¹⁴⁻¹⁹. O problema reside na dificuldade natural de análise, pois dependendo da taxa de aquecimento utilizada, pode ser difícil ter uma perfeita interpretação dos resultados.

Entre todos os trabalhos pesquisados é de consenso que a redução de minério de ferro sofre grande influência da taxa de aquecimento em que o material é reduzido¹⁴⁻¹⁹. As taxas de aquecimento utilizadas pelos autores citados são aquelas compatíveis com as que ocorrem, em sua maioria, nas diferentes partes do alto-forno industrial, sendo: 2, 5 e 10K/min¹⁶; 5 K/min¹⁸ ou 5, 10 e 40K/min¹⁹. As principais observações a respeito da redução do óxido de ferro feitas são as seguintes:

- 1) O grau máximo de redução alcançado foi igual e/ou superior a 95%^{16,17};
- 2) A redução em condição não-isotérmica do minério de ferro foi observada proceder em duas etapas: a primeira rápida durante o período de intensa reação e uma segunda lenta quando a reação tende ao seu equilíbrio¹⁵;
- 3) A diminuição do tempo de processamento pode ocorrer de duas maneiras:
 - 3.1) Aumentando a taxa de aquecimento¹⁴⁻¹⁹;
 - 3.2) Aumentando a quantidade de redutor posto para reagir com o minério de ferro¹⁹ para uma mesma taxa de aquecimento.

Entretanto, na análise da redução não-isotérmica, há também pontos de divergências profundas entre os referidos autores. O possível efeito das matérias voláteis é questionável: de um lado, há relato de que o efeito delas no redutor é desprezível¹⁵, contrastando com aquele que descreve que as mesmas possuem um importante papel na redução¹⁷. Outro ponto crítico neste tipo de análise diz respeito ao possível mecanismo controlador: uma vertente relaciona a reação química no primeiro estágio de reação (período de intensa reação) e posteriormente, o transporte de calor^{15,16}, e a outra, somente a reação química¹⁹. A reação química que os autores se referem é a reação de Boudouard.

3.1.1.2 – Redução carbotérmica em condições isotérmicas

A redução do óxido de ferro pelo carbono tem sido muito estudada ao longo dos anos sob condições isotérmicas^{1-3,5-13,20-28,32}. McKewan⁴ analisou a redução do óxido de ferro pelo gás hidrogênio. O trabalho deste autor, publicado na década de 1950, tornou-se referência para os pesquisadores de várias partes do mundo. Neste trabalho ele observou que a redução do óxido de ferro podia ser descrita por um modelo de primeira ordem até a temperatura de 1323K. A partir deste trabalho, vários outros estudos de fatores que podem interferir no processo de redução do óxido de ferro foram realizados, tais como: tipo da matéria-prima, tipo de redutor, se o redutor está intrinsecamente misturado (pelotas ou briquetes auto-redutores) com o óxido ou não, temperatura, pressão, tamanho dos grãos das partículas, entre outros. Alguns destes fatores serão analisados no sub-item seguinte.

Independentemente da condição térmica em que a redução do óxido de ferro foi realizada (não-isotérmica ou isotérmica), observa-se que não há acentuadas diferenças entre as suas respectivas análises dos resultados.

3.1.1.3 – Fatores que influenciam na redução carbotérmica do óxido de ferro

A seguir serão analisados os principais fatores que podem influenciar na velocidade de redução carbotérmica dos óxidos de ferro.

Temperatura

A temperatura é o principal parâmetro na análise da redução dos óxidos de ferro. Esta afirmativa advém da análise dos resultados apresentados pela maioria dos autores pesquisados, que relatam que o aumento da temperatura acelera a velocidade de redução do óxido de ferro^{1-3,5-13,20-28,32}. Grande parte dos autores citados realizaram seus experimentos até a temperatura máxima de 1423K, e também descreveram que a redução do óxido de ferro pelo carbono é fortemente endotérmica.

Redutores

Vários estudos foram realizados em relação as características mais convenientes que os redutores devem possuir para extrair o máximo de rendimento da redução do óxido de ferro pelo carbono, tais como: redutor mais adequado, quantidade, granulometria e etc. Os tipos de redutores normalmente mais utilizados no estudo da redução carbotérmica do óxido de ferro são: moinha de coque, grafita e carvão vegetal. O carvão vegetal é apontado como o que permite atingir maiores velocidades de reação^{1,22}, em uma mesma temperatura, se comparado aos demais. O aumento da proporção molar entre o carbono fixo contido no redutor e o óxido de ferro acima de três promove um aumento da taxa de redução^{5,7,20,22,32}. Desta forma, com excesso de redutor, todo o óxido de ferro estaria reduzido antes da completa gaseificação do carbono em uma dada temperatura de análise⁷. Entretanto, Agrawal et al³² † relatam que a utilização de uma quantidade de redutor superior a 15% em peso com relação ao material a ser reduzido, causa uma significativa perda das pelotas devido a crepitação e diminuição acentuada da resistência à compressão.

A diminuição da granulometria do redutor aumenta a taxa de redução do óxido de ferro em uma dada temperatura⁵. O aumento da temperatura proporciona um aumento da velocidade da reação de Boudouard, diminuindo o efeito da diminuição da granulometria do redutor⁵.

Tamanho da pelota

Alguns estudos baseados na diferença de temperatura entre o centro e a periferia das pelotas auto-redutoras, indicaram que aquelas que possuíam diâmetros menores, tinham uma taxa inicial de reação superior àquelas com diâmetros maiores; mantendo as mesmas características de composição e granulometria de material^{22-24,26}.

Após o estágio inicial das reações de redução das pelotas com diâmetros menores, as velocidades de redução tenderiam a diminuir, atingindo valores inferiores

† Agrawal et al³² utilizaram pelotas auto-redutoras constituídas de: minério de ferro, carvão não coqueificável como redutor e dextrina como aglomerante.

àqueles obtidos com pelotas maiores para o mesmo estágio de redução²² †. Este fenômeno está ligado à penetração do gás inerte pelos poros da pelota em redução. Assim, este gás atua diminuindo as pressões parciais dos gases CO e CO₂ no interior da pelota, interrompendo o progresso das reações de redução.

Neste item foi visto como alguns fatores interferem individualmente na velocidade de redução dos óxidos de ferro. Em conjunto com aqueles que interferem na reação de gaseificação do carbono (visto anteriormente), pode-se chegar à seguinte análise:

A partir da pesquisa bibliográfica levantada percebe-se que não há meio de utilizar somente os materiais que fornecem os melhores desempenhos durante a redução. Isto ocorre porque a escolha de quais matérias-primas devem ser utilizadas, está mais intrinsecamente relacionada com o fator econômico do que com o tecnológico. Além do que, outros elementos também podem estar contidos (resíduos ou gangas) mas não há dados disponíveis na literatura e pouquíssimas pesquisas foram realizadas sobre suas respectivas influências na redução carbotérmica do óxido de ferro.

Equações cinéticas

Na literatura, encontram-se modelos cinéticos que foram desenvolvidos para descrição dos fenômenos envolvidos na redução de alguns óxidos de interesse comercial em diferentes processos. Esta descrição é feita através de equações matemáticas que permitem simular (dentro de uma certa margem de erro) o comportamento cinético. A tabela 1 mostra algumas equações cinéticas que poderiam ser utilizadas para auxiliar na descrição matemática do óxido de ferro durante a sua respectiva redução. Todas as equações cinéticas descritas na tabela 1 (página 13) podem ser aproximadas para a fórmula do tipo $g(\alpha)$, equação 2 (página 14). Através destas equações, é possível calcular com o auxílio da equação de Arrhenius (equação 3) o valor de energia de ativação aparente que melhor descreva o dado conjunto de resultados experimentais.

† Mourão²² utilizou uma atmosfera de gás argônio no interior do forno para proteger a redução do óxido de ferro pelo carbono do efeito da penetração do ar atmosférico.

Tabela 1: Equações matemáticas para auxiliar na descrição do mecanismo de reação no estado sólido¹⁶.

| Tipo | Equação |
|----------------------|--------------------------------|
| Parabólico | fr^2 |
| Valensi-Barrer | $fr + (1 - fr)\ln(1 - fr)$ |
| Ginstling-Brounstein | $1 - (2/3fr) - (1 - fr)^{2/3}$ |
| Jander | $[1 - (1 - fr)^{1/3}]^2$ |
| Anti-Jander | $[(1 + fr)^{1/3} - 1]^2$ |
| Zhuralev et al. | $[(1 + fr)^{1/3} - 1]^2$ |
| Linear growth | fr |
| Cilíndrico | $[1 - (1 - fr)^{1/2}]$ |
| Esférico | $[1 - (1 - fr)^{1/3}]$ |
| Avrami-Erofeev | $[-\ln(1 - fr)]^{2/3}$ |
| Avrami-Erofeev | $[-\ln(1 - fr)]^{1/2}$ |
| Avrami-Erofeev | $[-\ln(1 - fr)]^{1/3}$ |
| Avrami-Erofeev | $[-\ln(1 - fr)]^{1/4}$ |
| Mempel-Power | $fr^{1/2}$ |
| Mempel-Power | $fr^{1/3}$ |
| Mempel-Power | $fr^{1/4}$ |
| Primeira ordem | $[-\ln(1 - fr)]$ |
| Uma ordem e meia | $[(1 - fr)^{-1/2} - 1]$ |
| Segunda ordem | $[(1 - fr)^{-1} - 1]$ |

fr = Fração de reação

$$g(\alpha) = -kt \quad (2)$$

Onde: k : Constante de velocidade de reação em uma dada temperatura (1/s);
 t : Tempo (s).

$$k = k_0 \times e^{-E_A/RT} \quad (3)$$

Onde: k_0 : Fator de frequência;
 E_A : Energia de ativação (J/mol);
 R : Constante universal dos gases (J/ mol K);
 T : Temperatura (K).

A tabela 2 (página 14) relaciona alguns valores de energia de ativação aparente e o mecanismo controlador disponível na literatura^{1,5-7,13,15,20,22,23} para a reação de redução do óxido de ferro e carbono, encontrados por autores diversos. Um fato observado nos trabalhos que analisaram cineticamente a redução deste óxido pelo carbono, foi que os valores de energia de ativação aparente obtidos entre os autores foram diferentes entre si. Estes diferentes valores estão possivelmente ligados a técnica empregada e ao tipo de material utilizado em seus respectivos experimentos.

Tabela 2: Valores de energia de ativação e mecanismo controlador para a reação entre o óxido de ferro e o carbono.

| Autor | E_A (kJ/mol) | Temperatura (K) | Características | Mecanismo Controlador |
|--|--|-----------------|---|--|
| Fruehan ¹ | 293,0 | 1173 – 1473 | Fe ₂ O ₃ – FeO | Reação de Boudouard |
| | 334,0 | | FeO – Fe | |
| Rao ⁵ | 301,5 | 1230 – 1360 | Mistura de hematita com carbono em pó | Reação de Boudouard |
| Seaton et al ⁶ | 125,6 | 1073 – 1473 | Acima 1273K | Reação Boudouard e/ou transferência de calor |
| | 238,6 | | Abaixo 1273K | |
| Srinivasan e Lahiri ⁷ | 416,7: 20% red. 285,5: 60% red. 56,0: 80% red. | 1198 – 1333 | E_A em 3 estágios de redução (20, 60 e 80% redução) | Reação de Boudouard no início e redução dos óxidos |
| Abraham e Ghosh ¹³ | 140,0 | 1153 – 1315 | FeO – Fe | Reação Boudouard |
| Wang et al ¹⁵ (não isotérmico) | 68,95 | 1323 – 1573 | Estágio inicial | Redução óxido |
| | 82,61 | | Estágio final | |
| | 296,0 | | Fe ₂ O ₃ – FeO | |
| Ajersch ²⁰ | 182,0 | 1100 – 1400 | Fe ₂ O ₃ a Fe | Reação química |
| | 647,1 | | FeO a Fe | Difusão |
| Mourão ²² | 183,5 a 398,5 | 1123 – 1423 | Pelotas auto – redutoras | Reação de Boudouard |
| Mourão e Capocchi ²³ | 226,6 | 1173 – 1273 | Pelotas auto – redutoras | Reação de Boudouard |

3.1.2 – Redução em fase líquida

Redução pela fase líquida é aquela na qual o óxido do elemento de interesse reage com o redutor dissolvido em um banho metálico. Quando se utiliza a redução do óxido de ferro pela fase líquida, o banho metálico constitui-se de uma liga de ferro-carbono. Esta liga metálica pode ser saturada ou não em carbono, dependendo do tipo de análise que ora esteja sendo efetuada. O carbono contido no banho metálico é que atua como o agente redutor do óxido de ferro a ser reduzido. A redução dos óxidos de ferro pela fase líquida neste trabalho é denominada de fusão-redução. Os processos de fusão-redução são um grande atrativo para a siderurgia, pois neles há a possibilidade de eliminação da produção de coque e a aglomeração de finos de minério de ferro para a produção do ferro gusa. Outra versatilidade consiste na possibilidade de

utilização de carvão não-coqueificável e resíduos industriais siderúrgicos (pós e lamas de alto forno, pós e lamas de aciaria, finos de coque, carepas, etc...) permitindo a recuperação do ferro metálico neles contidos^{33,34}.

No intuito de descrever os fenômenos que ocorrem durante a fusão-redução do óxido de ferro, alguns autores realizaram estudos diversos para caracterizá-lo^{28,35-47}. Além da dificuldade natural, devido às elevadas temperaturas que envolvem este processo, outros fatores como tipo de material, pressão e as próprias condições experimentais podem exercer influência nos resultados finais. Assim, os experimentos baseiam-se em alguns parâmetros de operação tais como: variação da pressão^{28,35,36,38,42,45} no sistema, também conhecido como processo PICV (Pressure Increase Constant Volume) e volume de CO na saída do reator^{28,42,45}. A partir do conhecimento, tanto do aumento da pressão no sistema quanto do volume de gás gerado, as análises cinéticas podem ser realizadas tanto através do tempo reduzido⁴³, quanto da taxa de reação^{40,41} (peso da pelota/tempo de reação).

3.1.2.1. – Característica do processo de fusão-redução

A dificuldade da realização de um estudo cinético a respeito da fusão-redução de pelotas de óxidos de ferro, ou contendo estes óxidos estão associadas ao fato de os experimentos ocorrerem em altas temperaturas, o que poderia obstruir uma clara interpretação dos fenômenos que ocorrem³⁶.

A redução de pelotas de FeO e Fe₃O₄ em um banho, contendo uma liga ferro-carbono saturado iniciou-se na década de 1950 por Dancy³⁵. Este autor observou que o processo de fusão-redução de ambos os tipos de pelotas seguiam um modelo de primeira ordem. Posteriormente, algumas características interessantes foram observadas no processo de fusão-redução do óxido de ferro:

- 1) Pelotas de FeO e Fe₃O₄ que continham tamanhos idênticos possuíam mesmo tempo de reação para uma mesma temperatura de análise⁴²;
- 2) O óxido de magnésio (MgO) misturado junto com hematita (Fe₂O₃) acarretou em um retardamento do processo de fusão-redução se comparado com pelotas contendo somente Fe₂O₃²⁸;
- 3) Alguns experimentos relataram a formação de “*splashes*” em pelotas de minério de ferro durante a sua respectiva fusão-redução. Estes “*splashes*” eram compostos de

óxidos de ferro que não haviam sido reduzidos e, subseqüentemente foram reduzidos pelo carbono contido no cadinho de grafita³⁷;

- 4) Quantidades elevadas de enxofre diminuíram a taxa de reação de redução das pelotas de FeO⁴⁷.

3.1.2.2. – Modelos cinéticos

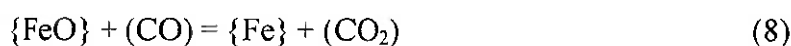
Na literatura, de um modo geral, não encontram-se muitas pesquisas a respeito da formulação de modelo cinético, que pudesse descrever o processo de fusão-redução de pelotas contendo óxidos de ferro. A partir de observações durante a realização dos experimentos, alguns modelos foram propostos para a descrição dos fenômenos envolvidos^{28,37,38,47}. A seguir é efetuada uma análise nos modelos cinéticos propostos por Lloyd et al³⁸ e Min & Fruehan⁴⁷. Os modelos propostos por estes autores possuem características bastante singulares um do outro, e suas respectivas simulações permeiam as situações de operação industrial. No modelo de Lloyd et al³⁸ ocorre a redução da pelota de hematita pelo contato direto com o banho metálico. Min & Fruehan⁴⁷ simularam a redução de ferro saturado em carbono na emulsão formada pela escória, contendo óxido de ferro. Os dados termodinâmicos das reações descritas abaixo encontram-se no anexo I.

No modelo proposto por Lloyd et al³⁸ † o mecanismo controlador do processo de fusão-redução da pelota de hematita depende da concentração de carbono contido no banho metálico: se a sua quantidade for superior a 0,2% em peso, há um controle misto formado pela difusão do carbono e a reação química. Se a quantidade for inferior a 0,2% em peso, o processo é controlado pela difusão do carbono. A redução da pelota de Fe₂O₃, no estado sólido, seguida de descarburização, sendo o passo controlador do processo; ocorreriam provavelmente as seguintes reações:



† Lloyd et al³⁸ utilizaram cadinho de alumina nos respectivos experimentos.

A partir da reação de dissociação da hematita (reação 4) dar-se-iam as reações 5 e 6, respectivamente. Contudo, a redução da hematita em elevadas temperaturas é extremamente rápida e para que ela fosse o passo controlador a sua taxa de reação deveria ser inferior a da wustita. Ao combinar as reações 5 e 6 estimar-se-ia que a taxa de reação seria proporcional ao produto da atividade da wustita e do carbono dissolvidos no banho, como descrito pela reação 7. Entretanto, a reação 7 somente pode ser o mecanismo controlador na ausência da resistência ao transporte, pois a atividade do carbono no banho, aumenta para teores superiores a 0,2% em peso. Este fato, segundo Elliott, apud Lloyd et al³⁸ limita a reação 7 e também a 6 como provável mecanismo controlador. Outra hipótese seria a reação 8.



A reação 8, sendo o passo controlador do processo, a taxa de reação é proporcional ao produto da atividade do óxido de ferro e a pressão parcial do CO. Esta reação também foi proposta por Min & Fruehan⁴⁷ †, além da reação 9, para descrever os fenômenos que ocorrem na redução do óxido de ferro. Um modelo de controle misto foi proposto para todo o processo como segue:

- 1) Transferência de massa na fase gasosa através do halo gasoso;
- 2) Transferência de massa na fase líquida da escória;
- 3) Dissociação do CO₂ na superfície do metal.



O desenvolvimento de mais pesquisas ainda são necessárias para a consolidação do mecanismo cinético para descrever o processo de fusão-redução de pelotas de óxidos de ferro. Através dos trabalhos citados, observa-se que o controle misto parece ser o mecanismo controlador do processo. Entretanto, os passos que efetivamente podem formar este mecanismo requerem mais estudos. Isto é necessário,

† Min & Fruehan⁴⁷ observaram que durante a reação formava-se um halo gasoso ao redor da gota e após a redução, o ferro reduzido depositava-se no fundo do cadinho abaixo da camada de escória.

uma vez que este passo controlador é muito vulnerável às condições em que se realizam os experimentos cinéticos. A tabela 3 faz um resumo dos valores de energia de ativação aparente e mecanismos cinéticos propostos para o processo de fusão-redução dos óxidos de ferro por alguns autores.

Tabela 3: Valores de energia de ativação e o mecanismo controlador para o processo de fusão-redução do óxido de ferro.

| Autor | E_A (kJ/mol) | Temperatura (K) | Material | Mecanismo controlador |
|--------------------------------|------------------------------|-----------------|---|-------------------------------------|
| Mourão ²⁸ | 119,4 | 1813 – 1973 | Fe ₂ O ₃ sintética | Reação Direta |
| Dancy ³⁵ | 156,2 | 1703 – 1878 | Fe ₃ O ₄ | – |
| | 180,5 | 1873 – 2113 | FeO | – |
| MacRae ³⁶ | 113,0 – 184,2 (2–600mmHg) | 1513 – 1723 | Fe ₂ O ₃ | Difusão e reação química |
| Lloyd et al ³⁸ | 234,5 | 1573 – 1873 | Fe ₂ O ₃ | Difusão do carbono e reação química |
| Sato et al ⁴⁰ | 146,5 | > 1743 | Fe ₂ O ₃ | Difusão do carbono |
| | 171,7 | > 1743 | Fe ₃ O ₄ | |
| | 330,8 | > 1743 | FeO | |
| Murthy e Elliott ⁴² | 76,2 | 1473 – 1923 | Fe ₂ O ₃ e FeO | – |

3.2 – Aglomeração a frio

A aglomeração a frio é indicada quando o redutor e o material a ser reduzido são misturados formando um composto homogêneo. O óxido de ferro e o carbono reagem a partir de 833K, como visto no item 3.1, e devido a esta baixa temperatura de início, a reação impede que a sinterização seja feita, uma vez que ela normalmente ocorre acima de 1273K (sinterização do óxido de ferro).

A aglomeração a frio das pelotas pode ser feita usando-se vários tipos de materiais, tais como: cal, cimento Portland, escória de alto forno, etc... Entretanto, ainda há poucos estudos sobre as possíveis influências de cada um deles na redução dos óxidos de ferro; seja auto-redução carbotérmica, ou fusão-redução. A escolha e a quantidade do aglomerante introduzida na mistura a ser pelotizada está diretamente ligada com a resistência à compressão a seco, necessária em um determinado processo em questão^{32,48-50}.

A utilização de pelotas auto-redutoras empregando cimento como aglomerante neste departamento, PMT/EPUSP, data de mais de uma década. Inicialmente as pelotas auto-redutoras eram aglomeradas com cimento Portland comum^{22,23}. Posteriormente, desenvolveu-se um estudo sobre a utilização de cimento Portland tipo ARI (alta resistência inicial) como aglomerante⁵⁰.

O tempo de cura a frio está diretamente ligado ao tipo de material utilizado como aglomerante, quantidade e resistência à compressão desejada. A vantagem da maioria dos aglomerantes pesquisados é que estes permitem que o material seja curado em contato com o ambiente. Quando se utiliza cal e melão como aglomerante em pelotas auto-redutoras é observado que teores superiores a 5% de cal ocasionam uma diminuição da resistência à compressão a seco das pelotas⁴⁸. O teor na ordem de 4% de dextrina, um composto orgânico, na pelota auto-redutora, permite um tempo de cura de 3 – 4 dias e a resistência à compressão de aproximadamente 30 kg/pelota^{32,49}. No caso do cimento Portland tipo ARI a resistência à compressão a seco das pelotas é obtida após 28 dias de cura em teores a partir de 6% em peso⁵⁰. A resistência à compressão da pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento Portland tipo ARI pode chegar a valores de até 50kg/pelota a partir de 8% em peso⁵⁰. Estes valores de resistência variam dependendo da forma em que se encontra o óxido de ferro (minério ou resíduos), tipo e quantidade de redutor e aglomerante utilizados. Neste trabalho a análise mais detalhada será direcionada para o cimento Portland tipo ARI a respeito de seus possíveis efeitos sobre a redução tanto carbotérmica, quanto pela fusão-redução líquida de pelotas contendo óxidos de ferro.

3.2.1 – Utilização do cimento Portland tipo ARI

Preparação da mistura

A utilização do cimento como aglomerante é acompanhada da adição de água para promover a aglomeração do material e as reações de hidratação que irão conferir a devida resistência às pelotas. A quantidade adicionada na mistura, normalmente, não deve ultrapassar 20% de umidade, durante a pelotização. Há dois possíveis mecanismos que promoveriam o aumento da resistência mecânica das pelotas aglomeradas a frio com este aglomerante [Ruzichová, apud Mantovani⁵¹]:

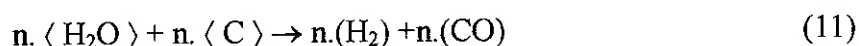
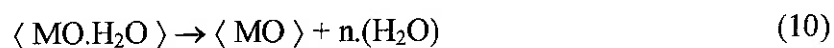
- 1) Devido à hidratação de silicatos;
- 2) Devido à formação de carbonatos.

Durante a redução

Duas características distintas podem influenciar a redução de pelotas auto-redutoras contendo cimento como aglomerante. Elas estão intimamente ligadas entre si, pois possuem como ponto em comum a água de hidratação.

A primeira, refere-se à perda de resistência à compressão das pelotas na faixa de temperatura entre 1123 a 1223K. Esta queda da resistência está relacionada com a quebra da ligação das moléculas hidratadas que foram formadas durante a cura a frio pela hidratação do cimento^{50,52}. A minimização desse efeito durante a redução carbotérmica é obtida evitando-se a permanência das pelotas próximo dessa faixa de temperatura por longos tempos^{50,52}.

A segunda característica refere-se ao efeito direto nas reações de redução dos óxidos de ferro. Durante a redução de pelotas auto-redutoras contendo cimento como aglomerante foi observado um aumento da velocidade global de reação em altas temperaturas que poderia estar relacionada com a água de hidratação²². Esta água de hidratação reagiria com o carbono do redutor formando os gases redutores CO e H₂. Assim, o óxido de ferro passaria a reagir com os dois gases redutores formados. As reações 10 e 11 ilustram esta hipótese.



Onde: MO: Óxido passível de hidratação;
n: Número de moles.

A reação 10 representa a quebra das ligações da molécula hidratada. A reação 11 representa a reação de formação dos gases redutores. Neste segundo caso devem ser realizadas mais investigações para garantir uma contundente argumentação. Isto decorre do fato de que ainda hoje, pouco se conhece desse efeito na redução carbotérmica e é nula a descrição desse efeito em pelotas submetidas ao processo de fusão-redução.

Influência dos constituintes

A influência dos elementos contidos no cimento, tanto no processo de redução carbotérmica, quanto no de fusão-redução ainda não está totalmente clara. Nos itens anteriores foi analisado como os elementos atuam individualmente, na redução do óxido de ferro. Entretanto, no caso do cimento, que é constituído basicamente por silicatos de cálcio e alumínio, é extremamente difícil quantificar este efeito. Provavelmente, o ponto de partida é a análise do diagrama ternário do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como mostrado na figura 2. Este diagrama mostra a faixa de composição onde se situa o cimento Portland e as isotérmicas líquidas. A temperatura de fusão dos silicatos são elevadas na região onde está o cimento Portland. A princípio, parece que estes silicatos não participariam das reações de redução dos óxidos de ferro, pois estes óxidos reduzem-se em temperaturas mais baixas do que aquela onde se encontra o cimento.

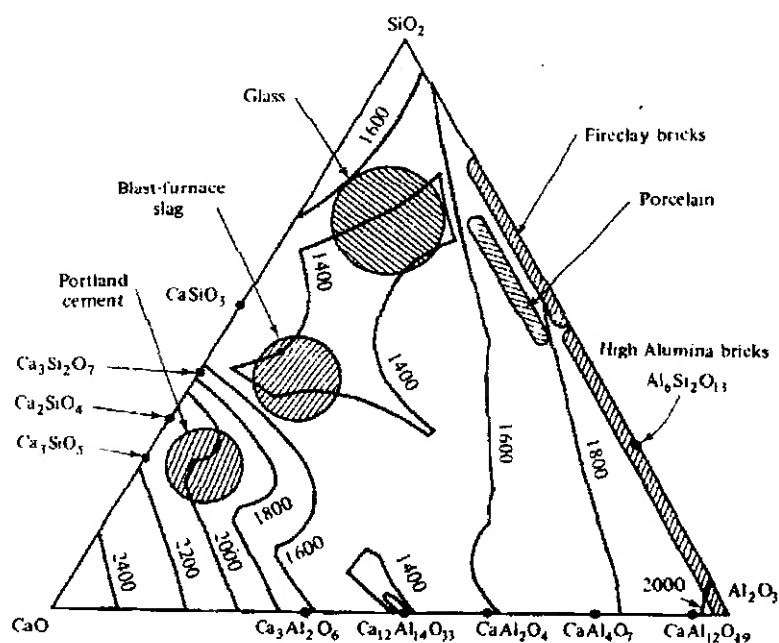


Figura 2: Isotérma líquidas do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁵³.

Apesar de o diagrama ternário dar informações de quais elementos são formados na temperatura em que se realizam os experimentos de reduções carbotérmica e de fusão-redução, não há dados disponíveis sobre como eles poderiam interferir simultaneamente. Somente a partir de conhecimento através de experimentos

específicos é que se poderá descrever sobre esta possível influência, ou não, com um grau maior de confiabilidade. Através desses experimentos pode-se saber se o cimento Portland tipo ARI atua de um modo geral, como um catalisador ou inibidor, das reações de redução dos óxidos de ferro.

3.3 – Resíduos siderúrgicos

A reciclagem dos resíduos siderúrgicos, visando a recuperação do ferro neles contidos consiste ainda em um vasto campo de pesquisa dentro da metalurgia. As pesquisas necessitam ser, tanto de caráter tecnológico, quanto econômico para se chegar ao melhor procedimento de recuperação do ferro metálico. Esses tipos de trabalhos trazem consigo um aperfeiçoamento e um desenvolvimento tecnológico de novos processos industriais, diferentes das rotas tradicionais para a produção de ferro⁵⁴⁻⁵⁹. Novas pesquisas estão surgindo no sentido de analisar e caracterizar a viabilidade tecnológica da reciclagem de resíduos siderúrgicos para a recuperação do ferro^{57,58,60-65}. Contudo, observa-se ainda nesses trabalhos, uma forte tendência à caracterização dos tipos de resíduos siderúrgicos mais favoráveis em termos de ferro contido.

No caso do Brasil, a geração média de resíduos pela indústria siderúrgica incluindo escórias é na ordem de 650 quilos/tonelada de aço produzido. Isto implica que, se considerarmos que a produção gira em torno de 26 milhões de toneladas/ano, a quantidade de resíduos produzidos seria na ordem de 16,9 milhões de toneladas/ano (Dados de 1998)⁵⁵. Uma parte desta quantidade gerada de resíduos siderúrgicos poderia ser novamente reprocessada para a recuperação, do ferro metálico. O desenvolvimento da reciclagem dos resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro passíveis de recuperação será analisada com relação a alguns fenômenos que podem ocorrer durante a redução do óxido de ferro contido nos resíduos siderúrgicos.

Fenômenos envolvidos na reciclagem

Alguns resíduos siderúrgicos contêm além do óxido de ferro, materiais tais como, Cu, Sn, As, Sb e Bi que poderiam se acumular nos equipamentos utilizados para a reciclagem, além do Zn e Pb, que são metais voláteis e poderiam ser reoxidados

no gás de saída⁶¹. Devido a este fato, os resíduos contendo estes elementos provavelmente, seriam mais convenientes de serem reciclados em processos alternativos, e não na própria usina siderúrgica para evitar o problema de recirculação dos referidos elementos químicos⁶¹. Os fenômenos já descritos nos itens anteriores que influenciam na taxa de redução do óxido de ferro também foram observados na reciclagem de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, tais como:

- 1) A recuperação do ferro na forma de briquetes auto-redutores contendo resíduos foi controlado pela reação de Boudouard até 1423K⁵⁷.
- 2) O enxofre atua retardando a reação de redução em quantidades superiores a 0,01%⁶⁵.

Entretanto, estes são os primeiros resultados disponíveis a respeito do comportamento dos resíduos siderúrgicos durante a recuperação do ferro. Outros estudos devem ainda ser realizados para ampliar o leque de conhecimentos a respeito desse assunto.

4.0 – Materiais, Métodos & Equipamentos

Este capítulo é dividido em quatro itens:

- 4.1 – Descrição dos materiais envolvidos na fabricação e redução das pelotas contendo óxidos de ferro;
- 4.2 – Métodos de preparação e caracterização das propriedades físicas das pelotas;
- 4.3 – Equipamentos utilizados tanto nos ensaios termogravimétricos quanto nos de fusão–redução;
- 4.4 – Procedimento de cálculo para a análise dos resultados.

4.1 – Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados na fabricação das pelotas: material a ser reduzido – óxido de ferro puro e resíduos siderúrgicos; redutores – grafita, moinha de coque e carvão vegetal; aglomerante – cimento Portland tipo ARI. Gás argônio também foi utilizado em todos os tipos de ensaios. Nos ensaios de fusão–redução foram utilizados cadinhos de grafita e banhos metálicos; suas características também estão descritas neste item. A seguir realiza-se a caracterização de cada um dos citados materiais.

4.1.1 – Material a ser reduzido

Óxido de ferro

O óxido de ferro utilizado foi a hematita P.A. (Fe_2O_3) com 99,4% de pureza, marca Vetec. A granulometria deste óxido de ferro é 80 % < 250 μm .

Resíduos siderúrgicos

Os resíduos siderúrgicos utilizados neste trabalho foram fornecidos pela usina siderúrgica Cosipa (Companhia Siderúrgica Paulista). Estes resíduos foram coletados nas diferentes unidades envolvidas na produção do aço. A análise da composição química dos diversos tipos de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de

ferro foram feitas na referida usina e é mostrada na tabela 4. Após a secagem estes resíduos foram desagregados para a fabricação das pelotas.

Tabela 4: Composição (% em peso) dos diversos resíduos siderúrgicos utilizados.

| Elementos | LOGFF | LOGFG | LETRAL (STRA) | LAF2FF | LAF2FG | PEDGA#2 | PCOLAF2 |
|--------------------------------|---------------|---------------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Fe (metálico) | 18,91 | 67,15 | – | – | – | – | – |
| FeO | 59,28 | 25,39 | 83,21 | 4,57 | – | 40,95 | 2,81 |
| Fe ₂ O ₃ | – | – | – | 57,57 | 61,35 | – | 58,70 |
| MnO | 1,76 | 0,24 | 0,49 | 0,37 | 0,35 | 0,37 | 0,42 |
| SiO ₂ | 1,80 | 1,63 | 2,51 | 8,10 | 8,78 | 4,08 | 12,29 |
| Al ₂ O ₃ | 0,14 | 0,13 | 1,77 | 3,27 | 2,79 | 1,53 | 2,45 |
| CaO | 8,71 | 3,94 | 0,92 | 3,25 | 3,22 | 31,15 | 3,57 |
| MgO | 1,90 | 0,85 | 0,42 | 1,05 | 0,92 | 8,82 | 1,17 |
| Na ₂ O | 0,13 | 0,03 | – | – | – | 2,42 | – |
| K ₂ O | 0,14 | – | – | – | – | 2,07 | – |
| H ₂ O | 5,92 | – | – | – | – | – | – |
| C | 1,11 | 0,56 | 7,99 | 20,75 | 22,08 | 7,63 | 18,21 |
| P | 0,06 | 0,04 | 2,48 | 0,59 | 0,26 | 0,23 | 0,05 |
| S | 0,09 | 0,03 | 0,15 | 0,48 | 0,25 | 0,75 | 0,33 |
| Pb | 0,01 | – | – | – | – | – | – |
| Zn | 0,04 | 0,01 | – | – | – | – | – |
| PF/cinzas / umidade | 0,033 | – | – | – | – | – | – |
| Fe total | 65,02 | 86,90 | 64,72 | 43,85 | 42,95 | 31,85 | 43,28 |
| TOTAL | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Legenda:

LOGFF: Lama do sistema de limpeza de gases primários; sistema OG – fração fina;

LOGFG: Lama do sistema de limpeza de gases primários; sistema OG – fração grossa;

LETRAL: Lama da estação de tratamento e recirculação de águas das laminações;

(STRA): Sistema de tratamento e recirculação de águas;

LAF2FF: Lama do sistema de tratamento do alto-forno 2 fração fina;

LAF2FG: Lama do sistema de tratamento do alto-forno 2 fração grossa;

PEDGA#2: Pó do sistema de despoejamento da estação de dessulfuração de gusa da aciaria #2;

PCOLAF2: Pó do coletor do sistema de despoejamento do alto forno 2.

A técnica de otimização linear foi empregada para obter a proporção em que os resíduos siderúrgicos, citados acima, foram misturados entre si. Esta técnica permite pontuá-los de acordo com a quantidade em que cada um destes resíduos foram gerados durante o período de fabricação do aço e também considera a capacidade de reaproveitamento dos mesmos. Alguns estudos foram feitos, para testar este método e publicados preliminarmente⁶²⁻⁶⁴. Uma dissertação de mestrado está sendo ora realizada

(ano 2002) especificamente sobre este método de otimização linear para recuperação de resíduos siderúrgicos em parceria com a Companhia Siderúrgica Cosipa. A tabela 5 mostra a proporção em que os resíduos citados na tabela 4 (página 27) foram misturados.

Tabela 5: Proporção (% em peso) em que os resíduos foram misturados.

| Resíduo | Mistura de resíduos 1 | Mistura de resíduos 2 |
|----------------|------------------------------|------------------------------|
| LOGFF | 46 | 23 |
| LOGFG | 11 | 7 |
| LETRAL (STRA) | 7 | 7 |
| LAF2FF | 8 | 36 |
| LAF2FG | 25 | 11 |
| PEDGA#2 | 3 | 4 |
| PCOLAF2 | – | 12 |
| TOTAL | 100 | 100 |

4.1.2 – Redutores

Neste trabalho três tipos de redutores foram utilizados: grafita, moinha de coque e carvão vegetal. Os três tipos de redutores foram utilizados com granulometria 100% < 100 μ m. Na tabela 6 é mostrada a análise imediata, base seca, para os três tipos de redutores usados, feita na usina siderúrgica Cosipa.

Tabela 6: Análise imediata (% em peso) – base seca – carvões.

| Tipo de carvão | C_{fixo} | Cinzas | Matéria Volátil |
|-----------------------|-------------------------|---------------|------------------------|
| Grafita | 99,30 | 0,06 | 0,64 |
| Moinha de coque | 81,81 | 13,26 | 4,93 |
| Carvão vegetal | 61,65 | 5,47 | 32,88 |

Grafita

Este redutor foi obtido a partir da usinagem de tarugos de grafita isostática durante a fabricação dos cadinhos que seriam utilizados nos experimentos de fusão–redução. A análise imediata deste redutor foi feita na siderúrgica Cosipa e o resultado encontrado está descrito na tabela 6.

Moinha de coque

A moinha de coque utilizada neste trabalho foi fornecida pela Cosipa. A análise imediata deste redutor encontra-se na tabela 6 (página 26). A composição química das cinzas contida na moinha de coque, emitida por esta siderúrgica, é mostrada na tabela 7. A quantidade de enxofre contida neste redutor foi de 0,64% em peso.

Tabela 7: Composição (% em peso) das cinzas – Moinha de coque.

| MnO | SiO₂ | Al₂O₃ | CaO | MgO |
|------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|
| 13,73 | 38,69 | 15,46 | 30,01 | 2,11 |

Carvão Vegetal

O carvão vegetal usado fazia parte do estoque deste departamento (PMT/EPUSP). Amostras deste carvão foram enviadas a Cosipa para serem analisadas. O resultado desta análise é mostrado na tabela 6 (página 26).

4.1.3 – Aglomerante

O aglomerante utilizado foi o cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial). A composição química deste cimento é mostrada na tabela 8 abaixo⁵⁰. A sua granulometria é 100% < 100 µm, norma ASTM. A análise da granulometria foi efetuada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica)–PMN/EPUSP.

Tabela 8: Composição (% em peso) – Cimento Portland tipo ARI⁵⁰.

| CaO | SiO₂ | Al₂O₃ | Fe₂O₃ | SO₂ | K₂O | MgO | Na₂O | CaO livre | Outros |
|------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------|------------------------|------------------|---------------|
| 64,3 | 19,05 | 4,92 | 2,78 | 2,63 | 0,73 | 0,55 | 0,04 | 1,01 | 3,99 |

4.1.4 – Gás Argônio

O gás argônio utilizado foi fornecido pela Oxigênio do Brasil S/A tipo N47. A vazão deste gás usada em todos os tipos de experimentos neste trabalho foi de 2

l/min. O grau de pureza deste gás, segundo o fornecedor, é da ordem de 99,997%. As principais impurezas contidas são: $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm; $\text{O}_2 < 2$ ppm; $\text{C}_n\text{H}_m < 1$ ppm. Análise Típica: $\text{N}_2 < 40$ ppm.

4.1.5 – Cadinho de grafita

Os cadinhos foram fabricados pela usinagem de tarugos de grafita isostática de elevada pureza, fornecida pela Egyper Carbon e possuíram o formato cilíndrico para serem usados nos ensaios de fusão–redução. As dimensões destes cadinhos são: diâmetros – interno = 40mm, externo = 60mm; alturas – interna = 110mm, externa = 130mm. A utilização deste tipo de cadinho foi para garantir que a composição química do banho se mantivesse saturada em carbono ao longo dos experimentos.

4.1.6 – Banho metálico

O material utilizado para formar o banho metálico nos ensaios de fusão–redução foi aço doce e grafita. A grafita foi obtida pela usinagem dos tarugos, como já mencionado nos itens 4.1.2 e 4.1.5 e suas características estão descritas na tabela 6 (página 26). O aço doce foi fornecido pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e possuía a seguinte composição química: $\text{C} \approx 0,03\%$; $\text{Mn} < 0,03\%$; $\text{Si} < 0,03\%$; $\text{P} < 0,015\%$; $\text{S} < 0,015\%$ e $\text{Al} \approx 500\text{ppm}$.

O peso do banho metálico foi calculado da seguinte forma: inicialmente, pesou-se ao redor de 300g do aço doce e através de balanço de massa, obteve-se a quantidade de carbono necessária para que o banho metálico tivesse um teor de carbono na ordem de 4,3%. O cálculo foi feito com base no carbono fixo contido na grafita (ver tabela 6 – página 26) e com aquele já existente no aço. A homogeneização do banho metálico foi feita utilizando o seguinte procedimento: o aço doce e a grafita foram colocados dentro do cadinho e este, no interior do forno de indução. O forno foi aquecido até 1823K e manteve-se a esta temperatura por 1200s, para garantir a homogeneização da composição química do banho. A homogeneização do banho metálico foi conferida através de análise metalográfica, realizando-se um corte

longitudinal no banho; após o seu resfriamento com a quebra do cadinho que o continha. O banho metálico foi cortado em uma máquina de corte *cut-off*. Assim, avaliou-se o tipo e a distribuição das grafitas em três regiões distintas do banho metálico (próximo à superfície, meio e próximo ao fundo). Se nessas três regiões não houvesse uma variação acentuada dos tipos de veios e da distribuição das grafitas no banho, poder-se-ia estimar se a homogeneização teria sido satisfatória. As figuras 3 e 4 mostram, respectivamente, esta análise metalográfica. A figura 3 mostra os veios e a distribuição das grafitas sem o ataque químico e a figura 4 (página 30) após o ataque com Nital 2% por 30s.

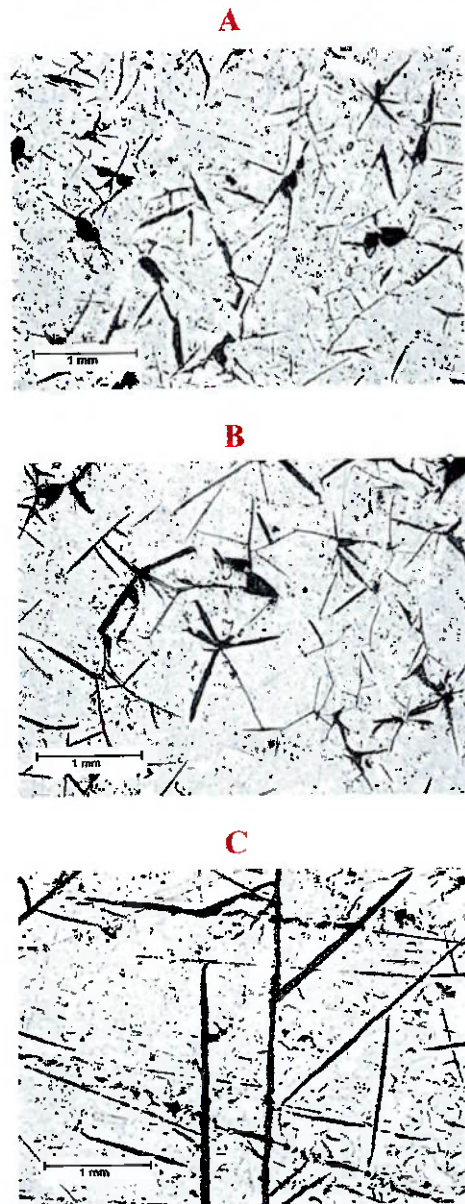


Figura 3: Distribuição das grafitas no banho metálico; sem ataque químico. (A) Perto da superfície; (B) Região central e (C) Próximo ao fundo.

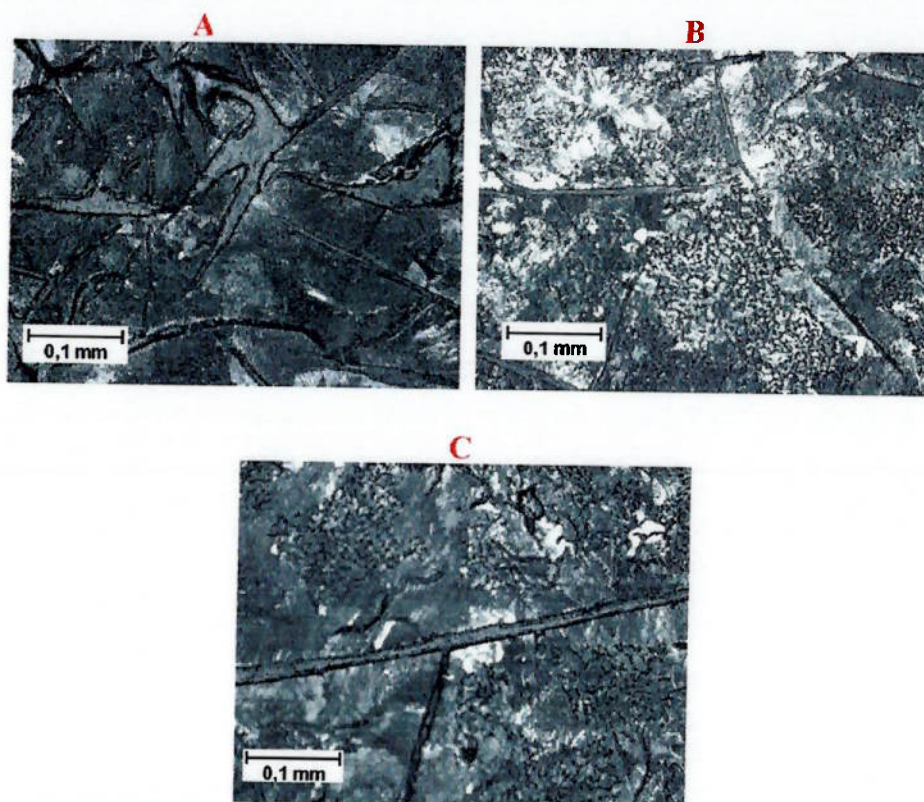


Figura 4: Distribuição das grafitas no banho metálico; com ataque químico de Nital com 2%.
(A) Perto da superfície; (B) Região central e (C) Próximo ao fundo.

Através da microscopia ótica, efetuada nas três regiões respectivas do banho metálico figuras 3 e 4, concluiu-se que a composição do banho metálico era de um ferro fundido cinzento eutético, apresentando grafita do tipo C^{66,67}. Este tipo caracteriza-se por apresentar as grafitas com veios longos e quase retos, observados na figura 3 (página 29). Na figura 4 observa-se a predominância de uma matriz perlítica nas três regiões mostradas.

Tanto o cadinho de trabalho quanto o banho metálico eram substituídos cada vez que um outro tipo de pelota seria submetida ao ensaio de fusão-redução. Assim, o procedimento para a fusão e homogeneização da composição química do banho metálico eram repetidos.

4.2 – Métodos

As temperaturas nas quais realizaram-se os ensaios foram as seguintes:

- 1) Ensaios termogravimétricos – de 1473 a 1623K, a variação entre as temperaturas de análise foi de $\Delta T = 50K$;

- 2) Ensaios de fusão–redução – de 1523 a 1823K. Na maioria desses experimentos, a variação adotada entre as temperaturas de análise foi de $\Delta T = 100K$; em alguns casos também se utilizou a variação de $\Delta T = 50K$.

Neste trabalho foram fabricados dois tipos principais de pelotas: convencionais e auto–reductoras. Pelotas convencionais não continham redutores em sua composição; pelotas auto–reductoras, ao contrário, possuíam redutores.

A homogeneização da mistura para todos os tipos de pelotas foi efetuada em um misturador, marca Turbula, como mostrado na figura 5. A velocidade utilizada foi de 67 rpm e o tempo de mistura de 2400s. A exceção do uso deste misturador foram para as pelotas convencionais constituídas somente de hematita pura.



Figura 5: Vista frontal do misturador Turbula utilizado para homogeneização da composição da maioria das pelotas.

4.2.1 – Pelotas convencionais

Todos os tipos de pelotas convencionais possuíam óxido de ferro puro (Fe_2O_3). Dois tipos de pelotas convencionais foram fabricadas:

- 1) Hematita pura, procedimento: sinterização;
- 2) Hematita pura, procedimento: aglomeração a frio com cimento (6,5% e 10,0% em peso).

O diâmetro médio das pelotas convencionais sinterizadas ficaram ao redor de 10mm e daquelas aglomeradas a frio 12mm. No caso das pelotas curadas a frio, após o óxido de ferro e o aglomerante terem sido misturados no misturador, adicionava-se água destilada e faziam-se as pelotas manualmente. Transcorridos 28 dias de cura destas pelotas, estas foram colocadas em uma estufa, marca Equilam, por 24 horas, a temperatura de 393K, para remoção da umidade. O percentual de umidade retirada destas pelotas situou-se ao redor de 1%.

Os procedimentos empregados na fabricação das pelotas curadas à quente (sinterizadas) foram os seguintes: o óxido de ferro foi misturado com água destilada, e as pelotas foram fabricadas manualmente. Decorridos 24 horas de sua fabricação, as pelotas foram secas em estufa, marca Equilam, por um período de 6 horas a uma temperatura de 393K para remoção da umidade. A seguir, estas pelotas foram introduzidas em um forno poço de resistência, marca Lindberg (figura 6), para a sinterização. Estas pelotas foram aquecidas até a temperatura de 1523K; encharque nesta temperatura pelo tempo de 1 hora, e resfriamento lento dentro do forno até 298K. O ciclo térmico de aquecimento e encharque para a sinterização das pelotas convencionais é mostrado na figura 7 (página 33). O processo de sinterização das pelotas de hematita utilizado neste trabalho foi semelhante ao empregado por Krishna Murthy e Elliott⁴².



Figura 6: Vista frontal do forno poço para efetuar a sinterização das pelotas de hematita pura.

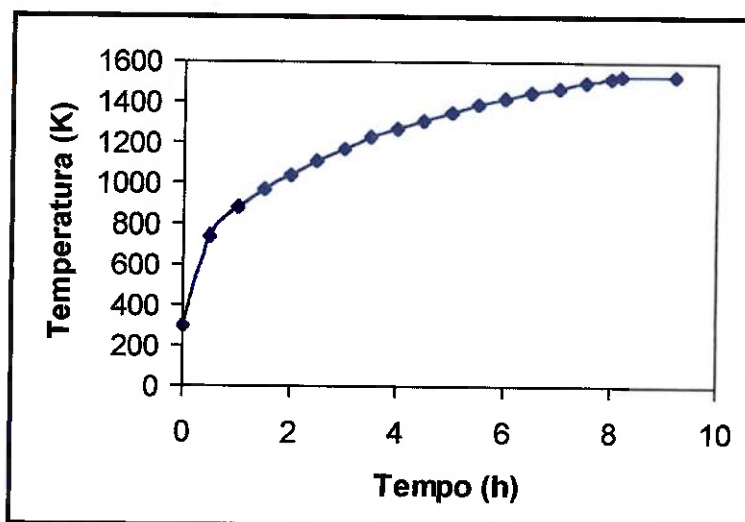


Figura 7: Representação do ciclo térmico de aquecimento e encharque a 1523K para sinterização das pelotas de hematita pura.

As características de todos os tipos de pelotas convencionais feitas para o desenvolvimento deste trabalho encontram-se descritas na tabela 9 (página 38) no final do item 4.2.2.2.

4.2.2 – Pelotas auto-redutoras

Todos os tipos de pelotas auto-redutoras foram aglomeradas a frio. Dois tipos de pelotas auto-redutoras foram fabricadas manualmente e aglomeradas a frio com 6,5% e 10,0% em peso:

- 1) Pelotas auto-redutoras de hematita pura;
- 2) Pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro.

O diâmetro médio ficou por volta dos 12mm, para os dois citados tipos de pelotas auto-redutoras. Estas pelotas auto-redutoras possuíram cimento Portland tipo ARI como aglomerante. A utilização do cimento proporciona que as pelotas sejam curadas a frio. O tempo de cura a frio foi de 28 dias.

4.2.2.1 – Pelotas auto-redutoras contendo óxido de ferro puro

Foram feitas seis tipos de pelotas auto-redutoras contendo óxido de ferro puro. Estes seis tipos referem-se à combinação dos três tipos de redutores utilizados

com as duas quantidades de cimento Portland tipo ARI usadas como aglomerante. Neste trabalho utilizou-se a relação em peso entre o redutor e o óxido de ferro igual a 3. Cada redutor tem uma quantidade diferente de carbono fixo como o descrito na tabela 6. Se fosse mantida a mesma quantidade de carbono fixo em todos os diversos tipos de pelotas, as quantidades de redutores seriam muito diferentes entre elas. Ilustrando a questão tem-se: para composição baseada na relação molar $C_{\text{fixo}} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 1$, tem-se as seguintes composições (em peso):

| <i>Tipo de redutor</i> | <i>% de redutor (C_{fixo})</i> | <i>% do óxido de ferro</i> |
|------------------------|--|----------------------------|
| Grafita | 18,47 | 81,53 |
| Moinha de coque | 21,57 | 78,73 |
| Carvão vegetal | 26,74 | 73,26 |

Isto significa que, mantida a mesma granulometria dos redutores, a área superficial do carvão vegetal é 37,92% maior que a área superficial da grafita e 24,65% maior que a da moinha de coque. Uma vez que a velocidade de reação é fortemente dependente da área superficial, a comparação entre os diversos tipos de redutores seria prejudicada. Deste modo, resolveu-se manter a área constante, empregando o mesmo peso de redutor em cada pelota. Deve-se ressaltar que também este procedimento tem alguns inconvenientes, mostrando que a comparação entre materiais tão diferentes como a moinha de coque, grafita e carvão vegetal não é tão trivial.

O percentual de umidade removido das pelotas auto-redutoras de óxido de ferro puro após o período de cura das mesmas foi ao redor de 1% em peso, independente de sua composição química. As informações a respeito dos diversos tipos de pelota auto-redutoras contendo óxido de ferro puro e ensaios em que foram utilizadas encontram-se na tabela 9 (página 38), no final do item 4.2.2.2.

4.2.2.2 – Pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos ferro

A moinha de coque foi o único redutor utilizado nestes tipos de pelotas auto-redutoras. A tabela 4 (página 25) mostra que os resíduos contêm vários compostos e alguns destes óxidos podem ser reduzidos pelo carbono contido no redutor, ou no próprio resíduo, de acordo com as temperaturas utilizadas neste trabalho (ver diagrama de Ellingham, anexo I). Algumas considerações tiveram que ser feitas para a fabricação

destes tipos de pelotas e referem-se basicamente ao procedimento de cálculo da quantidade de redutor.

- 1) Todo o carbono já contido nos diferentes tipos de resíduos foram considerados como carbono fixo;
- 2) A reação entre o carbono e o oxigênio formaria apenas o gás CO. Assim, a relação molar entre estes dois reagentes seria igual a 1.

Nota: Também considerou-se que o oxigênio disponível para reagir com o carbono pode ser proveniente de outros óxidos (tabela 4), de acordo com a temperatura do ensaio (ver diagrama de Ellingham, anexo I);

- 3) No caso dos ensaios efetuados em temperaturas \geq a 1723K para uma mesma mistura de resíduos, houve a necessidade de adição de uma quantidade maior de redutor, uma vez que os óxidos de MnO e a SiO₂ também podem ser reduzidos pelo carbono. Esta consideração também influenciou no cálculo do aglomerante.

Após 28 dias da cura a frio destas pelotas, estas foram colocadas em uma estufa, marca Equilam, por 24 horas a uma temperatura de 393K para remoção da umidade. O percentual de umidade retirada destas pelotas foi em torno de 3%. As informações a respeito dos diversos tipos de pelota auto-redutoras contendo resíduos siderúrgicos e os ensaios em que foram utilizadas encontram-se na tabela 9 (página 38).

4.2.3 – Caracterização das pelotas

Neste item são descritos os procedimentos adotados para os cálculos da densidade aparente e resistência à compressão de todos os tipos de pelotas. Neste trabalho utilizou-se cinco pelotas de cada tipo para a descrição dos citados parâmetros. Os valores obtidos destes parâmetros para todos os tipos de pelotas estão descritos na tabela 9 (página 38) no final deste item.

Diâmetro & Volume médios aparentes

Neste trabalho foi utilizado o volume médio aparente da pelota. Assim, três medidas em cada pelota foram tomadas para obtenção do seu respectivo diâmetro

aparente e calculou-se um valor médio partindo do pressuposto de que ela era uma esfera perfeita.

Densidade média aparente

Os valores de densidade aparente para cada tipo de pelota descrita na tabela 9 (página 38), referem-se a valores médios. O procedimento deste cálculo foi o seguinte: escolhido um determinado tipo de pelota, tomavam-se cinco amostras aleatórias do lote produzido, pesando-as em uma balança de precisão Ohaus, e dividia-se pelo seus respectivos volumes. Por último, obteve-se um valor médio entre aqueles cinco valores de densidade aparente; admitiu-se então, este valor para todo o lote daquele tipo de pelota. O valor obtido para a densidade média para a pelota de hematita sinterizada foi de $4,617 \text{ g/cm}^3$ e é da mesma ordem de grandeza daquele obtido por Krishna Murthy e Elliott⁴² que foi $4,5 \text{ g/cm}^3$.

Resistência à compressão

Após o cálculo da densidade média aparente, para um determinado tipo de pelota, foi realizado o teste de resistência à compressão. Novamente, cinco medidas foram tomadas e então, calculou-se um valor médio para a resistência à compressão e o admitiu, para todo o lote do respectivo tipo de pelota. Os valores obtidos da resistência à compressão dos diferentes tipos de pelotas encontram-se na tabela 9 (página 38). Somente as pelotas convencionais que foram curadas a quente (sinterizadas) tiveram as suas resistências medidas em uma máquina de ensaio universal Instron de tração e compressão. Todos os demais tipos de pelotas foram ensaiados utilizando-se uma máquina Dieter, destinada a medir a resistência a verde de corpos de prova cilíndricos de areia, que foi adaptada para o uso em pelotas, como pode ser vista na figura 8 (página 37).



Figura 8: Vista frontal da máquina de ensaio de resistência à compressão Dieter.

4.3 – Equipamentos

Este item foi dividido em duas partes, sendo que cada uma delas diz respeito a um determinado tipo de ensaio utilizado neste trabalho. No item 4.3.1 é descrito o equipamento utilizado nos ensaios de auto-redução carbotérmica (termogravimétricos) e os cuidados tomados durante a sua realização. Ao passo que, no item 4.3.2, é descrito o conjunto de equipamentos usados nos experimentos de fusão-redução, e suas respectivas características de funcionamento.

4.3.1 – Ensaios termogravimétricos

O equipamento utilizado para as análises termogravimétricas constitui-se de uma balança digital, forno de resistência e controlador digital da temperatura. Todos os citados equipamentos foram empregados para os analisar a redução somente de pelotas auto-redutoras, com e sem resíduos siderúrgicos. A figura 9 (página 40) mostra a representação esquemática, e a figura 10 (página 40) a vista destes equipamentos.

Tabela 9: Tipos de ensaios, composições e características físicas dos diversos tipos de pelotas utilizadas.

| Tipo de pelota | Ensaio | | Composições químicas das pelotas (% em peso) | | | | | | | | | | Resistência à compressão (N/pelota) | |
|-------------------|------------|---|--|-----------------------|-------|-----------|----------|------------|----------------------------|-----------------------------------|------|--|---|----------|
| | | | Material a ser reduzido | | | Redutores | | | Cimento Portland ARI | Densidade (g/cm ³) | | | | |
| | | | Fe ₂ O ₃ puro | Mistura de resíduos † | | Grafita | M. coque | C. vegetal | | | | | | |
| Auto-red. | Fusão-red. | | 1 | 2 | | | | | | | | | | |
| PC1†† | | ● | 100,0 | | | | | | | | | | 4,617 | 574,28 |
| PC2 | | ● | 93,5 | | | | | | | | 6,5 | | 1,765 | 171,1993 |
| PC3 | | ● | 90,0 | | | | | | | | 10,0 | | 1,872 | 198,9018 |
| PAR1 | ● | ● | 76,33 | | | 17,17 | | | | | 6,5 | | 1,079 | 81,9735 |
| PAR2 | ● | ● | 73,47 | | | 16,53 | | | | | 10,0 | | 1,136 | 154,0378 |
| PAR3 | ● | ● | 76,33 | | | | | 17,17 | | | 6,5 | | 1,111 | 130,2215 |
| PAR4 | ● | ● | 73,47 | | | | | 16,53 | | | 10,0 | | 1,140 | 155,0500 |
| PAR5 | ● | ● | 76,33 | | | | | | | 17,17 | 6,5 | | 1,029 | 144,5662 |
| PAR6 | ● | ● | 73,47 | | | | | | | 16,53 | 10,0 | | 1,548 | 167,6186 |
| PARR1 | ● | ● | | | 91,31 | | | | | 2,19 | 6,5 | | 1,768 | 285,2740 |
| PARR2 | ● | ● | | | 87,89 | | | | | 2,11 | 10,0 | | 1,852 | 255,3778 |
| PARR3 | ● | ● | | | | 92,39 | | | | 1,11 | 6,5 | | 1,790 | 238,0037 |
| PARR4 | ● | ● | | | | 88,39 | | | | 1,07 | 10,0 | | 1,806 | 272,5117 |
| PARR5 | ● | ● | | | | 92,15 | | | | 1,35 | 6,5 | | 1,851 | 235,5414 |

Legenda

● Tipo de ensaio em que a pelota foi submetida.

† Representa a proporção total da mistura dos diversos tipos de resíduos descritos na tabela 5. Na composição dos resíduos já estão presentes o FeO, Fe₂O₃ e carbono que foi considerado como carbono fixo (ver tabela 4 e item 4.2.2.2). A tabela 9A, na página seguinte, mostra a quantidade que estes três elementos estão presentes na mistura dos resíduos.

†† Pelota sinterizada.

Tabela 9A: Quantidade (% em peso) de elementos contidos na mistura de resíduos para cada tipo de pelota auto-redutora utilizada.

| Elementos de interesse contidos na mistura de resíduos | Tipo de pelota auto-redutora | | | | |
|--|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | PARR1 | PARR2 | PARR3 | PARR4 | PARR5 |
| FeO | 34,22 | 32,94 | 22,97 | 21,97 | 22,91 |
| Fe ₂ O ₃ | 18,21 | 17,53 | 31,87 | 30,49 | 31,79 |
| Carbono fixo | 7,80 | 7,51 | 12,21 | 11,69 | 12,18 |

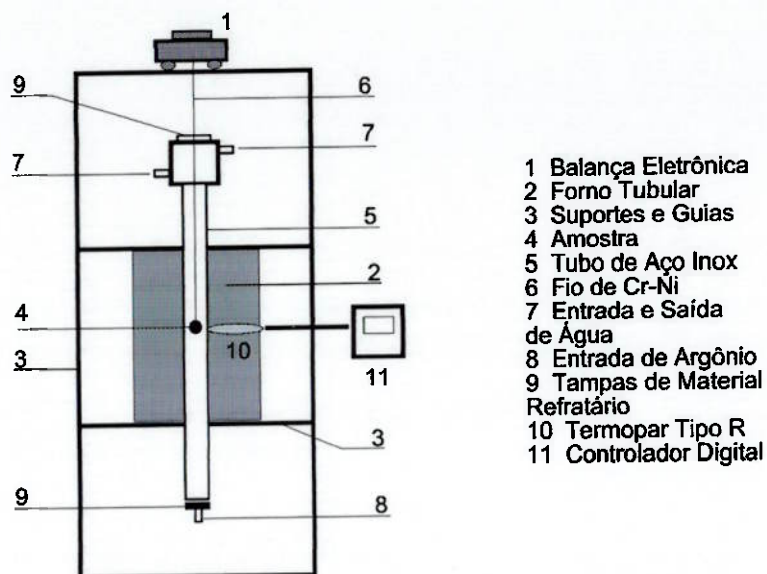


Figura 9: Representação esquemática do aparato experimental, para o ensaio termogravimétrico.

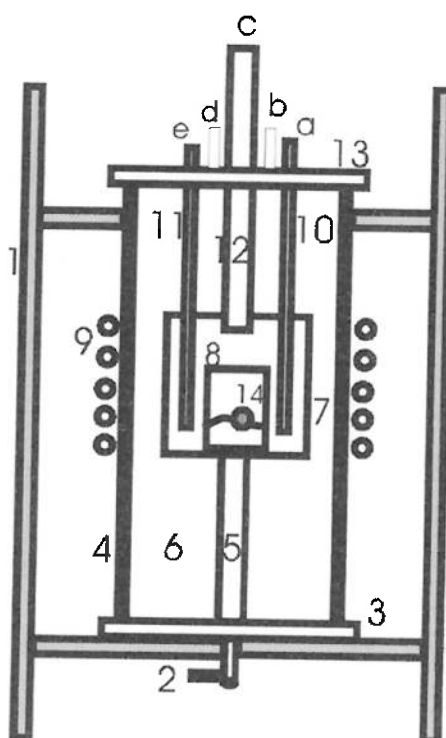


Figura 10: Vista do aparato experimental utilizado nos ensaios termogravimétricos.

Um cesto formado por fios de Ni–Cr contendo a pelota a ser ensaiada foi conectada na parte inferior da balança digital de precisão (Ohaus), através de um fio do mesmo material do cesto (ver figura 9). Através de um sistema de guias, o forno foi suspenso e, assim, a pelota permanecia no centro do mesmo durante o experimento. A balança de precisão registrou, a cada instante, a diminuição do peso da pelota, na temperatura previamente determinada. O ensaio terminou quando não mais variou o peso da pelota. Antes das pelotas auto-redutoras serem ensaiadas, estas foram colocadas novamente em uma estufa por de 1800s a 393K, para remoção da umidade.

4.3.2 – Ensaios de fusão–redução

O equipamento utilizado para os ensaios de fusão–redução é formado por um conjunto de periféricos como segue: forno de indução, controlador da potência induzida, torre de refrigeração, sistema de aquisição de dados, sistema de lavagem e despeiramento dos gases, sistema de medição de vazão de gases e transdutor de pressão. A figura 11 mostra a representação esquemática do forno de indução e a figura 12 a vista parcial da maioria destes equipamentos.



- | | |
|---|---|
| 1. Suporte de fixação do forno; | 12. Tubo de grafita; |
| 2. Entrada de Ar; | 13. Tampa superior de latão do forno; |
| 3. Base de latão do forno; | 13.a. duto guia do termopar; |
| 4. Tubo de sílica fundida; | 13.b. saída dos gases gerados; |
| 5. Tubo refratário de sustentação do forno; | 13.c. visor e entrada das pelotas; |
| 6. Manta isolante de grafita; | 13.d. duto de conexão do transdutor de pressão; |
| 7. Suceptor; | 13.e. duto para leitura com pirômetro |
| 8. Cadinho de trabalho; | 14. Pelota |
| 9. Bobina de indução; | |
| 10. Termopar; | |
| 11. Poço do Pirômetro; | |

Figura 11: Representação esquemática do forno de indução, ensaio de fusão–redução.

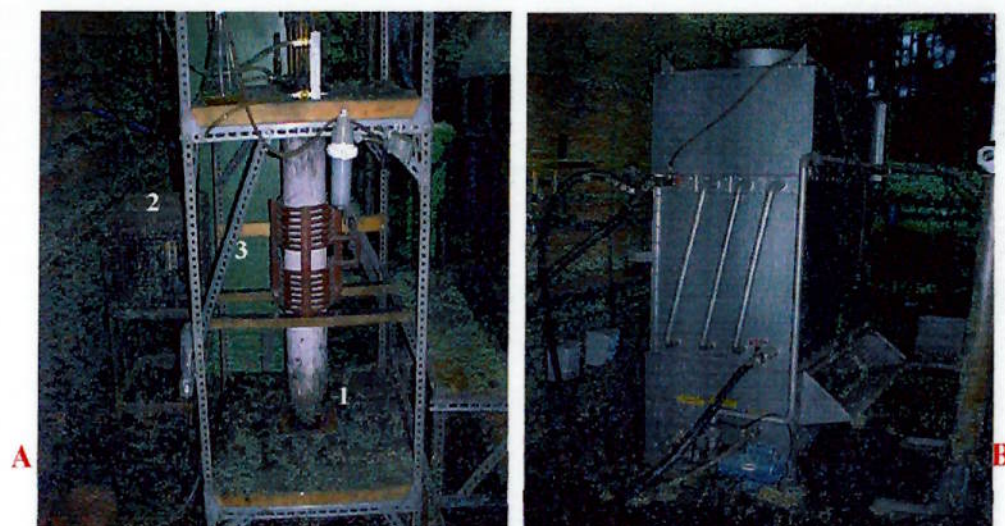


Figura 12: Vista do forno de fusão-redução e do conjunto de equipamentos auxiliares para o seu funcionamento. (A): (1) Forno de indução; (2) Transformador de voltagem; (3): Controlador da potência (verde – somente a vista lateral); (B): Torre de refrigeração.

Forno de indução, controlador de potência e torre de refrigeração

O forno de indução (figura 11 e figura 12 item 1 – página 41) constitui-se de um tubo de sílica fundida que forma sua carcaça. A bobina que fornece a indução de corrente é posicionada, externamente, na região mediana do tubo de sílica. O isolamento térmico é feito através de uma manta de grafita, posta de modo que dê três voltas completas ladeando a parede interna do tubo de sílica. O suceptor de grafita impede que haja agitação no banho metálico contido no interior do cadinho de trabalho (figura 11 itens 7 e 8 – página 41). Um tijolo de material refratário cilíndrico é utilizado desde a base até a região da altura média do forno para servir de sustentação ao suceptor e por conseguinte ao cadinho de trabalho (figura 11 item 5 – página 41).

O sistema de vedação é formado por duas tampas de latão chanfradas, que servem de tampas superior, e inferior além de borracha de vedação que se encaixam nas extremidades do tubo de sílica fundida. Na tampa inferior há um mecanismo que permite a entrada de gás argônio para o interior do forno controlada por um rotâmetro mecânico (figura 11 item 2). Na tampa superior há vários dutos soldados a ela com finalidades diversas como descrito na figura 11 itens de 13a até 13e. O termopar utilizado nos experimentos foi do tipo B (Pt/Pt-Rd 30%).

A torre de refrigeração (Danfrio S.A.), figura 12B, resfria a água que passa internamente a bobina de indução, do controlador da potência e também da tampa

superior do forno. O controlador da potência (Inductotherm—figura 12A item 3) possui como capacidade de geração, uma potência máxima nominal de 30 kW e uma frequência de 10kHz. O transformador (figura 12A item 2) possui a finalidade de converter a voltagem da linha de 440 em 480 volts para alimentar o controlador de potência. A temperatura no interior do forno é controlada pelo ajuste da potência de saída do controlador de potência, e é feita manualmente. Devido ao controle manual da potência é necessário ajustá-la a cada instante, durante o transcurso do próprio experimento, para que a temperatura não extrapole a margem de erro admitida, que neste trabalho é de $\pm 5K$.

Sistema de aquisição de dados

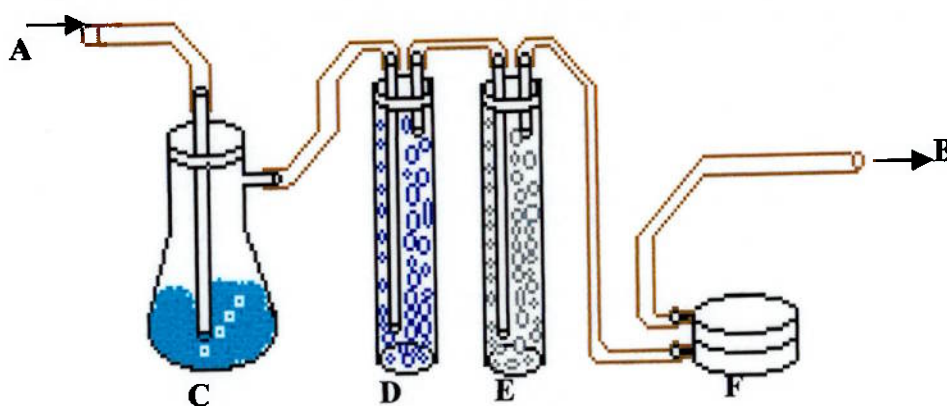
Um microcomputador contendo o software (Labtec) foi acoplado aos seguintes equipamentos: termopar, medidor digital de vazão de gás e transdutor de pressão. Assim, a partir do sinal elétrico enviado por cada um destes equipamentos, o software convertia-os aos correspondentes valores de temperatura do banho metálico, vazão da mistura de gases e pressão interna do sistema, registrando em arquivos com informações a cada segundo de operação.

Sistema de lavagem e despoeiramento

Os gases gerados pela reação de redução da pelota, durante o processo de fusão—redução, acrescido do gás Ar injetado pela base do forno, formavam uma mistura gasosa que era conduzida a um sistema de lavagem e despoeiramento. A figura 13 (página 44) mostra a representação do conjunto de equipamentos que compõem este sistema. Primeiramente, a mistura gasosa oriunda do interior do forno era injetada em um kitasato contendo 200ml de água destilada, para a remoção das partículas mais pesadas. Em seguida, a mistura gasosa era conduzida a um recipiente contendo sílica gel para remoção da umidade. Posteriormente, essa mistura gasosa passava em outro filtro contendo carvão ativado, e finalmente, no filtro contendo algodão para remoção de alguma partícula sólida que, porventura, ainda estivesse presente. Somente depois dessa seqüência de limpeza, é que essa mistura gasosa era conduzida aos equipamentos

destinados a medição da vazão. Esta seqüência de limpeza da mistura gasosa era realizada para evitar que os equipamentos ficassem entupidos pelas partículas sólidas, prejudicando, assim, a correta leitura da vazão, além de atuar, aumentando a pressão interna do forno.

Todo o sistema de lavagem e despoeiramento foi vedado para evitar a perda da mistura gasosa para a atmosfera, antes de sua leitura pelo rotâmetro mecânico e pelo medidor de vazão de gás digital. Um cuidado que houve na montagem do filtro de algodão foi o de não colocar uma quantidade excessiva desse material, pois poderia impedir a passagem da mistura gasosa, promovendo dessa forma, também um aumento da pressão interna do forno, o que afetaria a interpretação de todos os resultados.



Legenda:

- A: Entrada da mistura gasosa oriunda do interior do forno;
- B: Saída do gás lavado e quase sem partículas sólidas para a leitura da vazão;
- C: Tanque de água;
- D: Tanque contendo sílica gel;
- E: Tanque contendo carvão ativado;
- F: Filtro de algodão.

Figura 13: Representação esquemática do sistema de lavagem dos gases e despoeiramento.

Sistema de medição de vazão do gás

O sistema de medição de vazão de gás é formado por dois rotômetros mecânicos e um medidor de vazão de gás digital. Antes de ser purgado no forno, a vazão de gás argônio era medida por um rotômetro mecânico, marca Omel, calibrado para este tipo de gás a 1 atmosfera e 25°C, e tinha como finalidade mantê-la em

aproximadamente 2 l/min. Após o sistema de lavagem e despoejamento, a mistura gasosa oriunda do interior do forno passava por outros dois equipamentos para a medição da vazão de gás. O primeiro, é um rotâmetro mecânico igual e com as mesmas características do anterior já citado. O segundo, um medidor de vazão de gás digital, marca Omega modelo FMA 5609, conectado ao sistema de aquisição de dados. Após a leitura da vazão por este equipamento, o gás era liberado para o ambiente.

Estes dois últimos equipamentos trabalhavam em série. O motivo de se ter estes dois equipamentos trabalhando em série é que o medidor de vazão de gás não continha a calibração desejada. Assim, levantou-se uma curva de ajuste entre o medidor de vazão de gás digital e o rotâmetro. Desta forma, após o registro da vazão da mistura gasosa pelo sistema de aquisição de dados pelos sinais enviados pelo medidor digital, corrigia-se esta vazão registrada para o rotâmetro mecânico através da equação de ajuste que está descrita na figura 14.

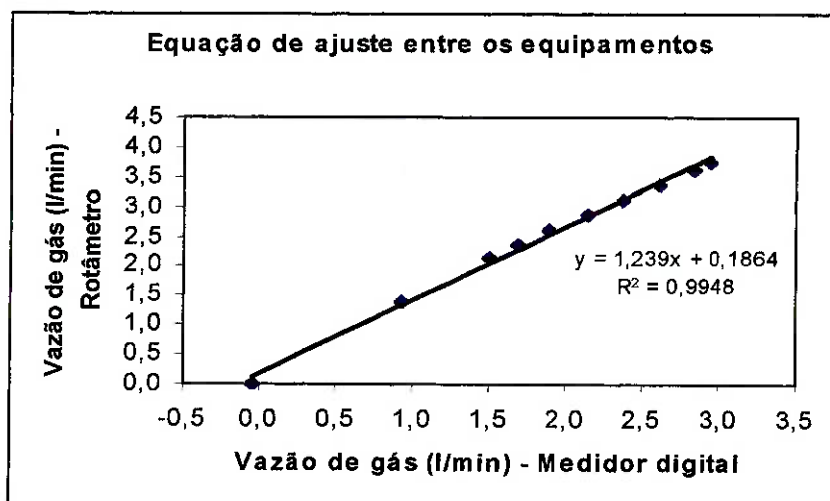


Figura 14: Sistema de conversão entre os valores experimentais descritos pelo medidor de vazão de gás digital e o valor real pelo rotâmetro.

Transdutor de pressão

O transdutor de pressão, marca MKS Instruments modelo 121AA-01000A, foi utilizado para o monitoramento da pressão no interior do reator, para garantir a integridade dos ensaios. Este equipamento também permite averiguar o tempo de reação das pelotas, pelo aumento da pressão interna do sistema. Contudo, neste trabalho a utilização do transdutor de pressão limitou-se, apenas, para salvaguardar os resultados experimentais.

Controle da Temperatura

Devido a característica física do forno de indução, o termopar posiciona-se entre o suceptor e o cadinho de trabalho (figura 11 item 13a – página 41). Na prática, a temperatura registrada pelo termopar naquela região foi diferente daquela do banho metálico. A correção do valor da temperatura, registrado pelo termopar com relação a do banho metálico, foi feita através de testes preliminares. Nestes testes posicionou-se outro termopar tipo B (Pt/Pt-Rd 30%) o mais próximo possível da superfície do banho metálico, através do duto central (figura 11 item 13c) e realizou-se a medição da temperatura, simultaneamente, em ambos termopares, pelo sistema de aquisição de dados. A tabela 10 mostra as temperaturas registradas por estes dois termopares, e a figura 15, a equação utilizada para a correção dos valores registrados entre o termopar situado entre o cadinho e o suceptor e aquela real do banho.

Tabela 10: Comparação das temperaturas (K) medidas pelo termopar em dois pontos distintos do forno de indução.

| Termopar (entre o cadinho de trabalho e o suceptor) | Termopar (sobre a superfície do banho metálico) | ΔT |
|---|---|------------|
| 1276 | 1359 | 83 |
| 1523 | 1618 | 95 |
| 1623 | 1711 | 88 |
| 1723 | 1812 | 89 |
| 1820 | 1906 | 86 |

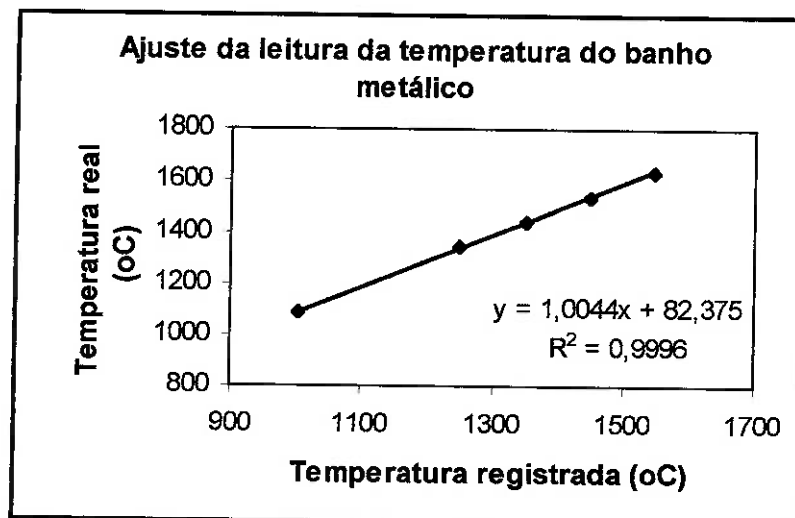


Figura 15: Correlação entre as temperaturas registradas pelo termopar instalado entre o cadinho de trabalho e o suceptor com relação àquela situado sobre a superfície do banho metálico.

4.4 – Procedimento de análise dos resultados

4.4.1 – Ensaio termogravimétrico

Apenas pelotas auto-redutoras foram utilizadas neste tipo de ensaio. A redução carbotérmica foi analisada desde o instante que a pelota situava-se na região central do interior do forno, até o momento em que se observou que o peso da pelota em reação não variava mais, ou seja, tornava-se constante em diferentes tempos registrados. O quanto dessas pelotas reagiram ao longo de suas respectivas reduções foi caracterizada utilizando-se a seguinte fórmula:

$$f_r = \frac{M_i - M_t}{M \times M_i} \quad (12)$$

Onde:

- f_r = Fração de reação;
- M_i = Peso inicial da pelota (g);
- M_t = Peso da pelota em um instante t (g);
- M = Fração correspondente a perda de peso máxima da pelota.

Não há na literatura informações disponíveis sobre os parâmetros cinéticos que regem à redução carbotérmica do óxido de ferro que ocorrem em elevadas temperaturas (> 1473K) pela fase sólida. Estes parâmetros são fortemente dependentes do etapa controladora predominante, durante a redução do óxido de ferro em tais condições. Assim, a fração de perda de peso máxima que o óxido de ferro pode ter, quando submetido a redução carbotérmica, é um parâmetro que se tem pouco conhecimento até os dias de hoje, em tais condições de temperatura.

A fração de perda de peso máxima da pelota contendo hematita e carbono está condicionada ao tipo de mecanismo controlador. A figura 16 (página 48) mostra os valores teóricos da fração de perda de peso máxima, calculados para a redução de hematita pelo carbono por Mourão²² tanto para o controle cinético, sendo a reação de Boudouard, quanto pelas reações de reduções dos óxidos na faixa de temperatura entre 1123 e 1373K, e a unidade usada é grama por grama de Fe₂O₃. Os resultados experimentais obtidos, neste trabalho, para a redução das pelotas auto-redutoras do tipo PAR1 também foram acrescentados aos dados descritos pelo referido autor, após a conversão para o tipo de unidade relatada.

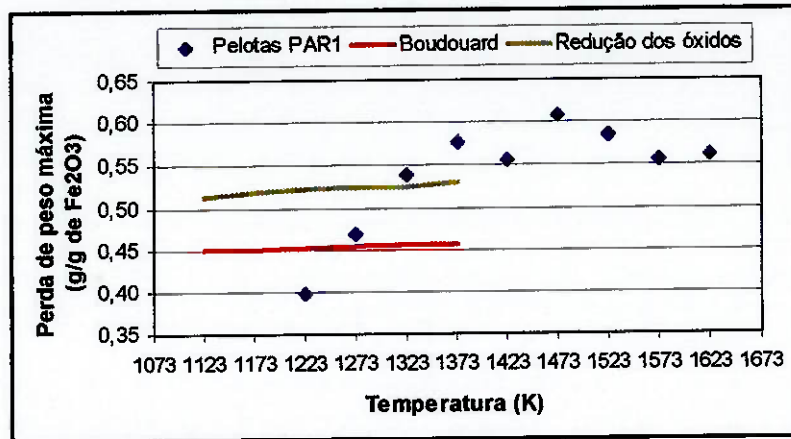


Figura 16: Valores de perda de peso máxima obtida experimentalmente para pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) e valores teóricos para esta variável sendo o controle pelas reações de Boudouard e redução dos óxidos.

Na figura 16 observa-se que nas mais elevadas temperaturas, os valores obtidos, experimentalmente para a perda de peso máxima, tiveram pouca variação. Esta variação situou-se entre 0,55 e 0,60 g/g de Fe₂O₃ para as pelotas PAR1. A conclusão a que se chega da análise da figura 16, é que se não comete um erro grave ao se adotar um valor da fração de perda de peso máxima e utilizá-lo para todas as demais temperaturas nos ensaios realizados em elevadas temperaturas, uma vez que sua variação é considerada pequena.

Independente do procedimento adotado para o cálculo da fração de reação, as características dessa variável não se alterariam em ensaios realizados em elevadas temperaturas. Neste trabalho, o valor da fração de perda de peso máxima é calculada de acordo com a equação 13. A tabela 11 (página 49) mostra todos os valores da fração de reação calculados, experimentalmente, quando ensaiou-se pelotas PAR3 (de 1473 a 1623K). Na seqüência, a tabela 12 (página 49) mostra todos os valores da fração de perda de peso máxima que foram obtidos experimentalmente, utilizando o mesmo critério descrito para as pelotas PAR3 na tabela 11 (página 49), como também para os diferentes tipos de pelotas auto-redutoras usadas neste trabalho.

$$M = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad (13)$$

Onde: M = Fração de perda de peso máximo da pelota;
 M_i = Peso inicial da pelota (g);
 M_f = Peso final (g).

Tabela 11: Valores experimentais obtidos da fração de perda de peso máxima das pelotas auto-redutoras PAR3*.

| Temperatura (K) | M _i (g) | M _f (g) ** | M | Valor utilizado |
|-----------------|--------------------|-----------------------|--------|-----------------|
| 1473 | 1,18 | 0,64 | 0,4576 | 0,4576 |
| 1523 | 1,35 | 0,77 | 0,4296 | |
| 1573 | 1,10 | 0,61 | 0,4455 | |
| 1623 | 1,34 | 0,75 | 0,4403 | |

* Característica: hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante;

** O valor do peso final refere-se àquele quando tornou-se constante para diferentes tempos de análise.

Tabela 12: Relação dos valores da fração de perda de peso máxima adotados para o cálculo da fração de reação de cada tipo de pelotas auto-redutoras ‡.

| Tipos de pelotas auto-redutoras | Temperatura (K) em que se obteve maior valor de M | Valor de M |
|---------------------------------|---|------------|
| PAR1 | 1473 | 0,438 |
| PAR2 | 1523 | 0,4651 |
| PAR3 | 1473 | 0,4576 |
| PAR4 | 1623 | 0,4757 |
| PAR5 | 1473 | 0,4500 |
| PAR6 | 1473 | 0,4067 |
| PARR1 | 1623 | 0,3088 |
| PARR2 | 1473 | 0,3155 |
| PARR3 | 1573 | 0,3524 |
| PARR4 | 1623 | 0,3387 |
| PARR5 | 1623 | 0,3350 |

‡ As características de composição de cada um dos mencionados tipos de pelotas auto-redutoras encontram-se descritos na tabela 9.

Realizou-se um estudo cinético, após a descrição da fração de reação, pelo tempo de processamento de cada tipo de pelota auto-redutora, ao longo das diversas temperaturas. Este estudo cinético foi efetuado somente com as pelotas auto-redutoras que continham hematita pura, como elemento a ser reduzido. Não se estendeu esta análise às pelotas que possuíam resíduos siderúrgicos, uma vez que um estudo deste porte tornar-se-ia muito vulnerável ao tipo e quantidade em que eles tivessem presentes na composição da mistura. A equação cinética que melhor descreveu os resultados experimentais obtidos foi uma de primeira ordem, como mostrada pela equação 14 (página 50). Posteriormente, com o auxílio da equação de Arrhenius (equação 15 – página 50), calculou-se o valor de energia de ativação aparente para cada tipo de pelota auto-redutora que possuía hematita pura como elemento a ser reduzido.

$$\ln(1 - fr) = -kt \quad (14)$$

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (15)$$

Onde:

- fr = Fração de reação;
- k = Constante de velocidade de reação em uma dada temperatura (1/s);
- t = Tempo (s);
- k_0 = Fator de frequência;
- E_A = Energia de ativação (J/mol);
- R = Constante universal dos gases (J/ mol K);
- T = Temperatura (K).

4.4.2 – Ensaio de fusão–redução

Nos ensaios de fusão–redução foram analisados tanto pelotas convencionais quanto auto–reductoras. Antes de as pelotas serem submetidas aos ensaios de fusão–redução, elas novamente foram para a estufa por um tempo de 1800s a temperatura de 393K para remoção de alguma umidade e logo em seguida foram utilizadas. Assim que a temperatura desejada do banho era alcançada e mantida, abria–se a válvula do compartimento que continha a pelota e esta caía diretamente sobre a superfície do banho metálico fundido. Poucos segundos após seu o contato com o banho metálico iniciou–se a liberação de gás, decorrente das reações de redução. Não foi realizado nenhum tipo de análise da composição do gás gerado. A figura 17 (página 51) mostra a leitura da vazão de gás registrada pelo medidor digital, antes e depois do ensaio de algumas pelotas submetidas ao processo de fusão–redução a uma temperatura de 1812K. Nos ensaios realizados à temperaturas mais baixas, maiores intervalos de tempos foram requeridos entre uma pelota e a outra.

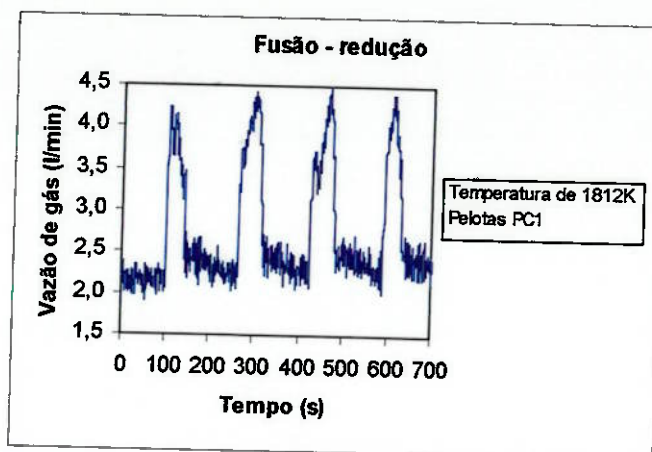
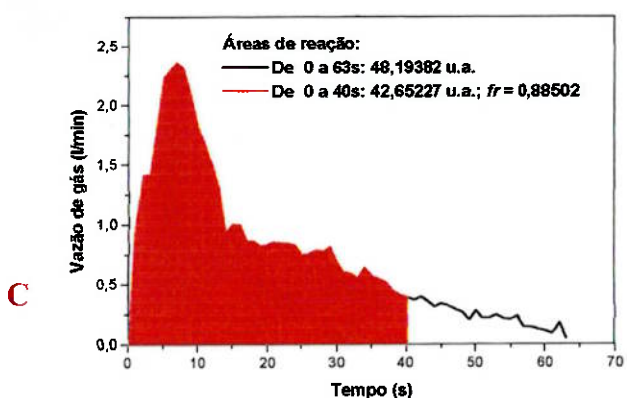
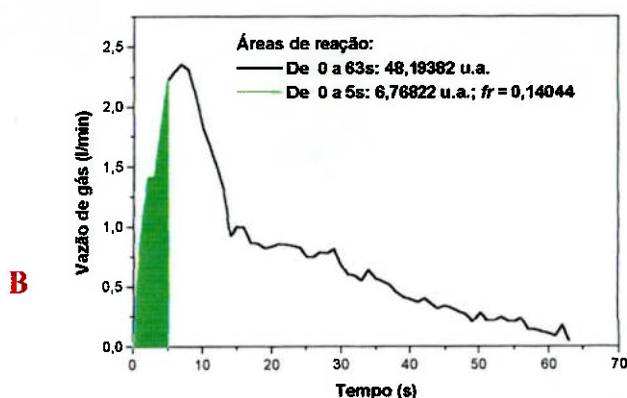
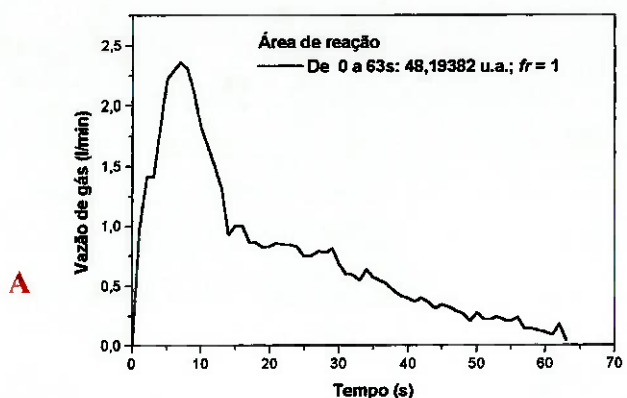


Figura 17: Procedimento de leitura da vazão do gás antes, durante e depois da reação de uma série de pelotas do tipo PC1 (hematita pura sinterizada) submetidas ao processo de fusão-redução a 1812K. A largura dos respectivos picos correspondem ao tempo de reação de cada uma das pelotas ensaiadas.

A fração de reação neste tipo de ensaio não foi calculada utilizando-se a mesma fórmula descrita para os ensaios termogravimétricos. O procedimento adotado caracterizou-se pelo cálculo da área abaixo da curva registrada pela vazão dos gases gerados durante o período de redução dos diferentes tipos de pelotas. Assim, obteve-se a fração, de reação ao dividir a área parcial de cada instante de análise pela área total, formada pela reação da respectiva pelota, como mostrado na equação 16. Antes de efetuar o cálculo da área formada pela vazão de gases gerados durante a redução, subtraiu-se o valor da vazão de gás Ar, que era purgado no interior do forno, como mostrado na figura 17. A figura 18 (página 52), mostra a área formada durante a evolução gasosa de uma pelota, durante o experimento de fusão-redução, já descontado o gás inerte que fora purgado, para diferentes frações de reação, ilustrando o procedimento de cálculo descrito pela equação 16.

$$fr = \frac{\int_0^{t_p} Vg}{\int_0^{t_r} Vg} \quad (16)$$

Onde: fr = Fração de reação;
 V_g = Vazão de gás (l/min),
 t_p = Tempo parcial de reação (s);
 t_r = Tempo total de reação (s).



u.a. = unidades de área

Figura 18: Representação esquemática do cálculo da fração de reação. (A): Área total de reação formada devido a evolução do gás gerado por uma pelota. (B) Área parcial destacada após 5s de reação. (C) Área parcial destacada após 40s de reação.

A figura 18A representa a evolução dos gases gerados durante todo o período de reação de uma pelota auto-redutora PAR1 (hematita pura, carbono grafite como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante), ensaiada a uma temperatura de 1611K, que apresentou um tempo total de reação de 63s. A partir do registro da vazão

dos gases gerados ao longo do tempo de reação calculou-se, por integração numérica, a área total formada. Posteriormente, dividiu-se o tempo total de reação da pelota em vários segmentos de análise. Na figura 18B é destacada a representação da área descrita pela evolução dos gases, até 5s de reação da pelota (área representada em verde), que foi dividida pela área total. A fração reagida para o tempo parcial de 5s de reação foi de 0,14044, de acordo com a equação 16 (página 51). Este procedimento é novamente ilustrado na figura 18C para 40s de reação da mesma pelota, (área representada em vermelho), e a fração de reação calculada foi de 0,88502.

4.4.2.1 – Cálculos cinéticos

Os cálculos cinéticos foram realizados em pelotas que continham óxido de ferro puro. Nestes cálculos, foram utilizados dois métodos diferentes, com o intuito de proporcionar maior confiabilidade na análise dos resultados. O primeiro método baseou-se na evolução gasosa, ou seja, a partir do cálculo da fração de reação mostrada pela equação 16 (página 51). O segundo, baseou-se na velocidade média de reação da pelota.

O primeiro método de cálculo cinético, praticamente, não difere daquele realizado na análise dos resultados obtidos pelos ensaios termogravimétricos. A única diferença, como já mencionada, situa-se no cálculo da fração de reação. Após a obtenção dessa variável (equação 16 – página 51) utilizou-se a equação cinética de primeira ordem (equação 14 – página 50) para identificação das constantes de velocidades de reação a cada temperatura e por último procedeu-se o cálculo da energia de ativação aparente pela equação de Arrhenius (equação 15 – página 50).

O segundo procedimento, baseou-se, no cálculo da quantidade de moles de oxigênio que foram fornecidos pela hematita, para reagir com o carbono, durante o tempo total de reação de cada pelota. Quando se efetuou o cálculo para todos os tipos de pelotas que foram aglomeradas com o cimento, admitiu-se que o oxigênio, formando os diferentes óxidos desse aglomerante, não reagiriam com o redutor. Também admitiu-se que os elementos presentes nas cinzas da moinha de coque não participariam do processo de redução do óxido de ferro contido nas pelotas. Uma equação empírica (equação 17 – página 54) foi utilizada para a descrição da velocidade com que o oxigênio era removido da pelota.

$$V_i = k.C_i^{\text{or}} \quad (17)$$

Onde: V_i = Velocidade média de reação da espécie i (mol/s);
 k = Constante de velocidade de velocidade (1/s);
 C_i = Concentração do elemento i (mol);
 or = Ordem de reação.

A dificuldade de utilização direta da equação 17 seria estimar um valor para a ordem de reação. Mas, para esta estimativa deveria se conhecer a taxa de reação; entretanto, a mesma depende da ordem de reação. Este impasse foi resolvido, considerando que a ordem de reação não variaria com a temperatura. Assim, combinando a equação de Arrhenius (equação 15 – página 50) com a equação 17 acima, poder-se-ia calcular a energia de ativação aparente pela inclinação da curva $\ln V$ em função de $1/T$.

5.0 – Resultados & Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados encontrados para a redução carbotérmica de pelotas contendo óxidos de ferro, tanto por auto-redução, quanto por fusão-redução. Este capítulo é dividido em três partes: a primeira (item 5.1) refere-se aos resultados obtidos através de ensaios termogravimétricos de auto-redução, a segunda (item 5.2), aos de fusão-redução e a terceira (item 5.3), mostra o cruzamento dos resultados obtidos, traçando-se paralelos para a redução carbotérmica por ambos os métodos para as pelotas de mesma composição química. Nas duas primeiras partes, três diferentes aspectos são abordados, respectivamente:

- Características da pelota durante a redução;
- Análise micrográfica dos produtos de reação;
- Descrição cinética do processo.

5.1 – Ensaios termogravimétricos

Somente pelotas auto-redutoras foram submetidas a este tipo de ensaio. As pelotas auto-redutoras do tipo PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) são as únicas que foram ensaiadas entre a faixa de temperatura de 1223 a 1623K; as demais entre a faixa 1473 a 1623K. A utilização das temperaturas entre a faixa de 1223 a 1423K, para as pelotas PAR1, foi feita para validação dos resultados obtidos neste trabalho, pela comparação com os disponíveis na literatura. Os resultados obtidos por este tipo de ensaio é dividido em três partes distintas:

- Redutibilidade das pelotas;
- Análise micrográfica dos produtos de reação;
- Análise cinética da redução (somente para pelotas auto-redutoras constituídas de óxido de ferro puro).

5.1.1 – Redutibilidade das pelotas

A reduzibilidade das pelotas auto-redutoras foi efetuada, através do cálculo da fração de reação ao longo do tempo de reação. A avaliação da redução carbotérmica das pelotas do tipo PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) foi dividido em duas partes: a primeira, entre as temperaturas de 1223 a 1373K e a segunda entre 1423 a 1623K. Esta divisão foi feita, pois nas temperaturas mais baixas, registrou-se que o tempo de reação foi muito superior, se comparado aos obtidos em temperaturas mais elevadas. A figura 19, mostra como ocorreu o progresso da redução das pelotas auto-redutoras PAR1, em várias temperaturas de estudo, ao longo do tempo de processamento.

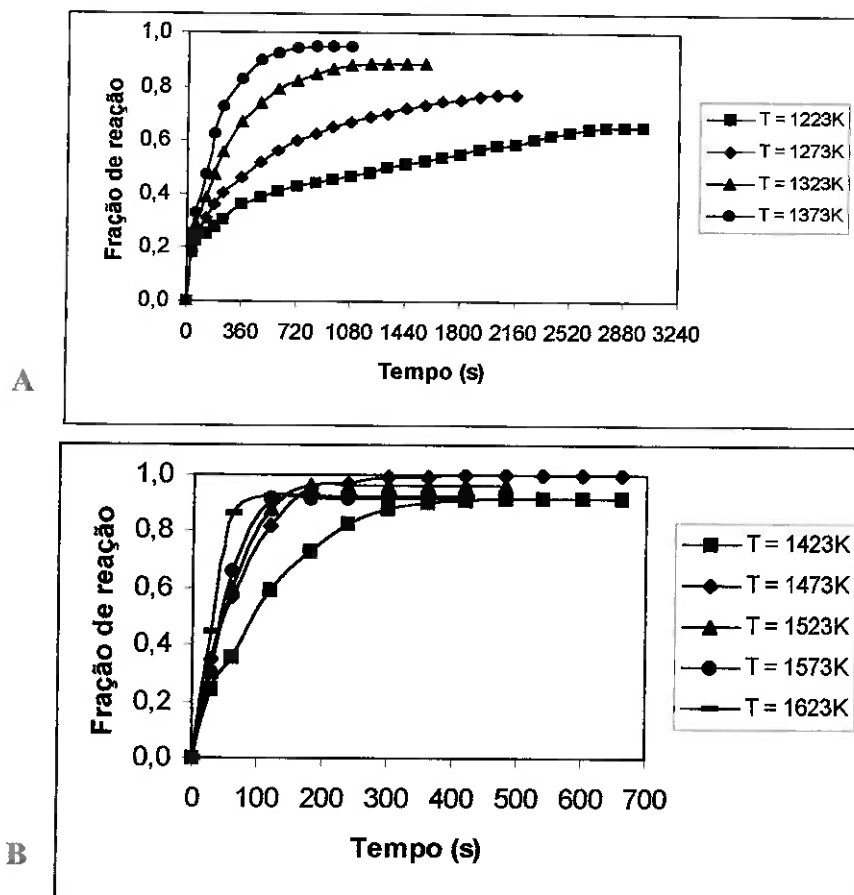


Figura 19: Redutibilidade das pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento): (A) de 1223 a 1323K. (B) de 1423 a 1623K.

Através da figura 19, constatou-se que o processo de redução do óxido de ferro foi bastante lento até a temperatura de 1323K, ou seja, a redução sofreu grande

influência da temperatura. Analisando a figura 19A, verificou-se que para a obtenção da fração de reação de 0,6 foi necessário um tempo de aproximadamente 2400s a uma temperatura de 1223K; já a 1323K, este tempo foi inferior a 300s. Os mesmos 0,6 de fração de reação, foram atingidos em temperaturas acima de 1473K (figura 19B) com tempos inferiores a 100s. Na figura 19B, observou-se outro fato: na temperatura de 1473K obteve-se a maior fração de material reagido. Nas temperaturas acima de 1473K, a fração de material reagido final foi inferior à obtida nesta temperatura, mesmo tendo inicialmente reagido mais rápido. Através da figura 19B constatou-se que as reações são muito rápidas a partir de 1473K. Assim, o efeito da taxa de reação não é tão pronunciado em elevadas temperaturas, quanto aquele descrito na figura 19A. A mesma tendência de redutibilidade em temperaturas acima de 1473K mostrada na figura 19B para pelotas PAR1, observou-se com todos os outros tipos de pelotas auto-redutoras contendo hematita pura. As figuras 20 e 21 mostram esta mesma tendência para as pelotas do tipo PAR3 e PAR6.

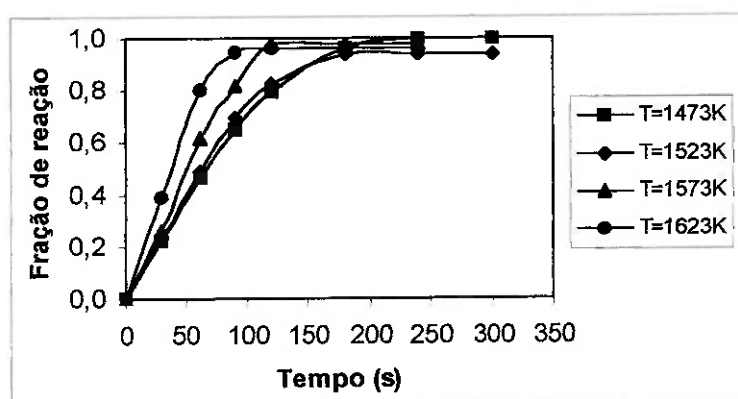


Figura 20: Redutibilidade das pelotas PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), em várias temperaturas.

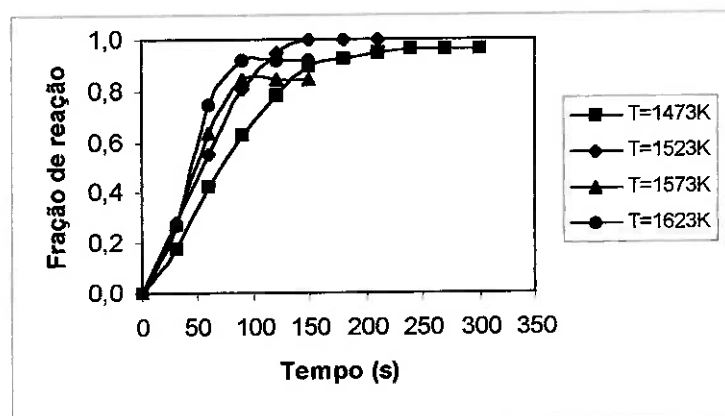


Figura 21: Redutibilidade das pelotas PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento), em várias temperaturas.

A redução dos seis tipos de pelotas auto-redutoras submetidas aos ensaios termogravimétricos podem assim ser descritas:

- 1) Nos ensaios realizados em temperaturas a partir de 1473K observou-se que os períodos de intensa reação de cada um dos tipos de pelotas foram basicamente iguais, independentemente da temperatura em que ocorreu o ensaio.
- 2) Não observou-se inchamento catastrófico, ou crepitação dos diferentes tipos de pelotas contendo hematita pura.

A caracterização da redução das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, também foram descritas através de dois estágios distintos: o primeiro rápido, (período de intensa reação) e o segundo, lento quando tende para o estágio de equilíbrio. A figura 22 (página 59), mostra a redução das pelotas PARR1. Nesta figura, observou-se que a redução desse tipo de pelota foi semelhante, independente das temperaturas utilizadas, não apresentando grande discrepância de redutibilidade entre uma temperatura e outra. Até aproximadamente a fração de 0,6 de material reagido, todas as pelotas reduziram-se semelhantemente independente da temperatura. Somente após os 200 segundos de reação, é que praticamente, todas as pelotas atingiram a fração ao redor de 0,8, caracterizando o estágio final (mais lento) do período de intensa reação dessas pelotas, constatado pela mudança de inclinação das curvas. A figura 23 (página 59) mostra a auto-redução carbotérmica das pelotas PARR4 e, através dela, constatou-se características semelhantes àquelas descritas para a redução das pelotas PARR1. Todos os outros tipos pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos, contendo óxido de ferro, tiveram suas respectivas reduções não diferenciando-se significativamente, daquelas descritas para as pelotas do tipo PARR1 e PARR4.

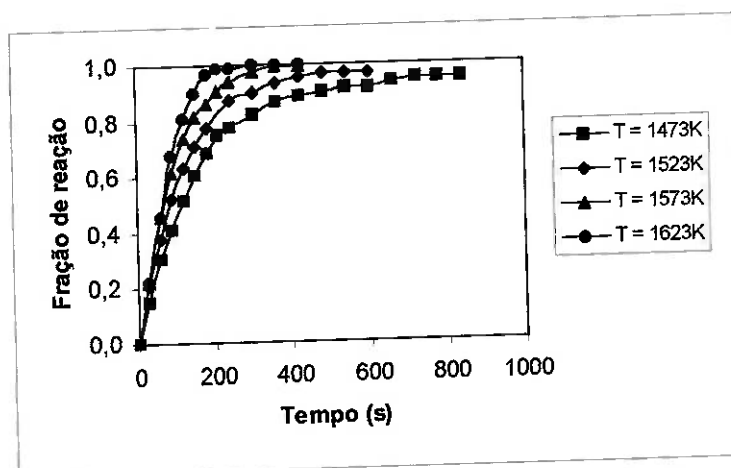


Figura 22: Redução das pelotas PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), em várias temperaturas.

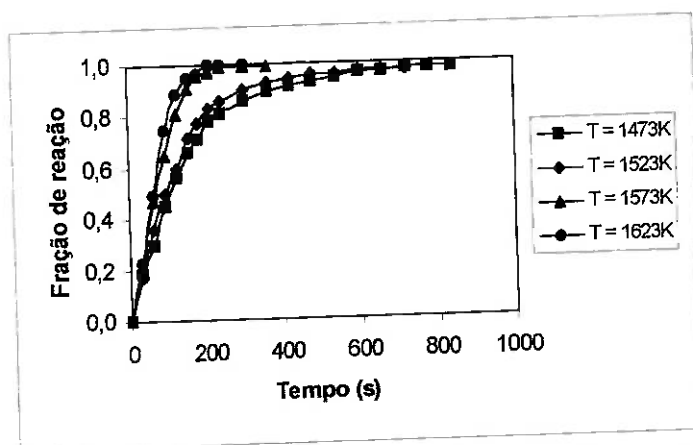


Figura 23: Redução das pelotas PARR4 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento), em várias temperaturas.

Foram observadas algumas particularidades comuns na redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos, contendo óxidos de ferro independente do tipo de mistura utilizados. Estas características são as seguintes:

- 1) Todos os tipos de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos testadas tiveram um tempo de intensa reação ao redor de 200s;
- 2) Não houve uma diferença significativa no comportamento durante a redução das pelotas contendo 6,5 ou 10,0% em peso de cimento, para um mesmo tipo de mistura de resíduos siderúrgicos.

5.1.1.1 – Influência do tipo de redutor e da quantidade de aglomerante

A análise da influência do tipo de redutor foi realizada, utilizando-se as informações sobre a redutibilidade das pelotas auto-redutoras de hematita pura. O efeito da quantidade de aglomerante na pelota auto-redutora foi analisado, tanto com as de hematita pura, quanto aquelas de resíduos siderúrgicos, contendo óxidos de ferro.

Tipo de redutor

A pelota auto-redutora que continha carvão vegetal como redutor, teve melhor desempenho de redução, se comparada as que continham moinha de coque e grafita. Através da figura 24, observou-se que, com pouco mais de 100s de reação, a pelota PAR5 (que possuía carvão vegetal como redutor) já estava totalmente reduzida, e as outras, ainda não. Nesta figura constatou-se também que a temperatura de 1473K foi aquela em que se obteve a melhor redução, dentro da faixa de análise (1473 a 1623K), para todos os tipos de pelotas auto-redutoras que continham 6,5% em peso de cimento e redutores diversos.

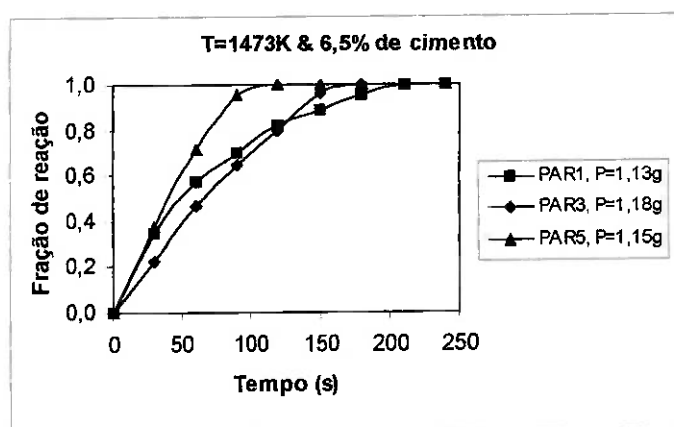


Figura 24: Influência do tipo de redutor na redução das pelotas auto-redutoras contendo hematita pura e 6,5% em peso de cimento, utilizando-se de curvas de redutibilidade. Redutores: PAR1: grafita; PAR3: moinha de coque e PAR5: carvão vegetal.

A figura 25 (página 61), mostra a influência do tipo de carvão utilizado nas pelotas auto-redutoras contendo 10,0% de cimento como aglomerante. No caso destas pelotas, somente aquelas do tipo PAR4 (hematita pura, moinha de coque como

reductor e 10,0% em peso de cimento) não obtiveram o melhor desempenho de redução na temperatura de 1523K como as demais. Um fato importante observado, foi que a temperatura em que se obteve o melhor desempenho das pelotas auto-reductoras com 10% em peso de cimento, foi superior àquelas que continham 6,5% em peso (possível efeito do aglomerante). Na figura 25, observou-se também, que o período de intensa reação para pelotas auto-reductoras contendo redutores diversos foi praticamente o mesmo.

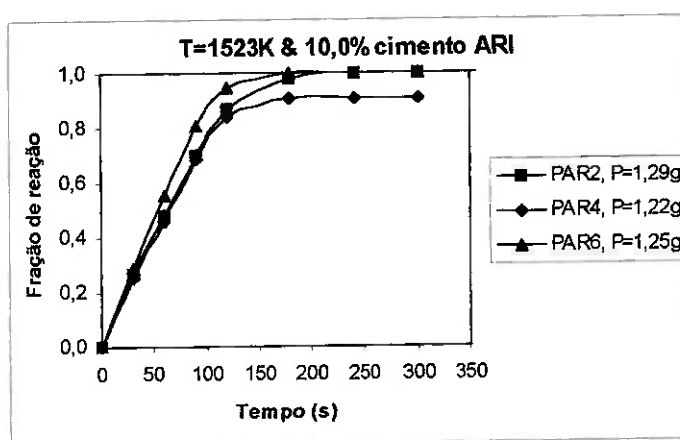


Figura 25: Influência do tipo de reductor na redução das pelotas auto-reductoras contendo hematita pura e 10,0% em peso de cimento, utilizando – se curvas de redutibilidade. Redutores: PAR2: grafita; PAR4: moinha de coque e PAR6: carvão vegetal.

A figura 26 (página 62) mostra a redução das pelotas auto-reductoras contendo 6,5% em peso de cimento em duas temperaturas diferentes. Uma tendência que se observou foi que nas maiores temperaturas de análise, menor foi o efeito do tipo de reductor utilizado em todas as pelotas auto-reductoras. Deste modo, o tipo de reductor utilizado não possuiu influência significativa no processo de redução do óxido de ferro em elevadas temperaturas. Este fato pôde ser observado mais nitidamente, nos experimentos realizados a uma temperatura de 1623K (figura 26B). Os períodos de intensa reação destas pelotas foram idênticos, independentemente do tipo de reductor. Esta análise para as pelotas auto-reductoras contendo 6,5% em peso de cimento também pode ser estendida para aquelas que continham 10,0% em peso, como se constata na figura 27 (página 62).

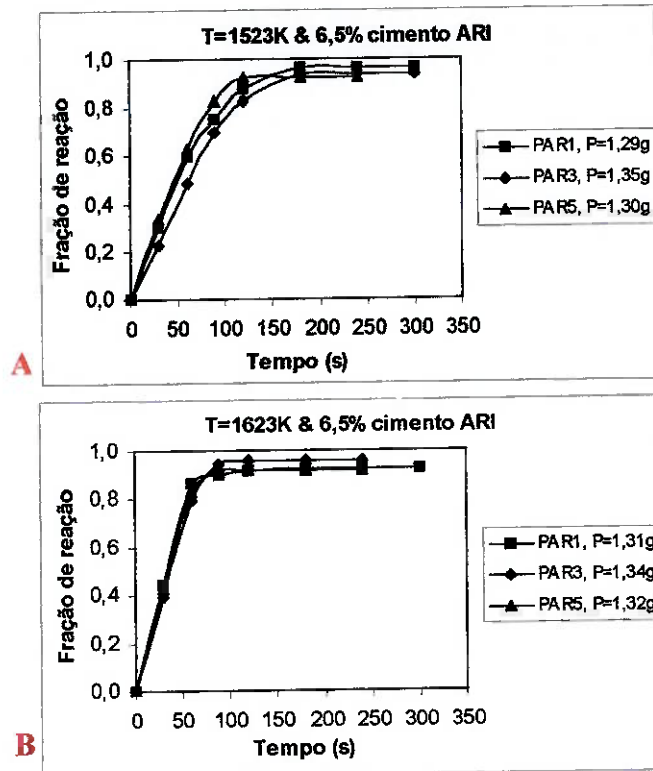


Figura 26: Influência da temperatura e do tipo de redutor nas pelotas auto-reduzoras contendo hematita pura e 6,5% em peso de cimento. Redutores – PAR1: grafita; PAR3: moinha de coque e PAR5: carvão vegetal: (A) 1523K e (B) 1623K.

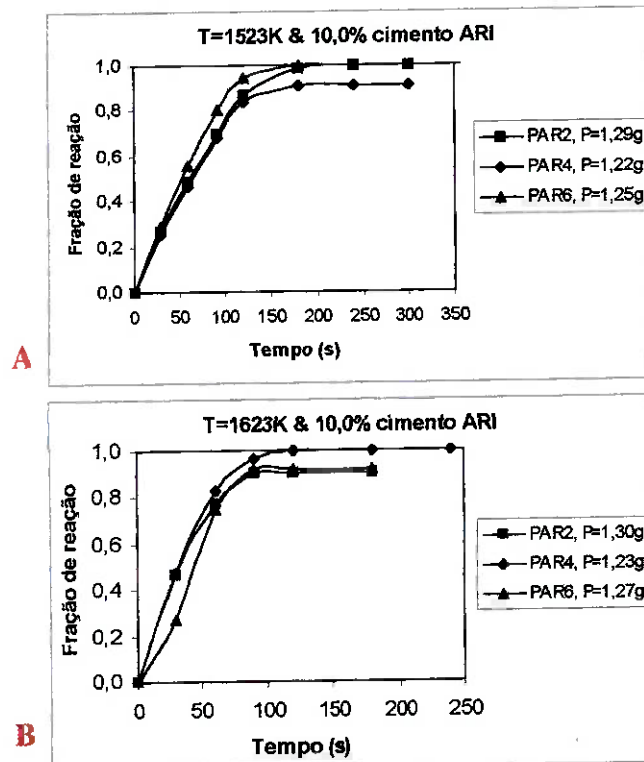


Figura 27: Influência da temperatura e do tipo de redutor nas pelotas auto-reduzoras contendo hematita pura e 10,0% em peso de cimento. Redutores – PAR2: grafita; PAR4: moinha de coque e PAR6: carvão vegetal: (A) 1523K e (B) 1623K.

De um modo geral, observou-se que as pelotas auto-redutoras que continham carvão vegetal, tiveram melhor redutibilidade durante a redução nas mais elevadas temperaturas do que aquelas que continham grafita e moinha de coque, respectivamente. Outra observação, foi que os resultados experimentais concordam com os relatos encontrados na literatura a respeito da eficiência de redução do carvão vegetal, quando utilizado como redutor do óxido de ferro em relação aos demais tipos de redutores [Fruehan¹, Mourão²²], em ensaios realizados a temperaturas inferiores a deste trabalho. Entretanto, observou-se que a redução das pelotas auto-redutoras, em temperaturas acima de 1523K, o tipo de redutor utilizado passou a não ter uma influência significativa na redução.

Efeito da quantidade de aglomerante

As figuras 24 (página 60) e 25 (página 61) dão bem a indicação de como o aumento da quantidade de cimento retardou, ligeiramente a reação de redução do óxido de ferro em temperaturas elevadas. Os resultados mostrados nestas duas figuras contrapõem-se ao que foi discutido na revisão da literatura (item 3.2); isto é, os constituintes do cimento não influenciariam significativamente na redução do óxido de ferro, devido a sua elevada temperatura de fusão. Provavelmente estes elementos atuaram direta ou indiretamente bloqueando os sítios de reação que promovem as reações de redução das pelotas auto-redutoras. Isto também pode contribuir para explicar o porquê das pelotas que continham 10% de cimento, terem atingido os melhores desempenhos de redução em temperaturas mais elevadas, do que aquelas que continham apenas 6,5%, como descrito na figura 25 com relação à 24.

A figura 28 (página 64), descreve o efeito do aumento da quantidade de aglomerante nas pelotas com cada um dos diferentes tipos de redutores utilizados. Um fato comum foi observado nesta figura para as três situações descritas: o aumento da quantidade de cimento diminuiu, ligeiramente, a taxa de reação de redução das pelotas auto-redutoras. Este efeito do cimento Portland também foi observado por Nishioka et al⁶⁸ †. O aumento da quantidade de cimento na pelota acarretou uma menor área de contato do óxido de ferro com o respectivos redutores.

† Nishioka et al⁶⁸, utilizaram pelotas auto-redutoras (minério de ferro, moinha de coque como redutor e 6 e/ou 16% em peso de cimento como aglomerante).

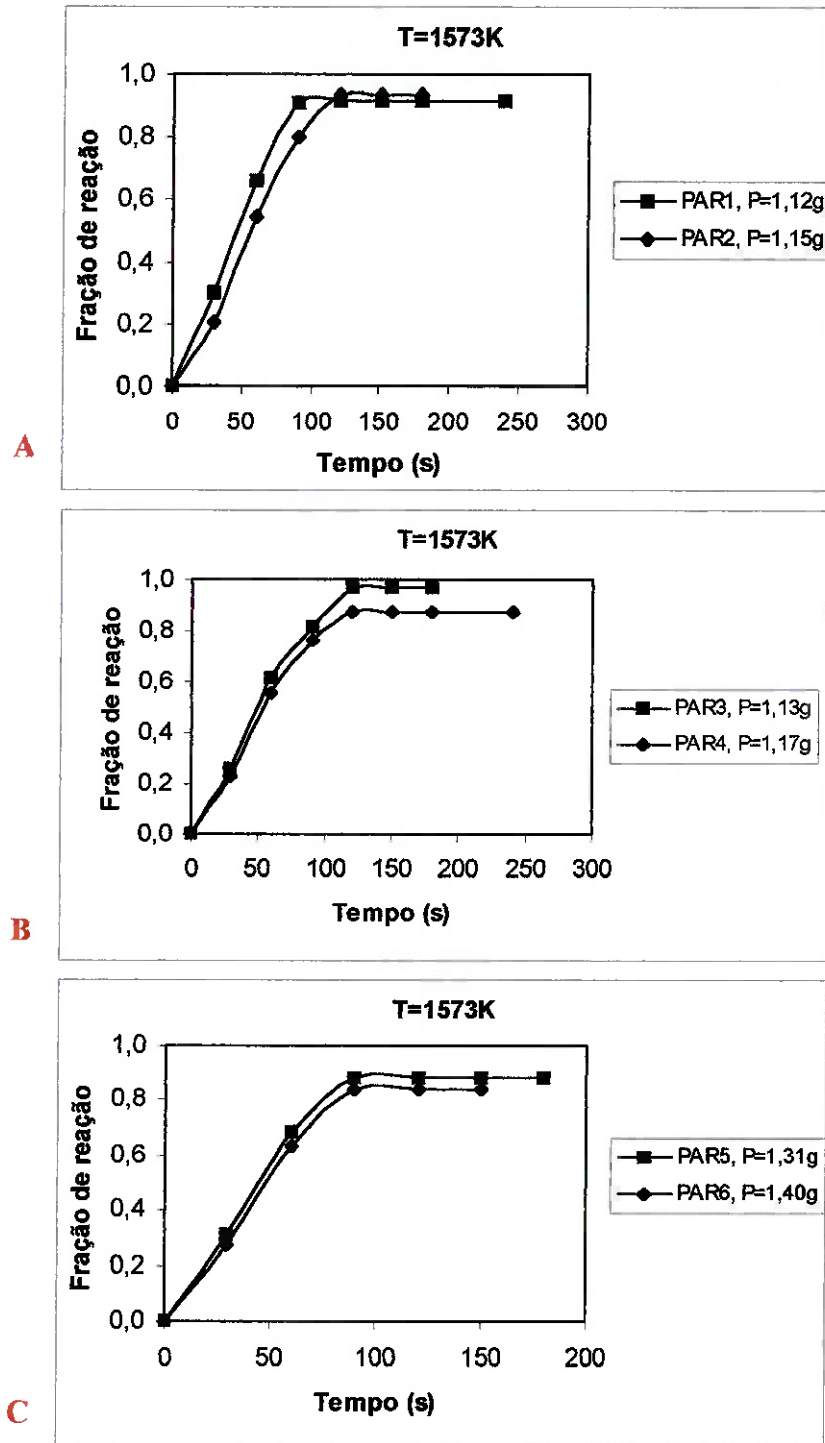


Figura 28: Comparação do efeito da quantidade de cimento adicionado às pelotas auto-reduzoras através da utilização de curvas de redução. (A) Redutor – grafita: PAR1 (6,5% em peso) e PAR2 (10,0% em peso); (B) Redutor – moinha de coque: PAR3 (6,5% em peso) e PAR4 (10,0% em peso); (C) Redutor – carvão vegetal: PAR5 (6,5% em peso) e PAR6 (10,0% em peso).

Na prática industrial, esse retardamento verificado na redução das pelotas auto-reduzoras é desconsiderado, pois é facilmente absorvido durante a execução de

todo o processo. Assim, as pelotas com 10,0% em peso de cimento como aglomerante seriam preteridas, não devido ao desempenho que proporcionam na auto-redução carbotérmica, mas sim, pela resistência mecânica conferida às pelotas (ver tabela 9 – página 38). O mesmo efeito retardatório foi observado com as pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, quando acrescentou-se uma maior quantidade desse aglomerante como pode ser observado na figura 29.

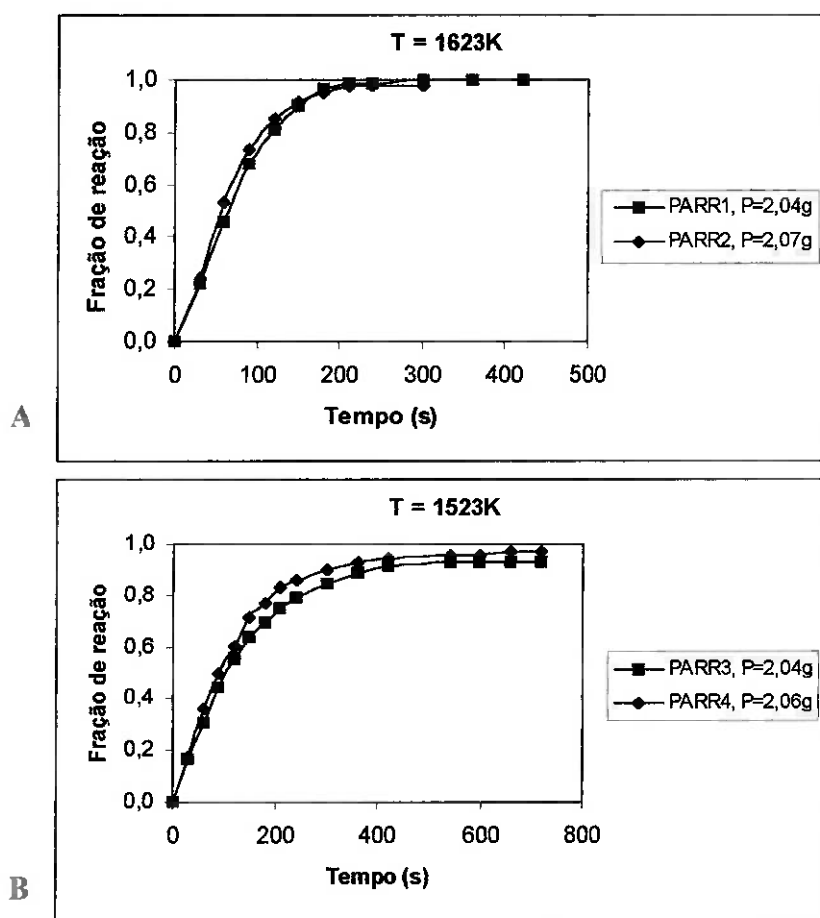


Figura 29: Efeito do aumento da quantidade de aglomerante às pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro. PARR1(mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento), PARR2(mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento), PARR3(mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento), PARR4(mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento).

Através dos resultados descritos nos dois casos relatados na figura 29, observa-se que o aumento da quantidade de cimento na pelota auto-redutora de resíduo siderúrgico não ocasionou uma efetiva redução da taxa de redução. A redução dessas

pelotas, em ambos os casos, pareceu estar mais influenciada na temperatura em que ocorreram os respectivos ensaios, e no íntimo contato de partículas do redutor com o óxido de ferro, do que pela quantidade de aglomerante utilizada.

5.1.2 – Análise microestrutural

O surgimento do ferro metálico, oriundo da reação entre o óxido de ferro e o carbono na pelota, ocorreu simultaneamente em várias regiões da amostra, na forma de partículas, como pode ser observado através da figura 30. A comprovação da formação das partículas de ferro foi obtida através da análise de EDS nos produtos de reação gerados. Na figura 30, é mostrado o produto de reação de uma pelota auto-redutora do tipo PAR1 obtido em ensaios realizados em duas temperaturas diferentes, 1273 e 1623K respectivamente. O tempo de permanência deste tipo de pelota a uma temperatura de 1273K, foi de 2160s e a 1623K de 420s. Através da figura 30A, observou-se que houve o surgimento de partículas de ferro, ao longo de todo o produto de reação, no ensaio em que ocorreu a temperatura de 1273K. A temperatura de 1273K pareceu propiciar a nucleação de partículas de ferro (figura 30A) ao passo que a redução ocorrendo a 1623K (figura 30B) houve um favorecimento para o coalescimento dessas partículas.

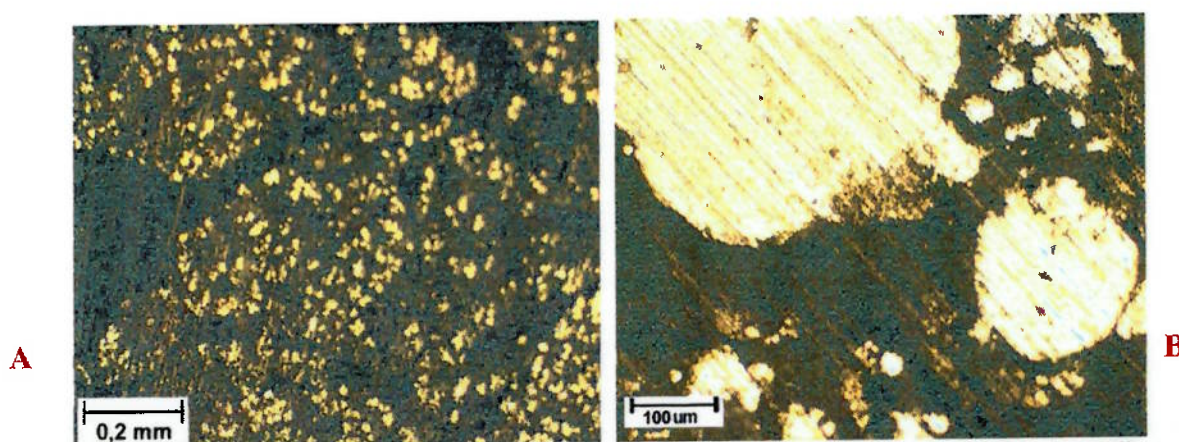


Figura 30: Microscopia ótica, sem ataque químico. Formação de partículas de ferro metálico oriundos de pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante): (A) 1273K; (B) 1623K.

Através da realização da análise no microscópio eletrônico de varredura, (MEV) pode-se certificar que as partículas relatadas na figura 30 são formadas por ferro metálico, oriundo da reação dos óxidos de ferro como pode ser visto na figura 31. Nesta figura é mostrado o produto de reação, obtido após o ensaio realizado a uma temperatura de 1623K, oriundo de uma pelota auto-redutora do tipo PAR1. A partícula formada possui a forma esférica. No ponto 1, assinalado nesta amostra, realizou-se a análise de EDS para averiguação da composição da partícula, mostrada na figura 32 (página 68). Esta técnica somente acusa a presença do elemento químico em um determinado local, não fornecendo informações se ele está puro, ou combinado na forma de algum composto.

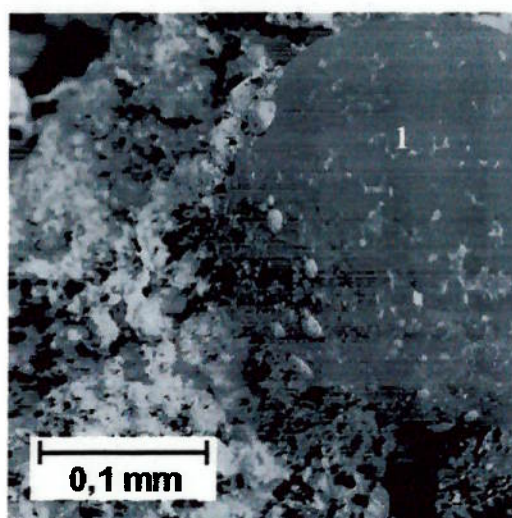


Figura 31: Uma partícula de ferro contida no produto de reação uma pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) ensaiada a 1623K. MEV, elétrons secundários.

Através do EDS mostrado na figura 32 (página 68) observou-se que esta partícula possui um elevado pico de ferro, e também é registrada a presença de cálcio e silício. Estes dois últimos elementos foram oriundos do cimento utilizado como aglomerante. A partir das informações obtidas da microscopia ótica e da eletrônica de varredura, deduziu-se que estas partículas são compostas por grande quantidade de ferro metálico. As pelotas auto-redutoras que continham carvão vegetal como redutor, no caso a PAR5 e PAR6 também apresentaram o mesmo tipo de estrutura descrito para as pelotas do tipo PAR1. Provavelmente, devido à maior reatividade do carvão vegetal em relação aos demais redutores utilizados neste trabalho. Constatou-se também, que a

quantidade de partículas de ferro formadas no produto de reação, foi maior do que a descrita para aquele proveniente de uma pelota PAR1 em uma mesma temperatura. O fenômeno do surgimento das partículas de ferro metálico começou a ocorrer em uma temperatura inferior àquela mencionada para a pelota do tipo PAR1, como no caso das pelotas com carvão vegetal, como pode ser conferido na figura 33.

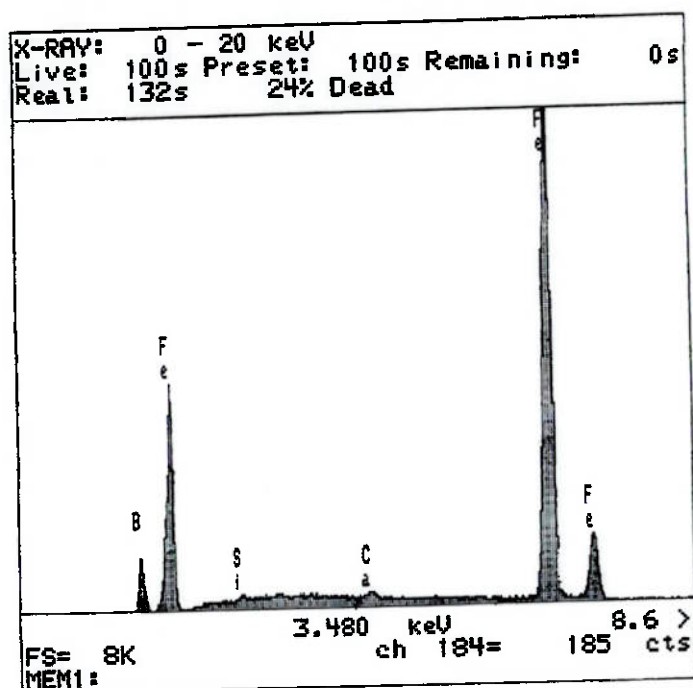


Figura 32: EDS realizado na partícula metálica, região assinalada da amostra na figura 31, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento), ensaiada a 1623K.

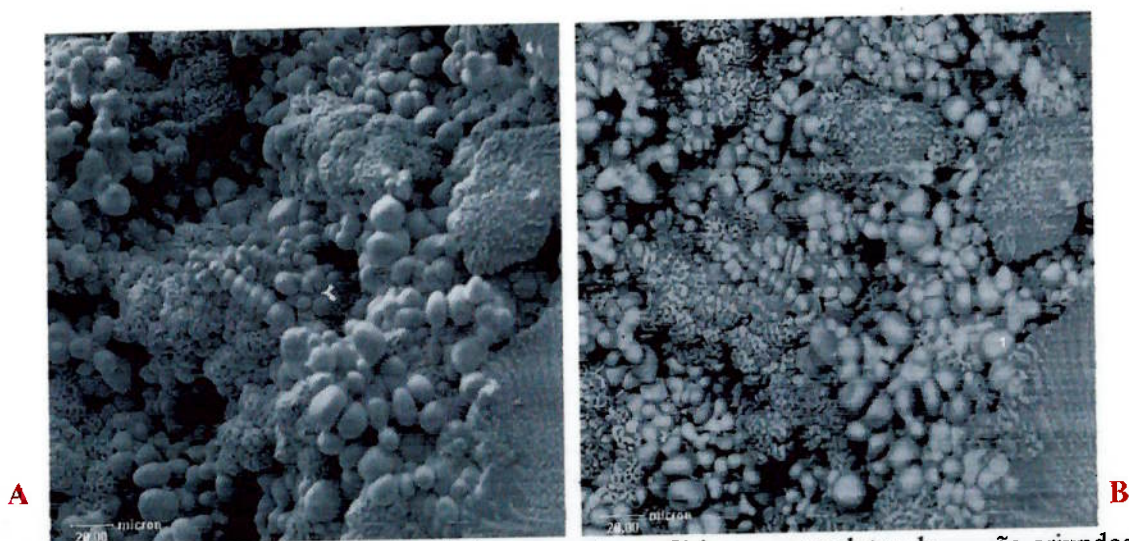


Figura 33: Formação de partículas de ferro metálico esféricas nos produtos de reação oriundos de pelota PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento) ensaiada a 1523K, MEV: (A) Elétrons secundários; (B) Elétrons retroespalhados.

Na figura 33A, observou-se que a estrutura do produto de reação proveniente de uma pelota PAR6. Nesta figura observa-se o formato esférico das partículas e houve a sua distribuição ao longo de todo o produto de reação. Na figura 33B, observou-se que as partículas formadas tem a coloração clara característica de um material metálico. Na figura 34 é mostrado o mesmo produto de reação, porém com um aumento maior. Observou-se que o produto de reação não era somente formado por um aglomerado de partículas, mas também, houve um material entre estas partículas de coloração mais escura. Nesta amostra, descrita na figura 34, fez-se análise através de EDS nos pontos assinalados com os números 1 e 2 para averiguação da composição, tanto das partículas, quanto do material entre elas. Os resultados da análise de EDS realizados na amostra descrita na figura 34 serão mostrados na figura 35 (página 70).

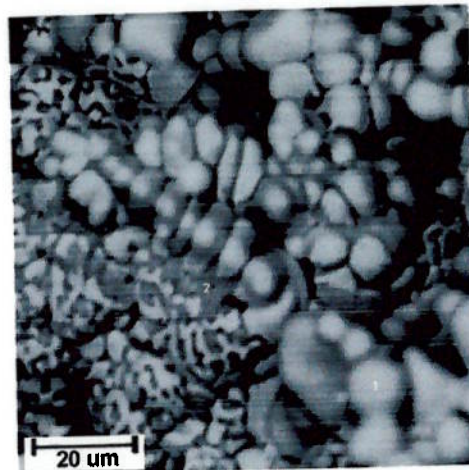


Figura 34: Partículas de ferro constituindo o produto de reação oriundo de pelota PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante), ensaiada a 1523K; MEV, elétrons retroespalhados.

A partir dos resultados obtidos pela análise de EDS, realizada na amostra do produto de reação descrita na figura 34, percebeu-se que as partículas formadas possuíram grande quantidade de ferro metálico, devido ao elevado pico deste elemento como descrito na figura 35A (página 70). Os outros elementos também descritos na análise de EDS foram provenientes do cimento utilizado como aglomerante. O oposto é mostrado na figura 35B (página 70), que se trata de uma escória, devido ao pequeno pico, que descreve a presença de ferro. A grande presença dos elementos formadores de escória são oriundos do cimento utilizado como aglomerante, na figura 35B.

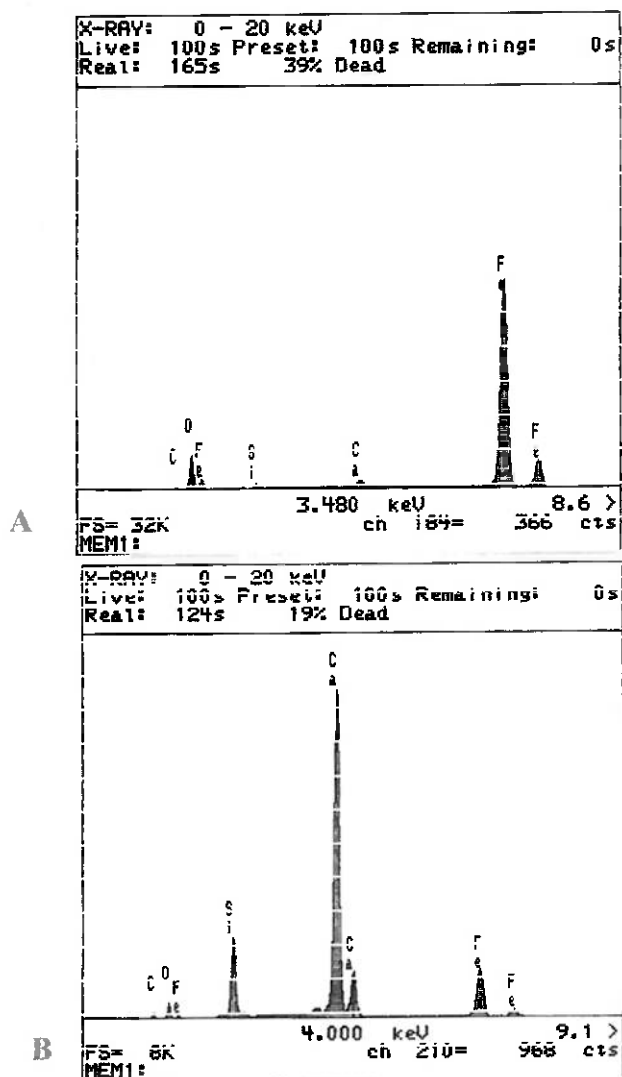


Figura 35: EDS, PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento), local assinaído da amostra na figura 34, ensaiada a 1523K. (A) Ponto 1; (B) Ponto 2.

Um outro tipo de estrutura foi observada nos produtos de reação oriundos de pelotas auto-redutoras. Esta estrutura refere-se ao não aparecimento de partículas de ferro no produto de reação bastante pronunciado, como o mostrado anteriormente. Este fenômeno ocorreu com pelotas auto-redutoras dos tipos: PAR2, PAR3 e PAR4 nas temperaturas mais elevadas, como pode ser visto na figura 36 (página 71). Nesta amostra pareceu não ocorrer a formação de partículas esféricas de ferro metálico. Entretanto, ocorreu uma sinterização ao longo de todo o produto de reação, durante o processamento desse tipo de pelota.

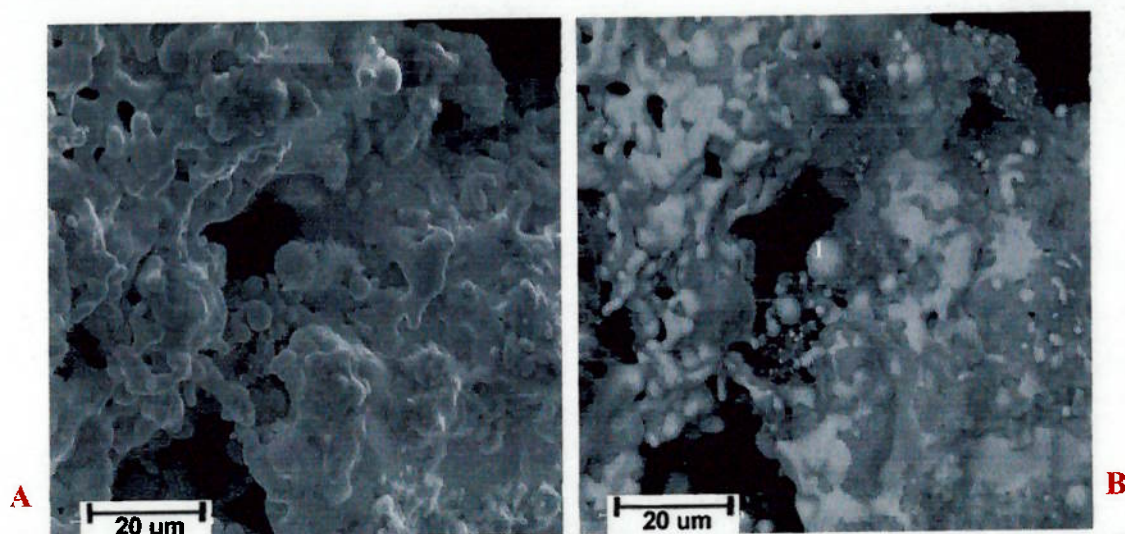


Figura 36: Morfologia do produto de reação oriundo de pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) ensaiada a 1573K, MEV: (A) Elétrons secundários; (B) Elétrons retroespalhados.

A partir da realização do EDS no ponto 1, no produto de reação oriundo de uma pelota do tipo PAR3, mostrado na figura 36B e descrito na figura 37 (página 72), observa-se os seguintes detalhes: além do pico registrando a presença do ferro aparece o pico de basicamente, todos os elementos formadores do cimento, além de carbono e oxigênio. Devido à temperatura e à composição destas pelotas pode ter havido uma fusão incipiente no seu interior, fazendo com que houvesse a diminuição da porosidade e, conseqüentemente, dos sítios de reação. Outra característica foi observada na redução das pelotas PAR2, PAR3 e PAR4 reduzidas até a temperatura de 1573K: os elementos formadores de escória, provenientes do cimento e da moinha de coque, quando este redutor foi utilizado, encontraram-se distribuídos ao longo de todo o produto de reação e não tão somente em regiões específicas em sua grande maioria.

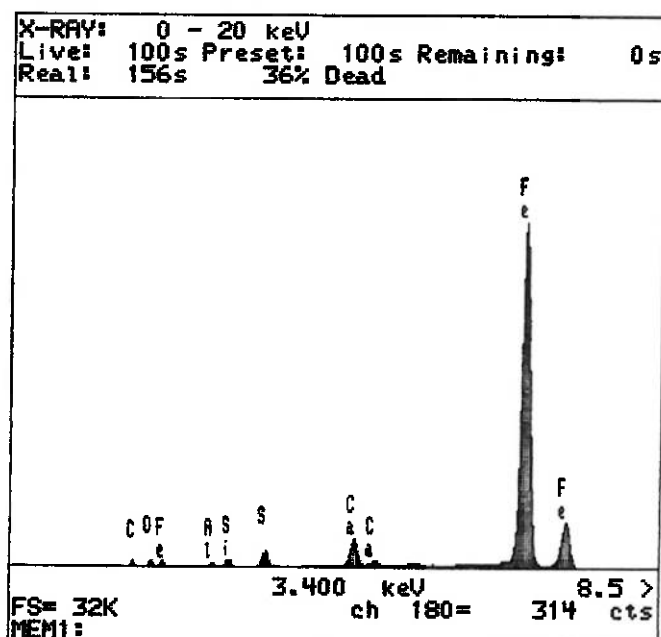


Figura 37: EDS, no ponto 1 da pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), mostrada na figura 36B, ensaiada a 1573K.

No caso das pelotas auto-redutoras que continham moinha de coque como redutor (PAR3 e PAR4) ensaiadas a 1623K, observou-se uma característica bastante singular, como a mostrada na figura 38 (página 73). Na região central deste produto de reação observou-se uma grande concentração de partículas também esféricas. Aparentemente, ocorreu uma fusão incipiente na região central da pelota PAR3 ensaiada a 1623K. Iguchi e Meng⁶⁹ afirmaram que a formação de uma fusão incipiente nas pelotas auto-redutoras pode ocorrer devido a intrínseca mistura entre o óxido de ferro e o redutor, ocasionando uma rápida reação de redução e por conta da diferença de temperatura existente entre o centro e a camada mais externa da pelota em reação.

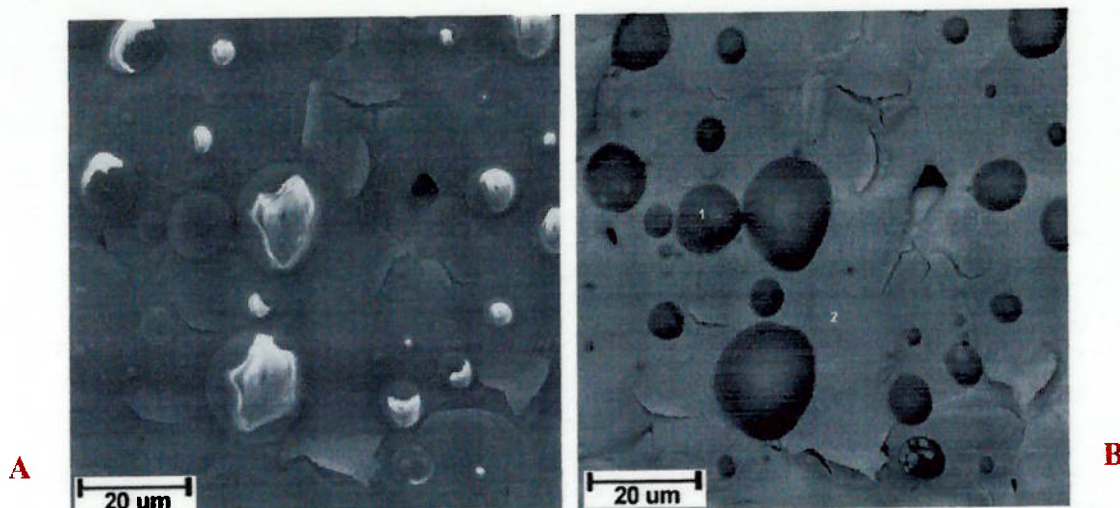


Figura 38: Características morfológica do produto de reação formado de uma pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), ensaiada a 1623K, MEV: (A) Elétrons secundários e (B) Elétrons retroespalhados.

Estas partículas mostradas na figura 38 possuem um aspecto diferente daquelas mostradas nas figuras 31 (página 67) e 33 (página 68), pelotas auto-redutoras PAR1 e PAR6, respectivamente. Ao realizar a análise no MEV com elétrons retroespalhados, figura 38B, observou-se que estas partículas pareciam não ser metálicas, devido à coloração escura apresentada. Esta suspeita foi confirmada mediante análise de EDS nos pontos assinalados na figura 38B e mostrados na figura 39 (página 74).

A figura 39A refere-se à análise de EDS na partícula assinalada com o ponto 1, mostrada na figura 38B. Através do EDS, descrito na figura 39A, observou-se que as partículas escuras descritas na figura 38B continham grande quantidade de elementos formadores de escória. Os materiais formadores dessa escória foram oriundos, tanto da moinha de coque, quanto do cimento utilizado como aglomerante. A matriz onde estão estas partículas não metálicas, contém ferro, oxigênio e carbono, figura 39B. Desta forma, essa matriz deve, provavelmente, ser formada por óxido de ferro ainda não reduzido. Esta hipótese foi levantada uma vez que a análise no EDS não forneceu informações sobre a combinação dos elementos. Assim, a redução desta pelota não se completou integralmente a 1623K; e esta característica pode ser conferida na figura 20 (página 57).

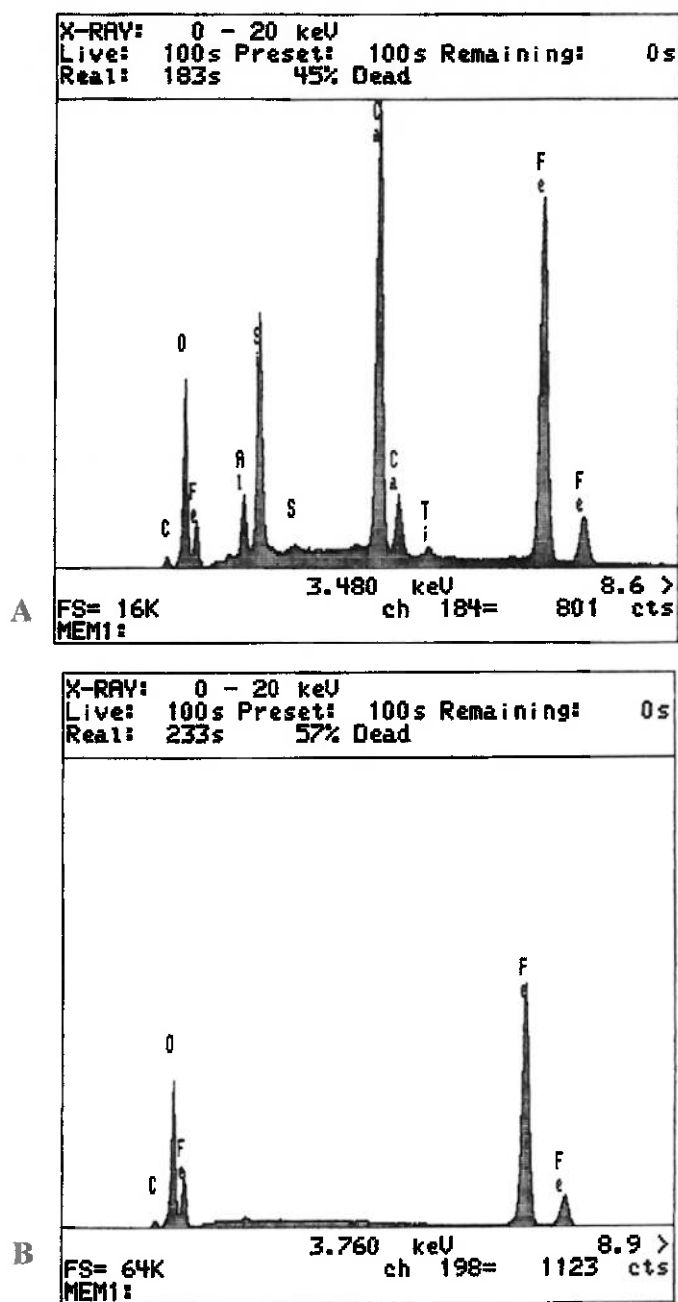


Figura 39: EDS, no produto de reação oriundo de uma pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), regiões assinaladas da amostra na figura 38B, ensaiada a 1623K. em dois locais específicos. (A): Ponto 1; (B): Ponto 2.

No caso dos produtos de reação oriundos de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, como pode ser observado nas figuras 40 e 41, não houve características estruturais diferentes entre si, independente do tipo de mistura básica utilizada (ver tabelas 4 e 5 – página 25 e 26, respectivamente), como ocorreu com aquelas que continham hematita pura.

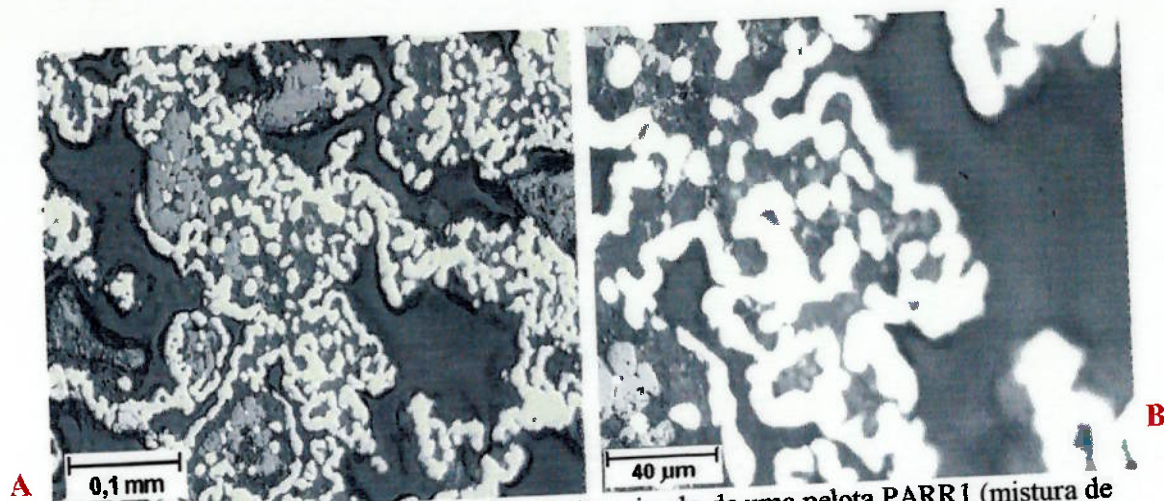


Figura 40: Morfologia do produto de reação oriundo de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), temperatura de análise 1573K, tempo de reação aproximadamente 400s. Microscopia ótica, amostra sem ataque químico. Escalas: (A) 0,1 mm e (B) 40 μm .

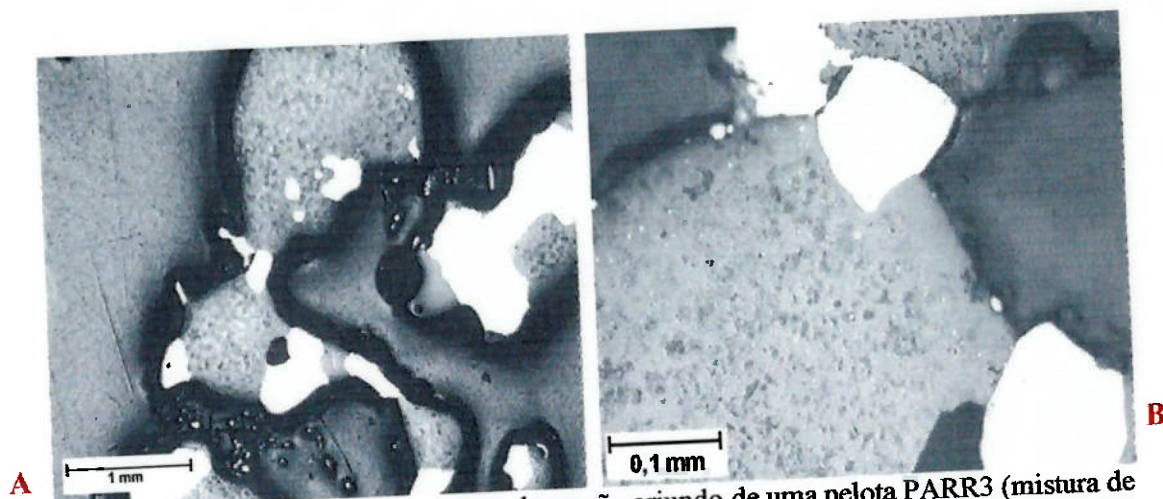


Figura 41: Morfologia de um produto de reação oriundo de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), temperatura de análise 1623K, tempo de reação aproximadamente 350s. Microscopia ótica, amostra sem ataque químico. Escalas: (A) 1mm e (B) 0,1mm.

Nas figuras 40 e 41, observa-se a presença de uma região branca em partes distintas do produto de reação, ou envolvendo um material mais escuro ao longo da amostra. Esta região clara em ambas as figuras é característica de materiais metálicos. Uma morfologia semelhante a estas foi observada por Prakash et al⁷⁰ ao analisar pelotas auto-redutoras de minério de ferro. Estes autores relataram em seu trabalho que as partes cinzas são óxidos de ferro não reagidos, e as partes brancas são ferro metálico. No caso deste trabalho, estas regiões acinzentadas podem ser tanto de óxidos de outros elementos contidos nos resíduos, quanto do próprio óxido de ferro não reduzido. A redução destas pelotas auto-redutoras ocorreram a partir das suas camadas

mais externas para o seu interior. O material reduzido forma um invólucro ao redor do óxido e isto dificulta a evolução das reações de redução, tornando-as mais lentas, pois o gás redutor terá que difundir-se através dessa camada para reagir com o óxido. Por sua vez, o produto gasoso terá que difundir-se no sentido inverso para deixar a pelota. Para que a pelota auto-redutora contendo resíduos, reagisse completamente, tempos mais longos deveriam ser requeridos para garantir a sua completa reação, ou então, adicionar um excesso de redutor. Assim, seria garantido o contato de todas as partículas de óxido de ferro com o redutor em pelotas que contêm vários elementos como estas de resíduos siderúrgicos.

Ao submeter os produtos de reação ao ataque químico de Nital 3% por 30s, observou-se que a maioria deles não foram atacados. Um exemplo, é o produto de reação oriundo de uma pelota PARR1 mostrado na figura 42. O redutor colocado nestas pelotas pode ter sido totalmente consumido, nas reações de redução, formando assim, partículas de ferro de baixo carbono. Foi observado o oposto, nas amostras de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos PARR3 e PARR4 descritas na figura 43 (página 77). Os produtos de reação, que sofreram o ataque químico, apresentaram uma estrutura com agulhas de cementita originadas, aparentemente, no contorno de grão, apontando em direção ao seu centro. Somente a quantidade de cimento, é que era diferente nas pelotas auto-redutoras relacionadas na figura 43. A partir desse fato, observou-se que o aumento da quantidade de cimento não influenciou na redução e, por conseguinte, na estrutura morfológica dessas pelotas. A quantidade de redutor colocadas nessas pelotas pareceu ser suficiente para reduzir estas pelotas e ainda carburar o ferro metálico formado, fato inverso ao descrito para o produto de reação mostrado na figura 42.

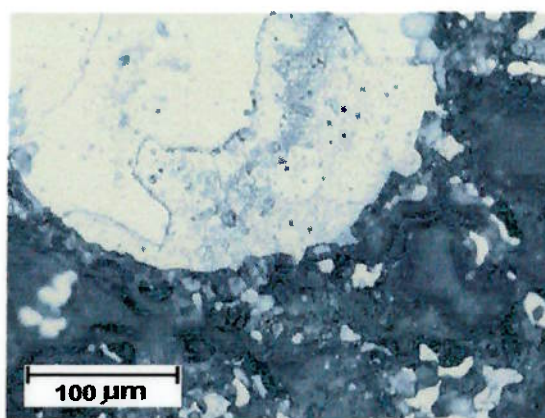


Figura 42: Morfologia de um produto de reação, oriundo de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento), temperatura de análise 1473K, tempo de reação superior a 800s. Microscopia ótica, amostra com ataque químico.

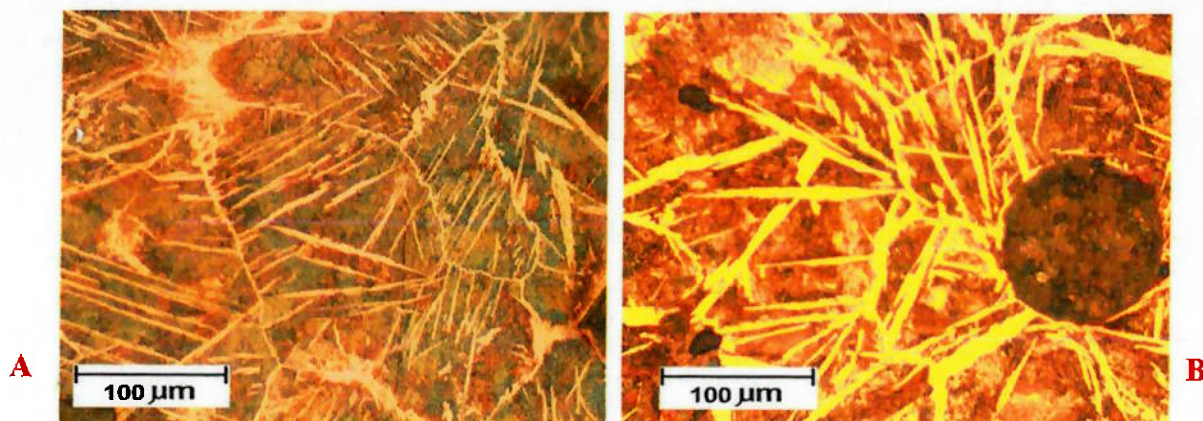


Figura 43: Morfologia dos produtos de reação originários de pelotas auto-reduzoras de resíduos siderúrgicos de mesma composição de mistura e diferentes quantidades de cimento, temperatura de análise 1623K, tempo de reação aproximadamente 200s, microscopia ótica com ataque químico. (A) PARR3 (mistura de resíduo 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento); (B) PARR4 (mistura de resíduo 2, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento).

5.1.3 – Análise cinética

O último aspecto no estudo do processo de auto-redução carbotérmica das pelotas auto-reduzoras em elevadas temperaturas, consiste na análise cinética. As análises precedentes, também têm como objetivo auxiliar no estudo de um possível mecanismo predominante, na reação de redução do óxido de ferro em elevadas temperaturas, ou seja, acima de 1473K.

A equação cinética de primeira ordem (equação 14 – página 50), foi a que melhor descreveu os resultados experimentais obtidos, do processo de auto-redução carbotérmica das pelotas auto-reduzoras. A partir da utilização desta equação, calculou-se o valor da constante de velocidade de reação em cada temperatura e posteriormente, a energia de ativação aparente do processo através da equação de Arrhenius (equação 15 – página 50). A partir de então, foi discutido um possível mecanismo cinético predominante no processo. As figuras de 44 a 48 (páginas 78 a 81, respectivamente) mostram a seqüência de cálculos efetuados para obtenção do valor da energia de ativação aparente para as pelotas do tipo PAR1 e PAR3, para auxiliar na análise da etapa controladora do processo de redução de tais pelotas. Todos os demais tipos de pelotas auto-reduzoras tiveram os seus respectivos valores de energia de ativação aparente calculados de modo análogo ao descrito. No caso das pelotas auto-reduzoras contendo resíduos siderúrgicos, estes cálculos não foram realizados.

Os resultados obtidos de auto-redução carbotérmica com pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos não foram submetidos a um estudo cinético. Um estudo cinético dessa magnitude não seria representativo. Pois seria muito restrito ao tipo de resíduo utilizado e principalmente a proporção em que estes seriam misturados entre si, como o descrito na tabela 5 (página 26). Assim, qualquer variação nas proporções utilizadas desses resíduos, ou a colocação de um outro, a análise já não seria considerada representativa para todos os tipos de pelotas auto-redutoras contendo resíduos siderúrgicos. As análises de redução e de morfologia das pelotas auto-redutoras contendo resíduos siderúrgicos proporcionam informações gerais que podem servir de base para explorações futuras com outros tipos de resíduos, o que não é acreditado ocorrer com a análise cinética.

A figura 44 mostra o procedimento de cálculo adotado. A partir dos resultados experimentais levantados em cada temperatura, ajustou-se uma reta. O coeficiente angular dessa reta é o próprio valor da constante cinética de velocidade de redução. Nesta figura encontra-se apenas os cálculos efetuados entre as temperaturas de 1473 a 1623K para pelotas auto-redutoras PAR1.

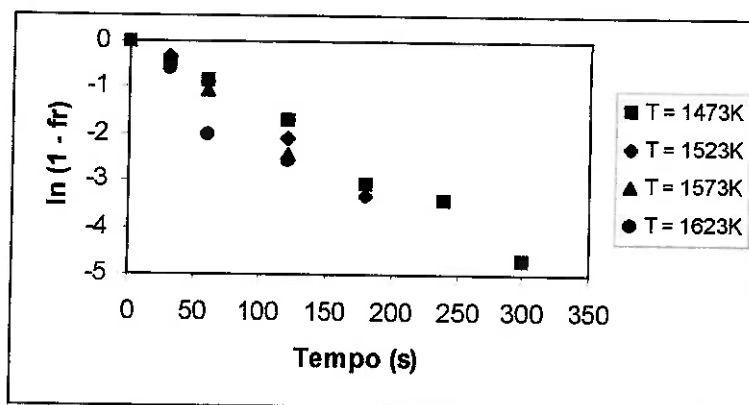


Figura 44: Método de obtenção dos valores das constantes cinéticas de velocidade de reação para cada temperatura de análise, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento).

As pelotas PAR1 foram ensaiadas a uma temperatura de 1223 a 1623K. A tabela 13 (página 79) mostra os valores das constantes de velocidade de reação para cada temperatura e o valor do coeficiente de correlação para as pelotas do tipo PAR1 e PAR3. Nesta tabela 13 estão inclusos os resultados dos ensaios, envolvendo as pelotas

PAR3; eles serão mostrados e discutidos, posteriormente. As pelotas PAR3 foram ensaiadas a uma temperatura de 1473 a 1623K.

Tabela 13: Valores das constantes de velocidade de reação para cada temperatura de análise para os ensaios termogravimétricos envolvendo pelotas do tipo PAR1 e PAR3. (PAR1: hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) e (PAR3: hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento).

| Temperatura (K) | PAR1 | | PAR3 | |
|-----------------|---------|----------------|---------|----------------|
| | k (1/s) | R ² | k (1/s) | R ² |
| 1223 | 0,0003 | 0,9440 | – | – |
| 1273 | 0,0007 | 0,9418 | – | – |
| 1323 | 0,0023 | 0,9778 | – | – |
| 1373 | 0,0043 | 0,9907 | – | – |
| 1423 | 0,0071 | 0,9991 | – | – |
| 1473 | 0,0156 | 0,9900 | 0,0133 | 0,9815 |
| 1523 | 0,0188 | 0,9950 | 0,0160 | 0,9888 |
| 1573 | 0,0210 | 0,9883 | 0,0190 | 0,9701 |
| 1623 | 0,0221 | 0,9012 | 0,0299 | 0,9695 |

Na tabela 13 pode-se observar que os valores das constantes de velocidade de reação aumentam com o aumento da temperatura em que ocorre o ensaio. Isto ocorreu com todas as pelotas auto-redutoras contendo hematita pura. A partir dos valores das constantes de velocidade, calculou-se o valor da energia de ativação aparente para as pelotas PAR1, através da figura 45.

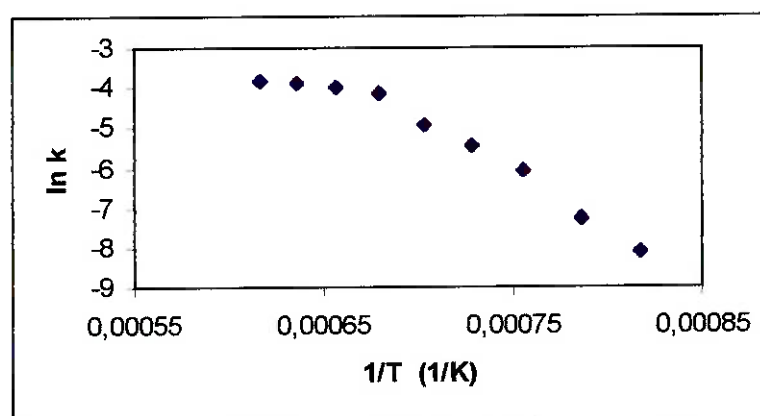


Figura 45: Cálculo da energia de ativação aparente através da curva $\ln k \times 1/T$, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante).

A mudança de inclinação da curva $\ln k \times 1/T$ normalmente é relacionada com a mudança de mecanismo controlador. A mudança na inclinação da curva mostrada na figura 45 ocorreu na temperatura de 1473K. A energia de ativação aparente foi calculada em duas faixas de temperaturas respectivas, a saber: a primeira compreendida entre 1223 a 1473K (figura 46A) e de 1473 a 1623K (figura 46 B).

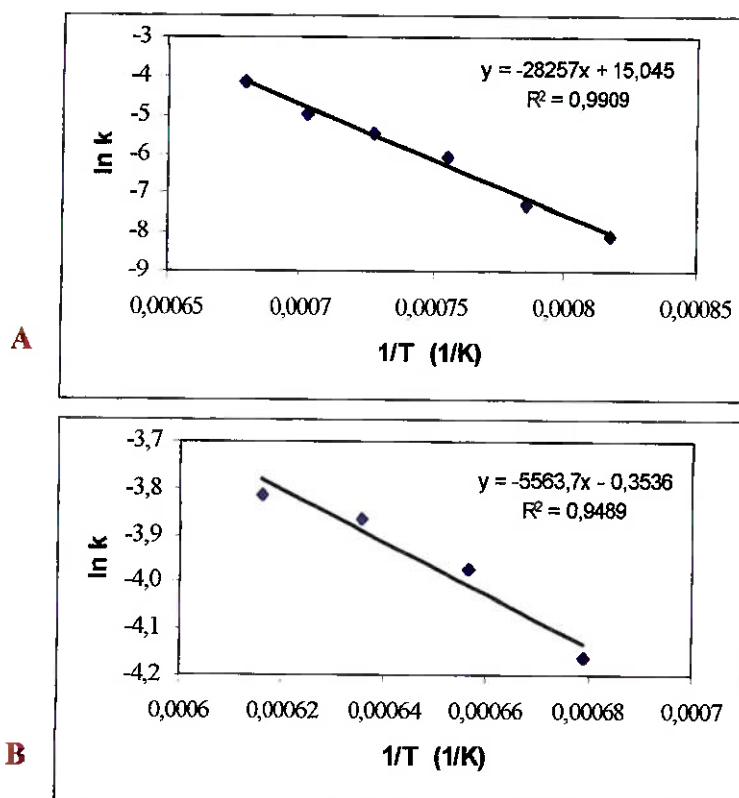


Figura 46: Cálculo da energia de ativação aparente, pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento). (A): 1223 a 1473K; (B): 1473 a 1623K.

Na região compreendida entre a faixa de temperatura de 1223 a 1473K (figura 46A), a energia de ativação aparente encontrada foi de 234,93kJ/mol. O valor de energia de ativação aparente encontrado neste trabalho até a temperatura de 1473K, concorda com a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura e descritos na tabela 2 (página 14). Este resultado reforça a hipótese de que nesta faixa de temperatura a reação de Boudouard possivelmente consiste na etapa controladora do processo. Na faixa de temperatura de 1473K a 1623K (figura 46B) a energia de ativação é de 46,26kJ/mol. Este baixo valor de energia de ativação aparente dá um forte indício que os fenômenos de transporte de calor tornaram-se o passo controlador do processo redução das pelotas PAR1.

A seguir, são mostrados os cálculos cinéticos aplicando-se uma equação de primeira ordem (equação 14 – página 50) nos resultados experimentais, quando utilizou-se pelotas do tipo PAR3. Neste caso, o ensaio somente foi realizado a altas temperaturas (1473 a 1623K). A figura 47 descreve o ajuste da equação cinética de primeira ordem, através de retas, aos resultados experimentais para cada temperatura de análise; nos quais se obtiveram os valores das constantes cinéticas, mostrados na tabela 13 (página 79).

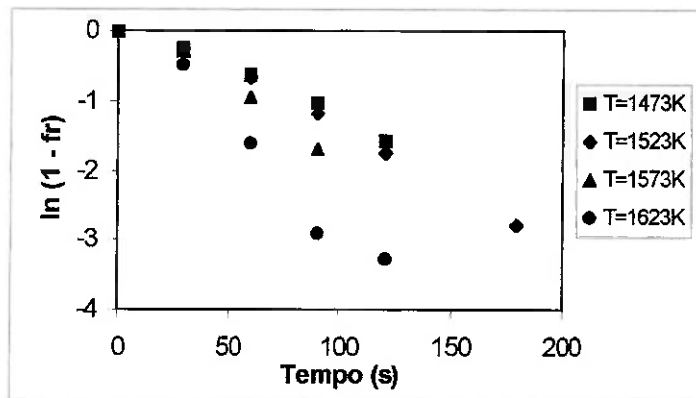


Figura 47: Método de obtenção dos valores das constantes de velocidade de reação em cada temperatura de ensaio, pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento).

A partir das constantes de velocidade de reação para temperatura de ensaio, chegou-se à energia de ativação aparente como mostrado pela figura 48. O valor da energia de ativação aparente encontrado para a redução de pelotas do tipo PAR3 em altas temperaturas foi de 102,70kJ/mol.

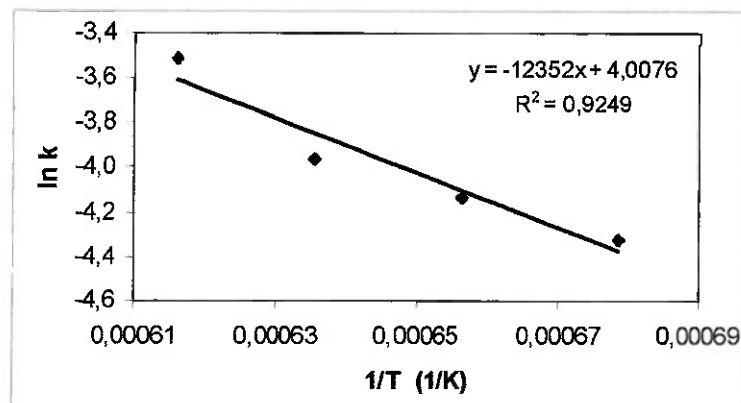


Figura 48: Cálculo da energia de ativação aparente, pelota PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento).

Ao cruzar as informações obtidas pela análise dos resultados experimentais para todos os tipos de pelotas auto-redutoras (reduzibilidade, micrografia e energia de ativação aparente), durante as suas respectivas reduções (faixa de temperatura de 1473K a 1623K), chegaram-se a algumas hipóteses, descritas a seguir, que serviram de base para propor que o mecanismo predominante para a redução dos diversos tipos de pelotas auto-redutoras estudadas possivelmente é o transporte de calor.

Através das figuras 24 a 29 (página 60 à página 65), quando se analisou o efeito tanto do tipo de redutor quanto da quantidade de aglomerante, observou-se que nas temperaturas mais elevadas nenhum desses dois parâmetros tiveram um efeito significativo na redução do óxido de ferro pelo carbono. Assim, nestas figuras, os períodos de intensa reação das pelotas eram quase que sobrepostos, independente das temperaturas de análise, às vezes, com uma diferença pouco significativa. Este fato reforça a hipótese de que o transporte de calor é o provável mecanismo predominante no processo de redução das pelotas auto-redutoras em elevadas temperaturas. Segundo Lu e Huang⁷¹ o transporte de calor em elevadas temperaturas é a etapa controladora da redução do minério de ferro com material carbonáceo, quando estes elementos são aglomerados juntos.

Os valores mais elevados de energia de ativação aparente, descritos na tabela 14 (página 83), para as pelotas auto-redutoras PAR3 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) e PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento), provavelmente, estão ligados à quantidade de impurezas introduzidas no sistema. Estas impurezas são os elementos contidos na moinha de coque utilizada como redutor, aliada aos constituintes do cimento usado como aglomerante, que não participam das reações de redução. Através da análise microscópica para as pelotas PAR3 (figuras 36 e 38, páginas 71 e 73) e PAR4, estas tiveram características bastante diversas daquelas observadas para os demais tipos de pelotas auto-redutoras (figuras 31 e 33, páginas 67 e 68). Isto deve possivelmente ter influenciado no valor da energia de ativação aparente para estes dois tipos de pelotas auto-redutoras. Contudo, acredita-se que este fato não tenha interferido no mecanismo predominante do processo de redução de tais pelotas.

Tabela 14: Resultados dos experimentos cinéticos termogravimétricos para os diversos tipos de pelotas auto-redutoras.

| Tipo | Temperatura (K) | E_A (kJ/mol) | R^2 | Possível etapa controladora |
|------|-----------------|----------------|--------|-----------------------------|
| PAR1 | 1223–1473 | 234,93 | 0,9909 | Reação de Boudouard |
| | 1473–1623 | 46,26 | 0,9489 | Transporte de calor |
| PAR2 | 1523–1623 | 99,76 | 0,9613 | Transporte de calor |
| PAR3 | 1473–1623 | 102,69 | 0,9249 | Transporte de calor |
| PAR4 | 1473–1623 | 120,13 | 0,9269 | Transporte de calor |
| PAR5 | 1473–1623 | 40,62 | 0,9141 | Transporte de calor |
| PAR6 | 1473–1623 | 59,04 | 0,9951 | Transporte de calor |

5.2 – Ensaio de fusão-redução

Quase todos os tipos de pelotas descritas na tabela 9 (página 38) foram utilizadas em experimentos de fusão-redução, exceção aquelas do tipo PARR4. Quando se comparou os resultados obtidos nos ensaios termogravimétricos entre as pelotas PARR1 com PARR2 e PARR3 com PARR4, observou-se que a redução das pelotas que continham 10,0% de cimento não diferia significativamente daquela com 6,5% desse aglomerante (figura 29 – página 65). Desta forma, as pelotas auto-redutoras do tipo PARR4 não foram submetidas aos ensaios de fusão-redução.

Assim que as pelotas entravam em contato com o banho metálico demoravam poucos segundos para começarem a reagir. O tempo para iniciar a ignição da reação tornava-se menor à medida que os ensaios realizavam-se em temperaturas maiores para todos os tipos de pelotas ensaiadas. Entretanto, o tempo em que as pelotas levavam para iniciar a reação não foi cronometrado.

O início da reação de redução de todas as pelotas foi considerado aquele no qual se registrava uma vazão de gás de saída superior àquela de entrada. O término da reação de redução da pelota foi considerado o instante no qual a vazão do gás de saída novamente era igual àquela que estava sendo purgada no interior forno. Outra particularidade observada nestes ensaios, foi a partir do momento em que os rotâmetros voltavam a medir a mesma vazão de gás (entrada e saída) após o período de reação. A partir deste momento, observava-se na superfície do banho metálico a presença de um produto de reação quando não havia mais a evolução gasosa. Este produto de reação incorporava-se ao banho metálico gradativamente. Nas temperaturas mais elevadas esta incorporação era rápida, e em algumas vezes, não se percebeu a formação desses

produtos. Tempos mais longos foram requeridos para a completa incorporação dos produtos de reação ao banho metálico à medida que os ensaios ocorriam em temperaturas mais baixas. Nos ensaios realizados nas temperaturas na faixa de 1451K a 1761K estes tempos chegaram até a 300s para incorporação dos produtos oriundos de pelotas tanto do tipo PAR1 quanto PAR2. Nos demais tipos de pelotas não foi computado este tempo para ignição das reações de redução.

5.2.1 – Redutibilidade das pelotas

A temperatura foi a principal variável no processo de fusão–redução de todos os tipos de pelotas utilizadas. A influência da temperatura no processo de fusão–redução das pelotas é analisada de dois modos distintos: o primeiro, corresponde à evolução gasosa gerada durante a reação e o segundo, através da redução das pelotas utilizando–se curvas de fração de material reagido, ambas ao longo do período de reação de cada pelota. As curvas de redutibilidade das pelotas, utilizando–se a fração de material reagido ao longo do período de reação são derivadas das curvas de evolução gasosa (equação 16 – página 51), e permitem uma análise de caráter mais exploratório dos fenômenos envolvidos no processamento de tais pelotas.

Os resultados de cinco tipos de pelotas serão mostrados, sendo: duas convencionais (sinterizada e aglomerada a frio) e três auto–redutoras (uma de hematita pura e duas de resíduos siderúrgicos). O anexo II mostra os resultados obtidos dos diversos tipos de pelotas ensaiadas, nas diferentes temperaturas de análise empregadas. Nos ensaios de fusão–redução efetuou–se no mínimo três ensaios em cada temperatura com cada tipo de pelota. Nas tabelas de 15 a 19 (página 86 à página 88) são mostrados apenas os resultados de um ensaio de fusão–redução a cada temperatura de análise para os cinco tipos de pelotas mencionadas. Os demais encontram–se no anexo II. O peso das pelotas de todos os tipos utilizados é praticamente constante. Assim sendo, não foi efetuada a análise da influência deste parâmetro no processo de fusão–redução das mesmas.

Evolução gasosa

As tabelas de 15 a 19 (página 86 à página 88) mostram como a temperatura interfere no tempo de reação dos mais diferentes tipos de pelotas. Em todos os casos, conforme aumentou-se a temperatura dos ensaios diminuiu-se o tempo de processamento das pelotas. As figuras de 49 a 63 (página 89 à página 93) mostram as curvas da evolução gasosa, oriunda das reações de redução pelo tempo de processamento, para três pelotas descritas nas referidas tabelas de 15 a 19. Nessas figuras podem-se observar como ocorreu o período de intensa reação, através dos picos registrados em cada temperatura, logo após a ignição das reações de redução. O instante “zero”, nessas figuras, corresponde ao momento de início da variação da vazão de gás de saída, devido aos gases gerados durante a reação.

Tanto na tabela 15, quanto na 16 (ambas tabelas na página 86) que descrevem as características das pelotas convencionais durante a redução (sinterizadas e aglomeradas a frio), respectivamente, percebe-se um aumento abrupto do tempo total de reação em temperaturas $\leq 1711\text{K}$. Este fenômeno ocorreu com pelotas convencionais, que possuíam características físicas totalmente diferentes (PC1, PC2 e PC3), como descrito na tabela 9 (página 38). A temperatura de fusão da wustita situa-se na faixa de 1644K a 1697K, dependendo de sua estequiometria. Apesar da temperatura de 1711K estar um pouco acima da temperatura de fusão da wustita, acredita-se, devido aos resultados obtidos, que as pelotas convencionais tenham sofrido influência desse óxido de ferro, como pode ser constatado nessas duas tabelas.

A redução da wustita é relatada ocorrer mais lentamente do que os outros óxidos de ferro em processos de fusão-redução^{37,38}. Não há relato na literatura, se persiste a influência da wustita em processo de fusão-redução de pelotas auto-redutoras. Através dos resultados obtidos, de fusão-redução, neste trabalho, acreditou-se que a wustita teve uma significativa influência na redução das pelotas auto-redutoras em temperaturas abaixo de 1711K. As figuras 49 (página 89), 50 (página 89), 52 (página 90) e 53 (página 90) mostram os longos tempos de reação observados para as pelotas convencionais do tipo PC1 (hematita pura, sinterizada) e PC2 (hematita pura,

aglomerada a frio com 6,5% em peso de cimento). Nos ensaios com as pelotas convencionais do tipo PC3 (hematita pura, aglomerada a frio com 10,0% em peso de cimento) também constatou-se o mesmo fenômeno. Um fato importante que pode consignar a verdade, é que nestas figuras, a evolução gasosa ocasionada das reações de redução ocorreram com pouca diferença em relação àquela que foi purgada no interior do forno e foi quase que contínua. Ao passo que, nas temperaturas mais elevadas, observa-se uma rápida geração gasosa logo nos primeiros instantes do período de reação (figuras 51 – página 89; e 54 – página 90, respectivamente PC1 e PC2).

Tabela 15: Influência da temperatura no processo de fusão–redução de pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temperatura (K) | mol Oxig. Pelota (x100) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| 2,11 | 9,56 | 1611 | 3,956 | 445 |
| 2,70 | 10,10 | 1661 | 5,063 | 250 |
| 2,05 | 9,47 | 1711 | 3,844 | 243 |
| 2,22 | 10,42 | 1761 | 4,163 | 57 |
| 3,11 | 10,87 | 1812 | 5,831 | 55 |
| 3,56 | 11,38 | 1862 | 6,675 | 40 |
| 3,61 | 11,43 | 1912 | 6,769 | 35 |

Tabela 16: Influência da temperatura no processo de fusão–redução de pelotas PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temperatura (K) | mol Oxig. pelota (x100) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| 2,12 | 13,59 | 1611 | 3,7166 | 312 |
| 2,12 | 13,59 | 1661 | 3,7166 | 264 |
| 2,12 | 13,59 | 1711 | 3,7166 | 176 |
| 1,99 | 12,75 | 1812 | 3,4887 | 50 |
| 2,04 | 13,20 | 1912 | 3,5764 | 44 |

As tabelas de 17 a 19 (todas na página 88) referem-se ao desempenho das pelotas auto–reductoras. A tabela 17 mostra os resultados encontrados com pelotas auto–reductoras PAR1 em temperaturas diversas. Algumas outras particularidades dos ensaios de fusão–redução com pelotas auto–reductoras também pode ser constatado ao se analisar os dados descritos na tabela 17:

- 1) Através dos resultados apresentados, e para todos os outros, envolvendo pelotas auto-redutoras contendo hematita pura não se percebeu a influência da wustita sólida como o ocorrido para as pelotas convencionais.
- 2) A diminuição do tempo de reação nas temperaturas mais elevadas não é tão acentuado nos ensaios que envolveram as pelotas auto-redutoras, quanto ao observado com as pelotas convencionais.
- 3) Em alguns casos, considerando a mesma temperatura de análise observou-se que pelotas de mesma composição química que possuíam pesos maiores reagiram mais rápido do que aquelas de menor peso (esta análise é melhor observável nas tabelas contidas no anexo II).
- 4) As características apresentadas na tabela 17 para pelotas auto-redutoras PAR1 tenderam a se repetir também com as de hematita pura que tinham mais aglomerante e o mesmo redutor, PAR2; ou outros redutores (PAR4 e PAR6).

As figuras de 55 a 57 (página 91) dão suporte às quatro análises realizadas. Estas características levantadas, também podem ser conferidas nos resultados de fração de reação pelo tempo de reação das pelotas PAR1, descritas na figura 66 (página 96).

No caso das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, a influência da temperatura é mais complicada de ser analisada isoladamente. Através das tabelas 18 (página 88) e 19 (página 88), podemos observar que as pelotas tiveram longos tempos de reação nas temperaturas mais baixas ($\leq 1723\text{K}$), assemelhando-se às convencionais. Nestes casos, o fenômeno se deve, provavelmente ao não contato das partículas do redutor com os óxidos de ferro na pelota, ou do carbono dissolvido no banho com algum óxido de ferro próximo à superfície da pelota. Através das figuras 58 a 63 (páginas 92 e 93) pode-se observar, longos tempos de reação e uma mais baixa evolução gasosa gerada durante as reações de redução de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos, do que as registradas para as PAR1 (figuras 55 a 57, página 91), em temperaturas próximas.

Tabela 17: Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temperatura (K) | mol Oxig. Pelota (x100) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------------|-------------------------|---------------------|
| 1,23 | 12,62 | 1561 | 1,760 | 62 |
| 1,39 | 13,27 | 1611 | 1,989 | 63 |
| 1,17 | 12,47 | 1661 | 1,674 | 39 |
| 1,17 | 12,47 | 1711 | 1,674 | 34 |
| 1,23 | 12,62 | 1761 | 1,760 | 40 |
| 1,28 | 12,65 | 1812 | 1,831 | 22 |
| 1,31 | 13,00 | 1862 | 1,875 | 20 |
| 1,54 | 14,03 | 1912 | 2,204 | 24 |

Tabela 18: Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temperatura (K) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------------|---------------------|
| 1,94 | 13,20 | 1523 | 306 |
| 1,94 | 13,20 | 1573 | 266 |
| 1,92 | 12,91 | 1623 | 176 |
| 1,76 | 12,59 | 1723 | 93 |
| 1,86 | 12,77 | 1823 | 62 |

Tabela 19: Influência da temperatura no processo de fusão-redução de pelotas PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temperatura (K) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------------|---------------------|
| 2,12 | 13,05 | 1573 | 163 |
| 2,03 | 12,69 | 1623 | 141 |
| 2,07 | 12,79 | 1723 | 103 |
| 2,02 | 12,68 | 1823 | 57 |

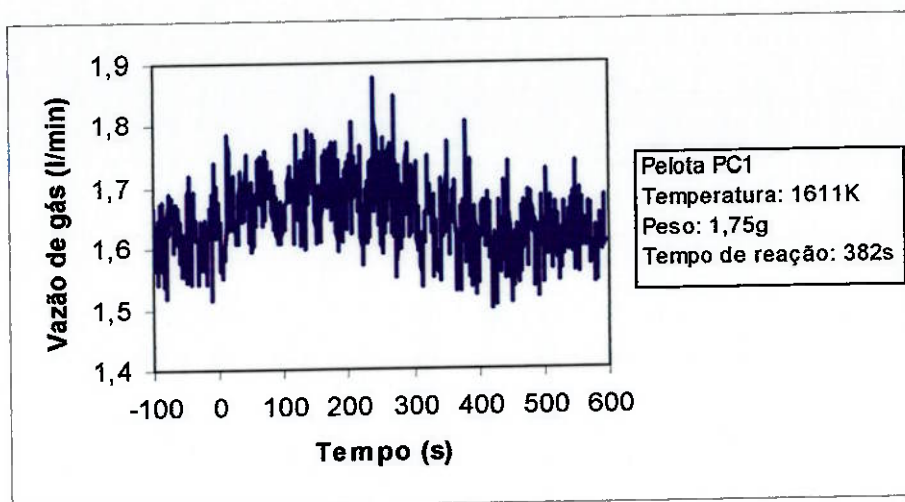


Figura 49: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC1 (hematita pura e sinterizada) a 1611K.

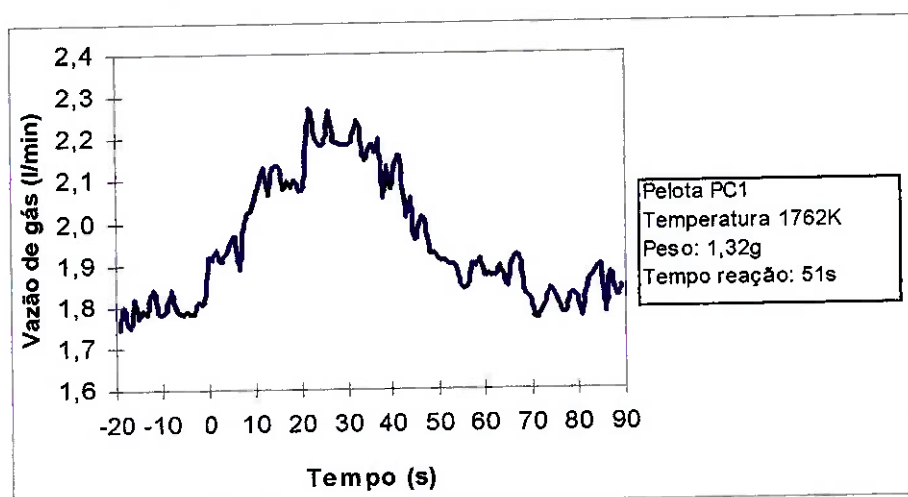


Figura 50: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC1 (hematita pura e sinterizada) a 1762K.

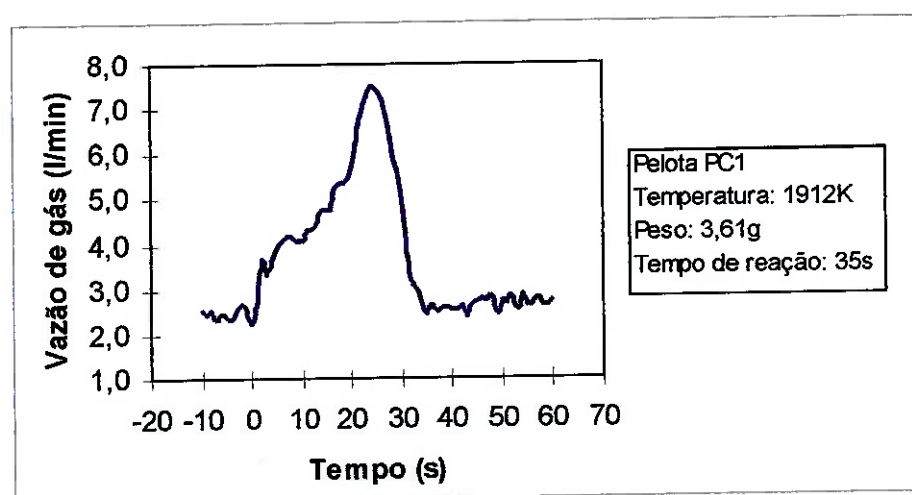


Figura 51: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC1 (hematita pura e sinterizada) a 1912K.

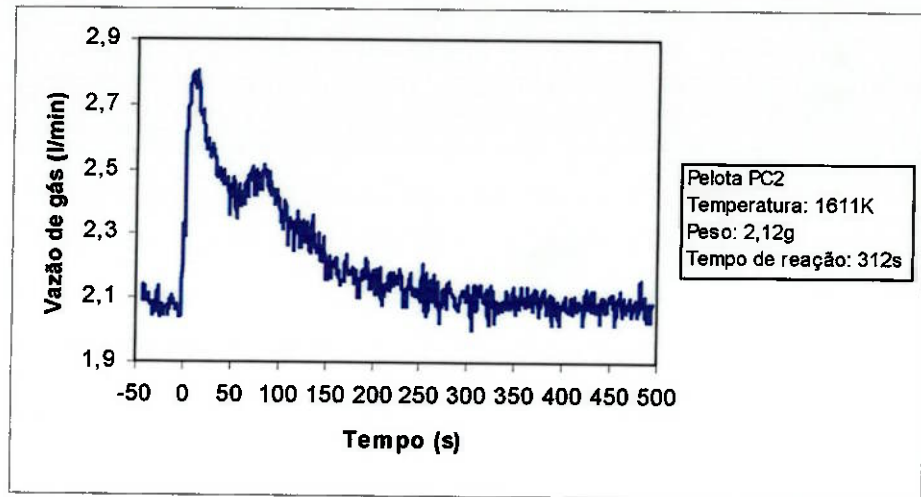


Figura 52: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) a 1611K.

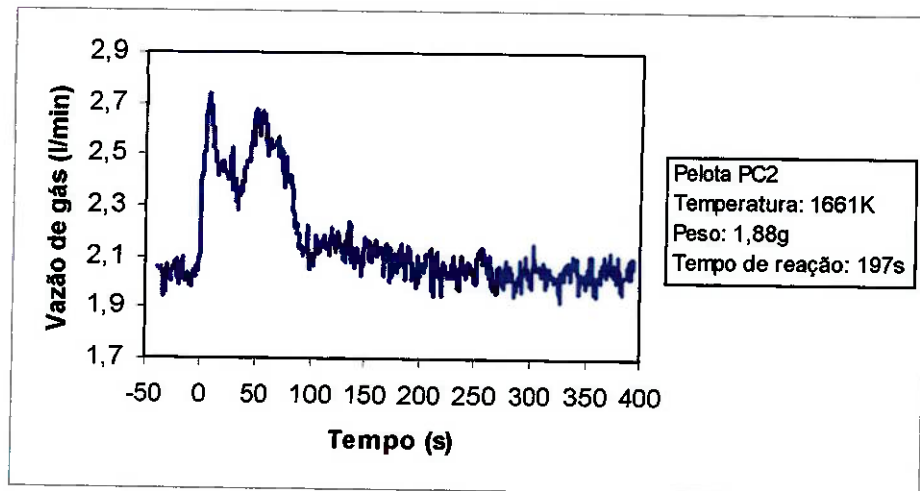


Figura 53: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) a 1661K.

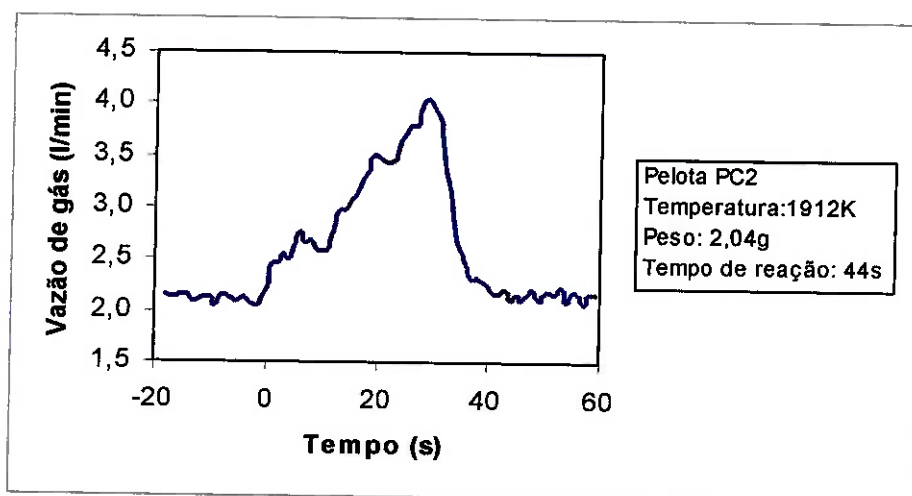


Figura 54: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) a 1912K.

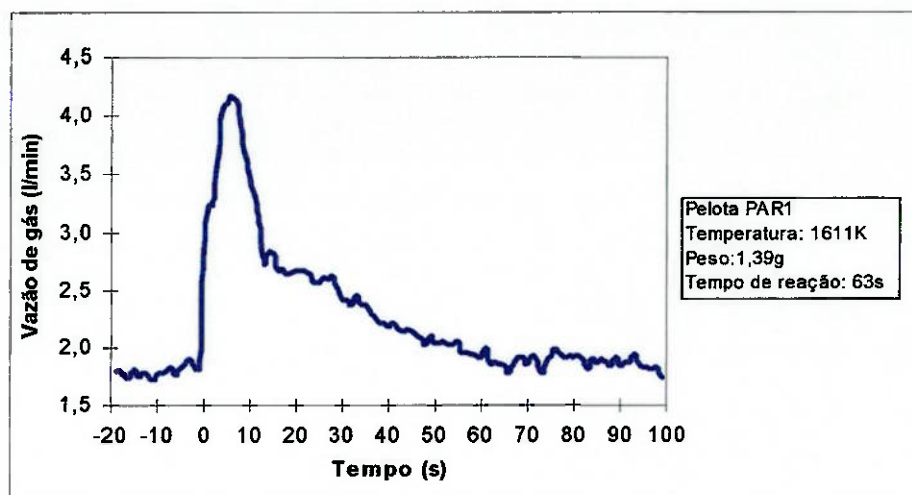


Figura 55: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1611K.

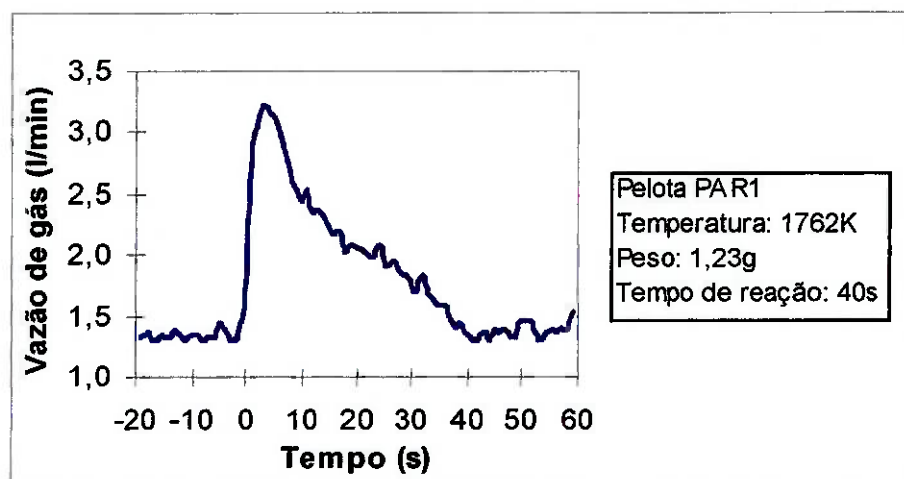


Figura 56: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1762K.

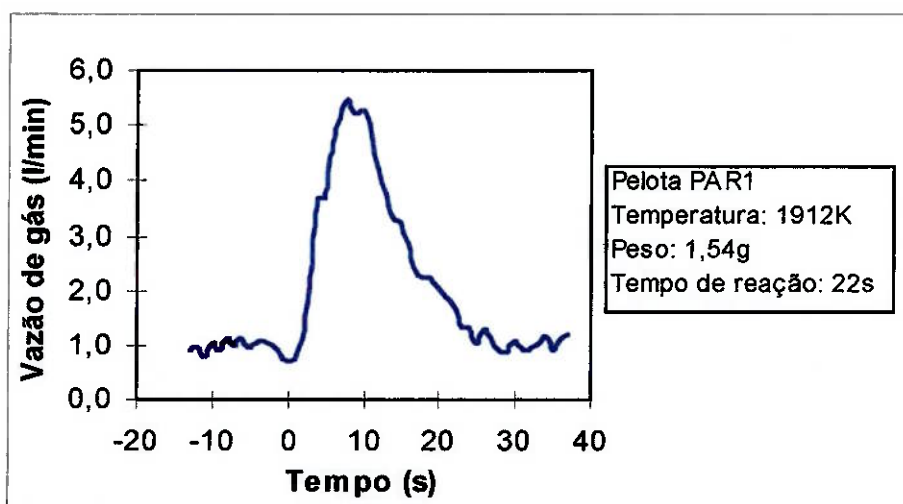


Figura 57: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1912K.

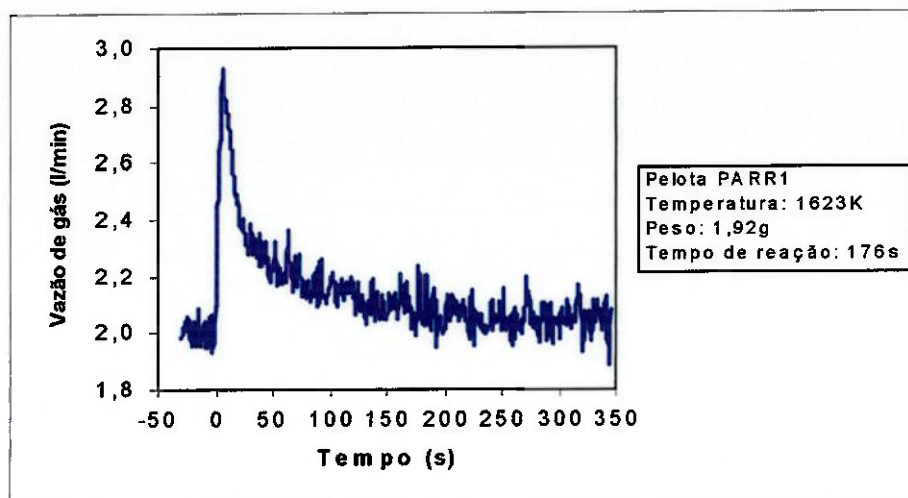


Figura 58: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1623K.

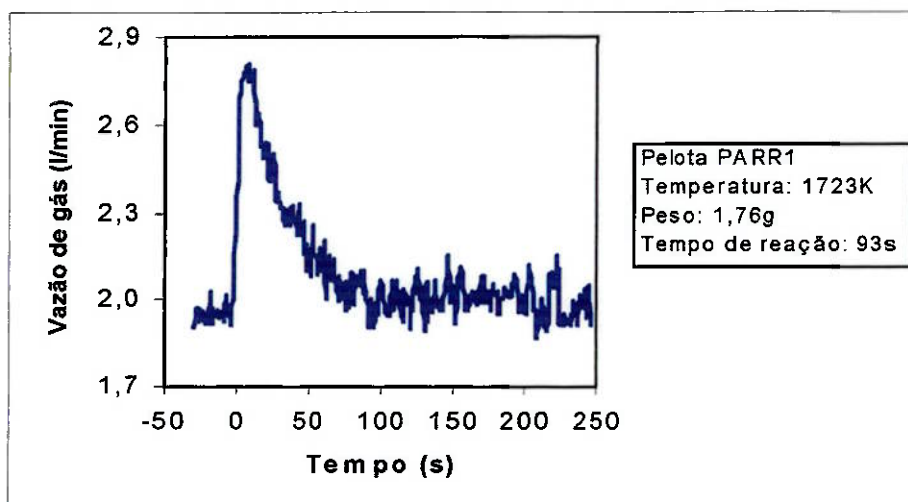


Figura 59: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1723K.

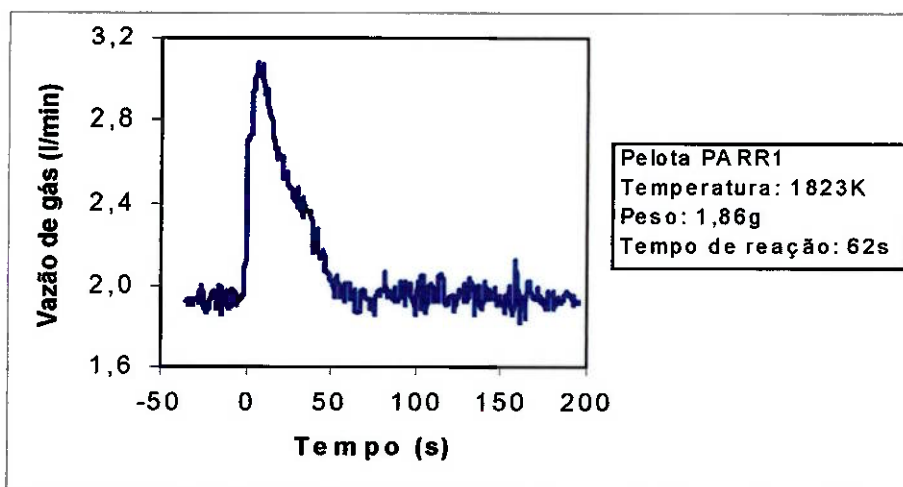


Figura 60: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1823K.

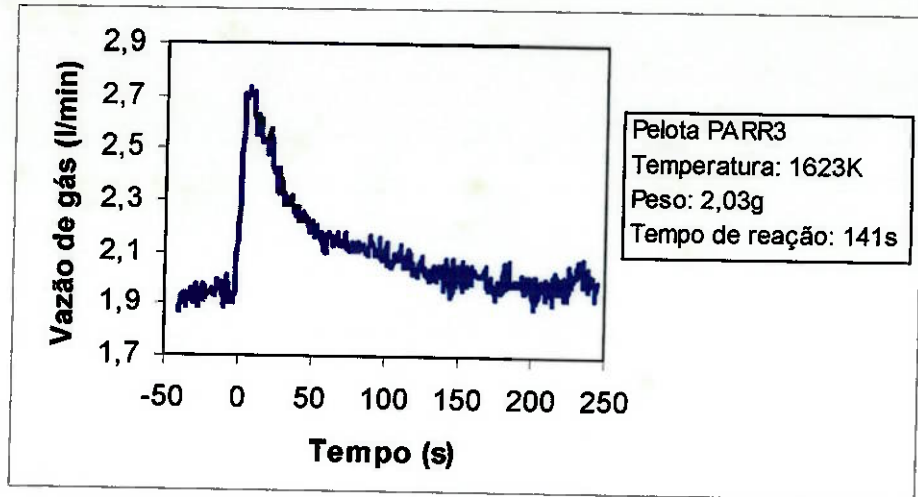


Figura 61: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1623K.

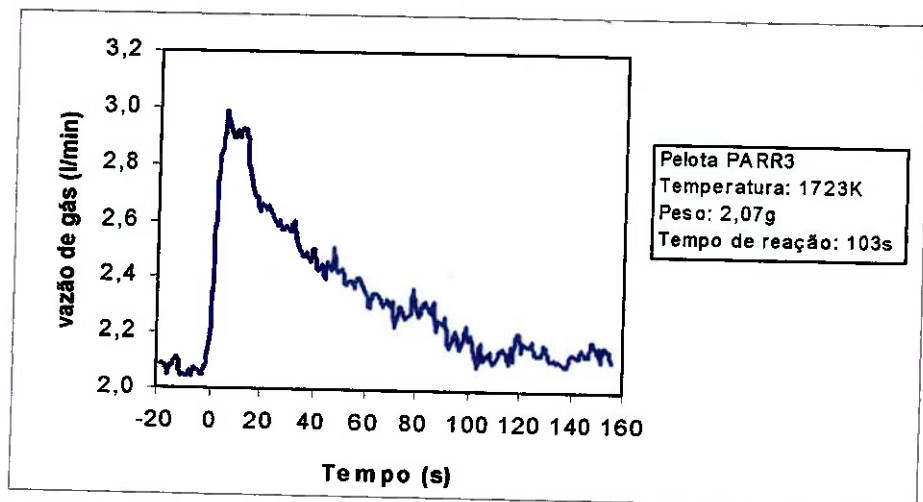


Figura 62: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1723K.

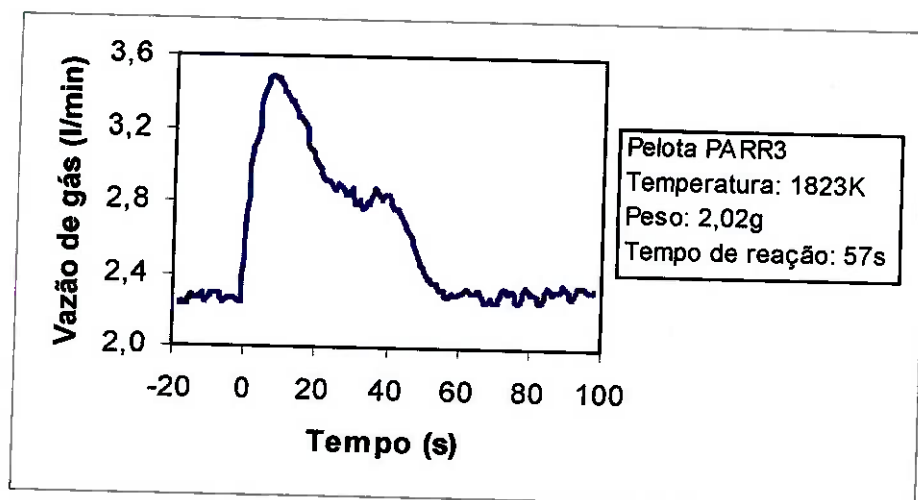


Figura 63: Evolução gasosa gerada durante a fusão-redução de uma pelota PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento) a 1823K.

Fração de material reagido

Os resultados obtidos com as pelotas e descritos nas tabelas de 15 a 19 (PC1, PC2, PAR1, PARR1 e PARR3) foram utilizados para a análise da redutibilidade das pelotas. Os demais tipos de pelotas utilizadas neste trabalho tiveram a mesma tendência das pelotas descritas nas figuras de 64 a 68, de acordo com o grupo ao qual pertenciam (convencional sinterizada e/ou aglomerada a frio, auto-redutora de hematita pura e/ou de resíduo siderúrgico contendo óxidos de ferro).

A figura 64 mostra a redução das pelotas convencionais do tipo PC1 (hematita pura e sinterizada) em diversas temperaturas. Nesta figura percebe-se como ocorreu a influência da wustita sólida na redução das pelotas convencionais sinterizadas. A partir da temperatura de 1711K constata-se que os tempos totais de redução tornaram-se quase que o dobro, se comparados com os resultados obtidos em temperaturas imediatamente superior a esta. Se tomarmos a fração de reação de 0,6 de material reagido, a temperatura de 1762K, observa-se que o tempo para atingir esta fração foi inferior a 40s. Entretanto, este tempo passou para quase 80s a 1711K e mais de 160s a 1611K. Todos os tempos finais de reação nos experimentos realizados em temperaturas \geq a 1762K foram na ordem de 40s ou menos. Os pesos e os diâmetros das pelotas utilizadas nesta análise encontram-se na tabela 15.

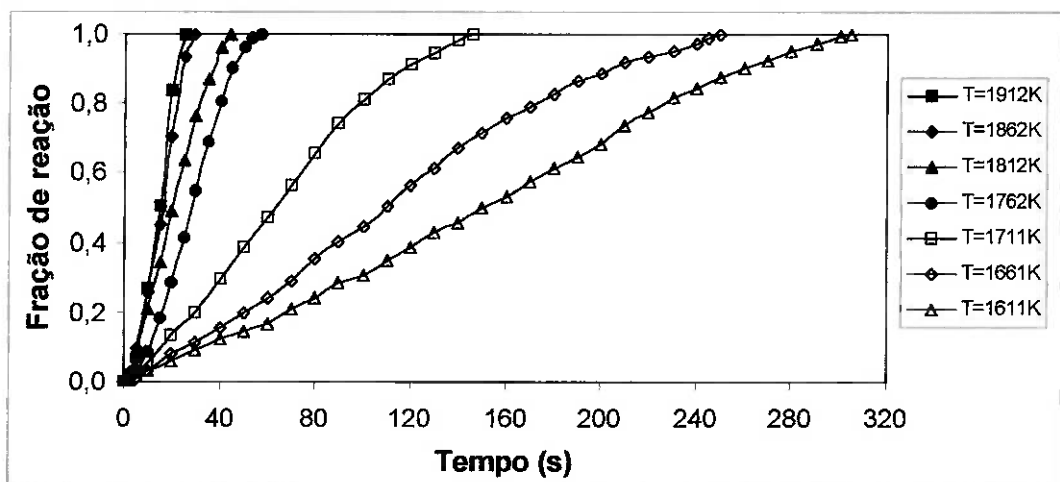


Figura 64: Redutibilidade das pelotas do tipo PC1 (hematita pura e sinterizada) nos ensaios de fusão-redução.

A mesma tendência dos resultados apresentados para as pelotas convencionais curadas a quente (sinterizadas), descrito acima, repetiram-se quando pelotas convencionais curadas a frio foram ensaiadas. A figura 65 mostra a redução das pelotas convencionais aglomeradas a frio do tipo PC2. Através dessa figura, constata-se que o tempo total de redução deste tipo de pelota foi inferior a 50s nas temperaturas mais elevadas, ao passo que nas demais, este tempo mais que triplicou. Se considerarmos a fração de reação de 0,6 observa-se que ela foi atingida a 1711K aos 50s de reação; a 1661K o tempo para atingir esta mesma fração de material saltou para quase o dobro de tempo. Apesar de as pelotas convencionais PC2 terem comportamento semelhante às PC1, durante a fusão-redução, elas possuíam características físicas totalmente diferentes entre si, como descrito na tabela 9 (página 38). A explicação para este fenômeno encontrada até o presente momento, é devido à ocorrência da wustita sólida nos ensaios ocorridos nas temperaturas mais baixas, interferindo no processo de fusão-redução, como já fora discutido anteriormente. Os pesos e os diâmetros das pelotas utilizadas nesta análise (figura 65) encontram-se na tabela 16 (página 86).

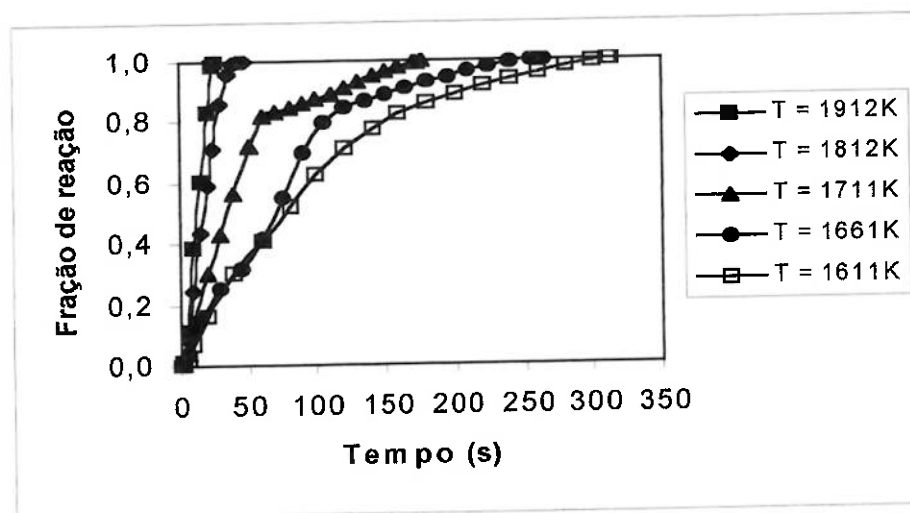


Figura 65: Redutibilidade das pelotas do tipo PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento) nos ensaios de fusão-redução.

A figura 66 (página 96) descreve a redução de pelotas auto-redutoras do tipo PAR1. Nesta figura torna-se mais fácil perceber como as pelotas auto-redutoras, quando ensaiadas em temperaturas inferiores a 1711K, não apresentaram a mesma influência da wustita sólida nas pelotas sem redutor. A diferença de tempo total de

reação entre elas está condicionada mais na temperatura em que ocorreu o ensaio, ou seja, conforme aumenta a temperatura do ensaio, menor é o tempo total de reação, como pode ser conferido nesta figura. Até a fração de material reagido de 0,2, praticamente não há diferença entre as pelotas ensaiadas, independente da temperatura em que ocorreu o ensaio. Quando as pelotas atingiram a fração de reação de 0,6, observou-se também que a diferença entre a que foi ensaiada em temperatura mais elevada (1912K) em relação àquela ensaiada na mais baixa (1561K), foi ao redor de somente 20s. O fator também importante, que contribui para este bom desempenho, é o fato de serem auto-redutoras. Assim, as reações de redução não ocorrem tão somente a partir do contato da pelota com o banho metálico saturado em carbono, como no caso das convencionais. Mas, há o favorecimento no processo, por ocorrer redução também no interior da pelota entre o óxido de ferro e o material carbonáceo. A figura 66 foi levantada com as informações contidas na tabela 17 (página 88). As características físicas das pelotas PAR1 estão descritas na tabela 9 (página 38).

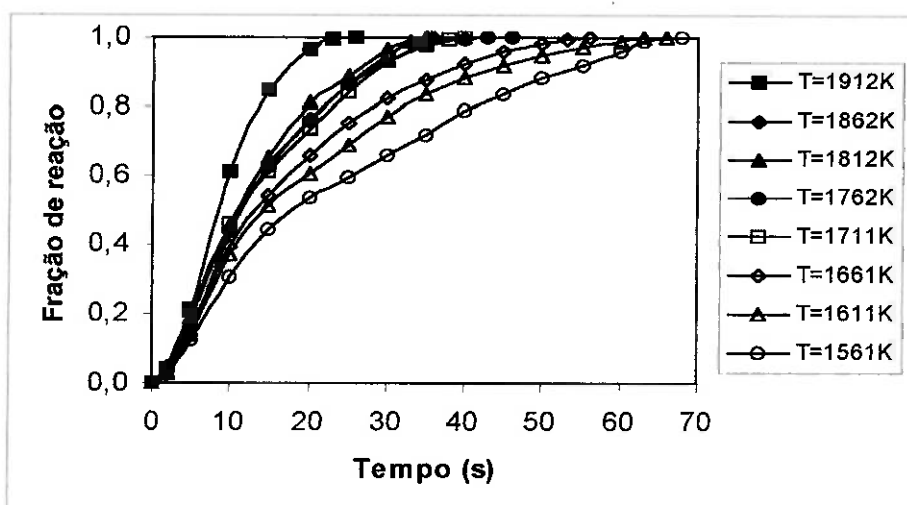


Figura 66: Redutibilidade das pelotas do tipo PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento) nos ensaios de fusão-redução.

Nos ensaios realizados com pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro observou-se em temperaturas mais baixas ($\leq 1623\text{K}$, figura 67 – página 97), longos tempos de reação, como aqueles descritos para pelotas convencionais (figura 64 – página 94 e figura 65 – página 95). A figura 67 descreve a redução das pelotas do tipo PARR1 ao longo do tempo de processamento. Entretanto, estes longos tempos observados não foram devido à formação da wustita

sólida e sim, devido à quantidade de escória contida na própria pelota. O material carbonáceo que não estivesse em contato com os óxidos passíveis de ser reduzidos nas temperaturas em que ocorreram os ensaios, teria que se difundir para o interior da pelota. Outro caso que poderia ocorrer é que se alguma partícula de óxido de ferro estivesse na região da superfície, poderia ser reduzida pelo carbono do banho metálico. Assim, os fenômenos envolvidos na fusão-redução das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxido de ferro tornariam-se ainda mais complexos do que para as de hematita pura. Na figura 67 observa-se que nas temperaturas mais elevadas (1723 e 1823K) a redução dessas pelotas foi similar ao descrito para as pelotas do tipo PARR1. Esta figura foi levantada com as informações das pelotas PARR1 descritas na tabela 18 (página 88). As características físicas das pelotas PARR1 estão descritas na tabela 9 (página 38).

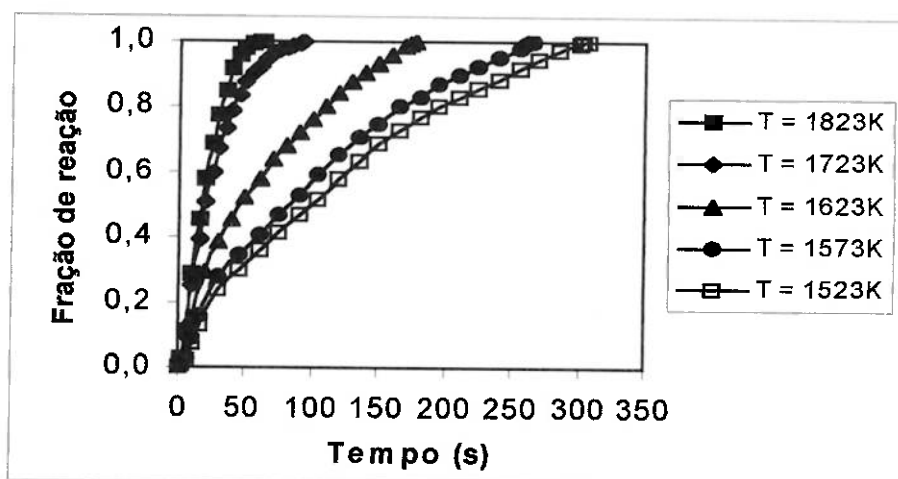


Figura 67: Redutibilidade das pelotas do tipo PARR1 (mistura de resíduo 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) nos ensaios de fusão-redução.

Os longos tempos de reação observados para as pelotas do tipo PARR1 descritas acima, também foram observadas nos ensaios de fusão-redução de pelotas do tipo PARR3 como o mostrado na figura 68 (página 98) bem como os demais tipos de pelotas auto-redutoras contendo resíduos siderúrgicos. Estes longos tempos totais de reação são possivelmente, devidos a dois fatores distintos que atuaram simultaneamente, na pelota a ser reduzida: temperatura e escória. A temperatura do ensaio influenciou na velocidade em que ocorreu o processo de fusão-redução dessas pelotas. À medida que se aumentou a temperatura do ensaio, diminuiu-se o tempo total de reação. A

quantidade de escória atuou, diminuindo o contato entre os óxidos de ferro a serem reduzidos com o material carbonáceo. A figura 68 foi levantada com as informações contidas na tabela 19 (página 88) e na tabela 9 (página 38) estão suas características físicas.

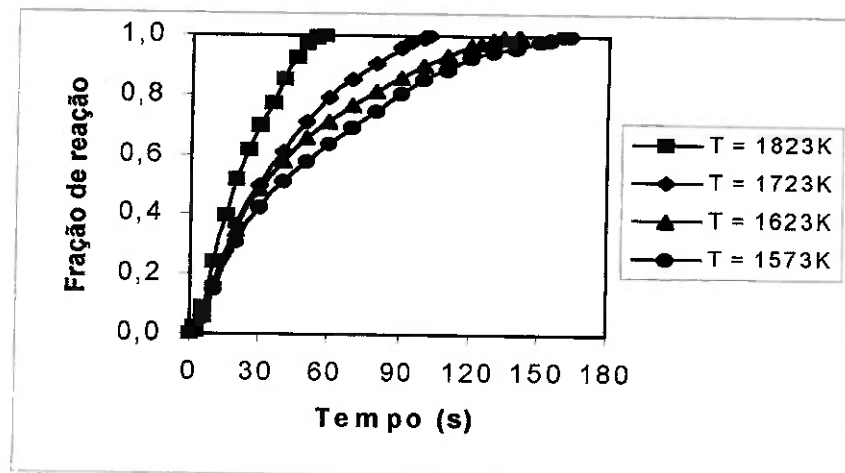


Figura 68: Redutibilidade das pelotas PARR3 (mistura de resíduo 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) nos ensaios de fusão-redução.

5.2.2 – Influência do tipo de redutor e da quantidade de aglomerante

A análise da influência do tipo de redutor contido nas pelotas auto-redutoras submetidas ao processo de fusão-redução restringe-se somente àquelas que continham hematita pura. O efeito do aglomerante na redutibilidade, no processo de fusão-redução das pelotas foi analisado tanto para pelotas convencionais, quanto para as auto-redutoras de hematita pura. No caso das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos analisou-se somente a influência da quantidade de aglomerante, uma vez que continham o mesmo tipo de redutor, ou seja, moinha de coque.

Influência do tipo de redutor

Nesta análise comparativa utilizou-se pelotas de composições diversas, que continham pesos semelhantes em temperaturas próximas. A utilização de pelotas auto-redutoras com pesos parecidos foi feita para que esta variável não influenciasse na análise dos resultados. A figura 69 (página 99) mostra a redução de três pelotas auto-

reductoras com redutores diversos. Através dessa figura, percebe-se que a pelota que continha carvão vegetal (PAR6) não teve uma rápida redução, tal qual aquela descrita nos ensaios termogravimétricos (ver figura 24 – página 60 e figura 25 – página 61), que a caracterizou como o melhor redutor naquelas condições. Outro fato percebido na figura 69 é em relação a redução da pelota contendo moinha de coque como redutor. Novamente, este tipo de pelota (PAR4) apresenta uma taxa de redução menor em relação aos demais. Este fato pode estar relacionado com a quantidade de impurezas contidos neste redutor, aliada aos elementos que não participaram das reações de redução provenientes do cimento. Por último, foi observado que nos ensaios termogravimétricos realizados a temperatura de 1623K (figura 25 – página 61 e figura 27 – página 62), independentemente do tipo de redutor, as pelotas possuíram taxas de redução análogas. Agora, na mesma faixa de temperatura (1623K), o tipo de redutor ainda influencia no desempenho da pelota submetida ao processo de fusão-redução, (figura 69).

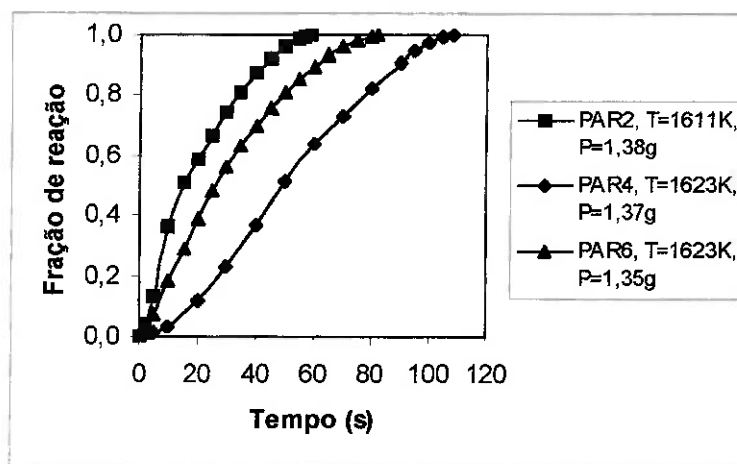


Figura 69: Influência do tipo de redutor no processo de fusão-redução de pelotas auto-reductoras. Pelotas: PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante); PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante) e PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante).

Influência da quantidade de aglomerante

A análise da influência da quantidade de aglomerante foi feita com pelotas convencionais e auto-reductoras de hematita pura, utilizando-se curvas de velocidade de reação (mol O/s) pela temperatura em que ocorreram os ensaios.

Somente quando efetuou-se essa análise com pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos, é que se utilizou curvas de fração de material reagido, ao longo do tempo de processamento para aquelas do tipo PARR1 e PARR2.

Na figura 70 comparou-se o desempenho de pelotas convencionais aglomeradas a frio e a quente (sinterizadas) na faixa de temperatura de 1611K a 1912K. As pelotas PC1 não possuíam aglomerante, e os resultados obtidos desse tipo de pelotas foram colocados nessa figura, como referencial, para auxiliar na análise do efeito do cimento. Através dessa figura, percebeu-se que para os experimentos realizados nas temperaturas mais baixas ($\leq 1711\text{K}$), a velocidade média de reação é a mesma tanto para as aglomeradas a frio, quanto para a quente. Isto significou que nas temperaturas mais baixas, no processo de fusão-redução, o cimento não foi uma barreira à reação de redução dos óxidos de ferro. Entretanto, cabe ressaltar que as pelotas descritas na figura 70 possuíam características físicas totalmente díspares (ver tabela 9 – página 38).

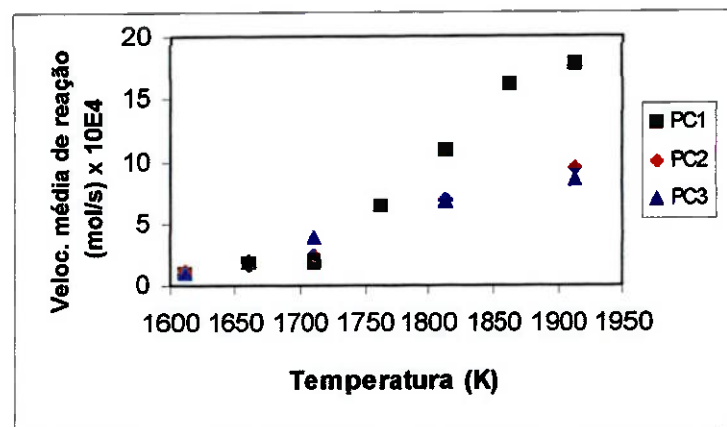


Figura 70: Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas convencionais aglomeradas a quente e a frio no processo de fusão-redução. Pelotas: PC1 (hematita pura sinterizada), PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) e PC3 (hematita pura e 10,0% em peso de cimento como aglomerante).

Nos ensaios ocorridos nas temperaturas mais elevadas ($>1711\text{K}$), observou-se na figura 70, que as pelotas convencionais aglomeradas a frio tiveram uma baixa velocidade de reação, se comparadas com as aglomeradas a quente. O cimento utilizado como aglomerante pode também ter sido um dos agentes que proporcionaram esta baixa velocidade de reação nas pelotas aglomeradas a frio. Entretanto, não houve meios de quantificar se esta influência do cimento foi o fator preponderante para esta

mais baixa velocidade de reação ocorrida com as pelotas aglomeradas a frio, devido a pelota PC1 ter características físicas totalmente diferentes das pelotas PC2 e PC3 como já mencionado. Um outro detalhe, é que as pelotas convencionais sinterizadas têm uma maior área de contato do óxido de ferro com o carbono dissolvido no banho metálico do que as pelotas aglomeradas a frio. Assim, nos ensaios ocorridos em temperaturas mais elevadas, o efeito dessa variável pode também estar contribuindo para o melhor desempenho das pelotas convencionais sinterizadas do que aquelas que foram aglomeradas a frio.

Na figura 70 também observou-se que pelotas convencionais contendo 6,5 ou 10,0% em peso de cimento tiveram velocidade de redução semelhante durante a redução, independente da temperatura em que ocorreram os experimentos. Assim, essa variação da quantidade de cimento na pelota convencional não acarretou em nenhuma mudança significativa na redutibilidade das pelotas convencionais aglomeradas a frio.

Também na figura 71 (página 102) foram acoplado os resultados de velocidade de reação obtidos em diferentes temperaturas para as pelotas PC1 na análise do desempenho das pelotas PAR1 e PAR2, pelos mesmos motivos anteriormente citados. Através dessa figura, observou-se que as pelotas convencionais tiveram uma maior velocidade de reação nas temperaturas mais elevadas ($\geq 1711\text{K}$). Entretanto, nas temperaturas mais baixas ($< 1711\text{K}$), as pelotas auto-redutoras registraram maiores velocidades durante a fusão-redução. Um outro fenômeno que também pode ser observado nesta figura ocorreu na faixa de temperatura de 1700K . No item anterior descreveu-se que em temperaturas inferiores a 1711K as pelotas convencionais tiveram suas respectivas reduções prejudicadas devido provavelmente, à formação da wustita sólida, ocasionando longos tempos de redução, o que não ocorreu com as pelotas auto-redutoras. A wustita sólida atuaria diminuindo a velocidade de reação das pelotas convencionais em temperaturas abaixo de 1711K . A partir desse resultado observou-se que na prática de operação industrial, a utilização das pelotas convencionais seria mais conveniente quando a temperatura do banho fosse alta e no início de operação seria aconselhável a utilização de pelotas auto-redutoras. Esta medida tem como objetivo ganhar melhor rendimento ao longo de todo o ciclo de operação. Não obstante, a de se resguardar as diferentes características físicas que possuíam as pelotas descritas na figura 71 (tabela 9 – página 38).

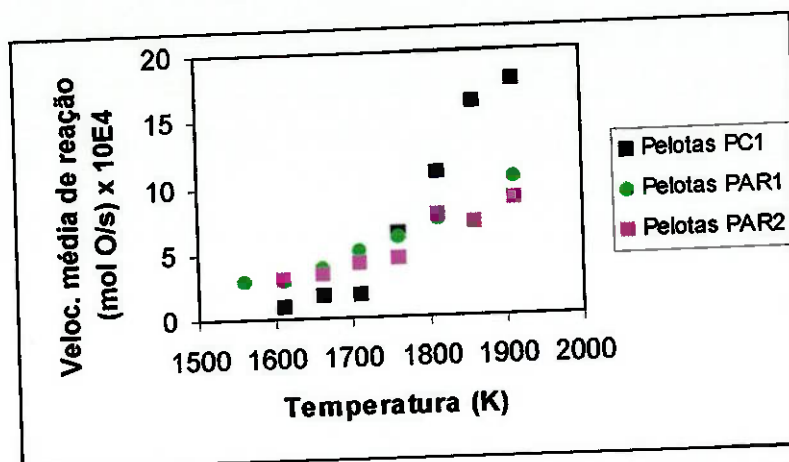


Figura 71: Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas de hematita pura no processo de fusão-redução: PC1 (hematita pura sinterizada), PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante).

Quando se comparou o desempenho durante o processamento de pelotas auto-redutoras de hematita pura (PAR1 e PAR2) com pelotas convencionais aglomeradas a frio (PC2 e PC3), percebeu-se que nas mais baixas temperaturas ($\leq 1711\text{K}$) as pelotas auto-redutoras tiveram melhor desempenho durante a redução do que as convencionais (figura 72 – página 103). Contudo, para os ensaios realizados nas temperaturas mais elevadas, praticamente não houve diferença significativa na velocidade de redução, quando utilizou-se o cimento como aglomerante, tanto em pelotas convencionais quanto auto-redutoras. Uma teoria possível de estar ocorrendo nas temperaturas mais elevadas ($> 1711\text{K}$), seria que os elementos constituintes do aglomerante estivessem bloqueando os sítios de reação do carbono com o óxido de ferro na própria pelota auto-redutora. No caso das pelotas convencionais, este efeito não ocorreria com a mesma intensidade, pois o redutor é oriundo do banho metálico. Já as baixas temperaturas, o possível efeito da wustita nas pelotas convencionais estaria promovendo uma menor velocidade de redução do que as auto-redutoras, como pode ser observado na figura 72.

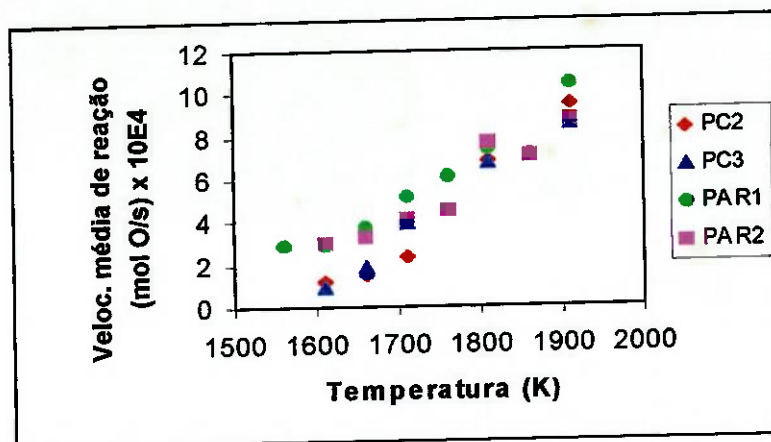


Figura 72: Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das pelotas de hematita pura no processo de fusão-redução: PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), PC3 (hematita pura e 10,0% em peso de cimento como aglomerante), PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante).

Todavia, quando ensaiou-se pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxido de ferro, praticamente não se observou a influência do cimento utilizado como aglomerante durante o processo de fusão-redução. A figura 73 (página 104) mostra a redução de pelotas PARR1 e PARR2 em duas temperaturas distintas: 1573 e 1823K. A composição das pelotas PARR1 e PARR2 diferenciam-se, basicamente na quantidade de cimento (ver tabela 9 – página 38). Estes resultados mostraram que a temperatura possuiu maior influência no processo de fusão-redução destas pelotas, do que propriamente o aglomerante utilizado. Também observou-se que nas temperaturas mais elevadas (figura 73B) pode ser considerada nula a influência do aumento da quantidade de aglomerante neste tipo de pelota, em termos de prática industrial. Os tempos mais longos de reação estão ligados à quantidade de impurezas contidas nas pelotas do que realmente da quantidade de cimento como aglomerante. No caso dos tipos de pelotas descritas na figura 73, a escória formada estava sólida e isto deve ter influenciado para que somente a variável temperatura tenha sido decisiva nos resultados obtidos (ver apêndice).

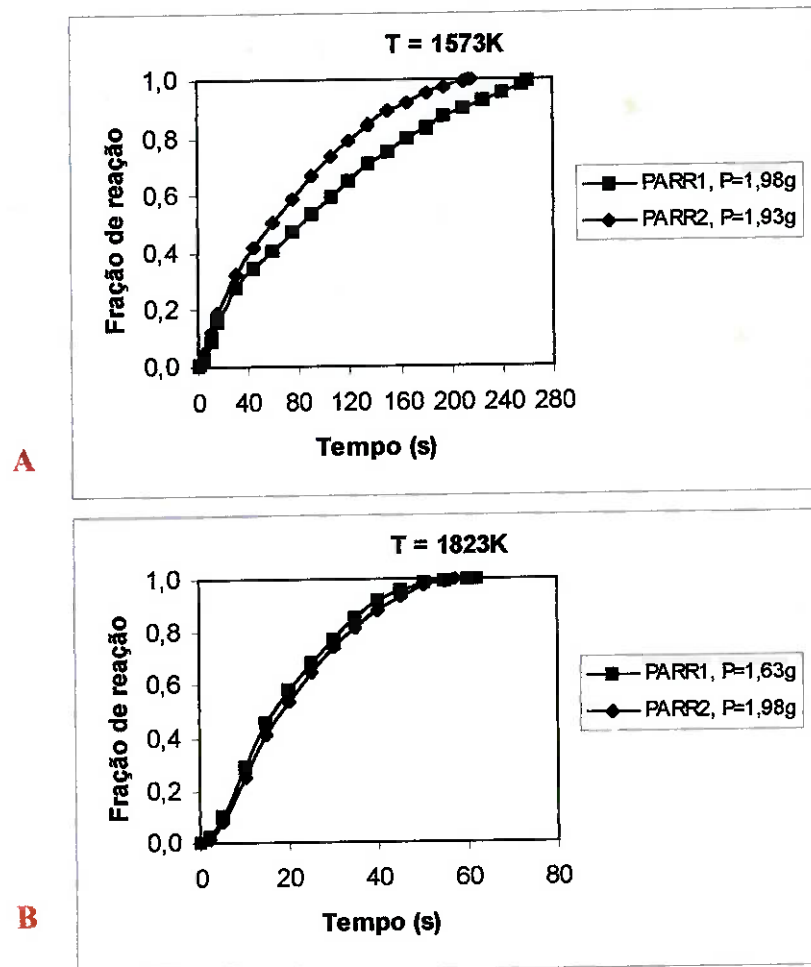


Figura 73: Influência da quantidade de aglomerante na redutibilidade das auto-redutoras de resíduos siderúrgicos pelotas no processo de fusão-redução. Pelotas: PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) e PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). (A) 1573K e (B) 1823K.

5.2.3 – Análise microestrutural

A análise metalográfica do banho metálico já foi descrita no capítulo 4 (Materiais, Métodos & Equipamentos). Os materiais analisados agora, são os seguintes:

- 1) *Splashes*;
- 2) Escória;
- 3) Produtos das reações de redução.

A análise do produto de reação realizou-se no material que era formado na superfície do banho metálico e que não era a escória. Anteriormente, relatou-se que,

após o rotâmetro voltar a registrar a vazão de gás anterior ao início da reação, percebia-se um material sobre a superfície do banho metálico, que se incorporava gradativamente. A coleta desse material foi feita da seguinte maneira para a análise: a partir da percepção da existência desse material sobre o banho metálico, desligava-se o equipamento e esperava o seu resfriamento. Após feito isto, abria-se o forno e o coletava. Posteriormente, submetia-se este produto de reação à análise micrográfica. No entanto, as características que serão mostradas não são suficientes para especificar em qual temperatura a presente microestrutura foi formada, uma vez que a coleta desse material não foi feita instantaneamente após a sua formação. Assim, durante o resfriamento do forno, ainda continuava a ocorrer a difusão do carbono do banho para este material. Na maioria dos casos, estes produtos foram formados após os ensaios interrompidos de fusão-redução realizados até a temperatura de 1623K. Nas análises que serão apresentadas e discutidas, as micrografias, referem-se a ensaios interrompidos na temperatura de 1623K. Esta é a temperatura na qual o forno foi desligado para a captura do produto de reação. A evolução gasosa das pelotas que originaram os produtos de reação que são descritos a seguir, não foram aproveitados em outras análises.

5.2.3.1 – *Splashes*

Splashes são gotas de metal líquido que desprendem do banho metálico devido a geração de bolhas⁷². A geração de *splashes* foi mais intensa nos ensaios que utilizaram pelotas convencionais sinterizadas PC1 e moderada nas convencionais aglomeradas a frio (PC2 e PC3). Quando se utilizou pelotas auto-redutoras, somente aquelas que continham hematita pura em sua composição geraram *splashes*. Os *splashes* localizaram-se em duas regiões distintas, independente do tipo de pelota ensaiada que os geraram:

- 1) Na parede do cadinho de trabalho (figura 11, item 8 – página 41) até a sua borda, a partir da superfície do banho metálico;
- 2) No duto central (figura 11, itens 12 e 13c – página 41) que conduzia as pelotas. Este duto também funcionou nos experimentos como escoadouro dos gases gerados durante a redução no interior do forno.

A análise dos *splashes* que se segue foi feita de material colhido tanto da parede do cadinho de trabalho, quanto do duto central, após os ensaios com pelotas auto-redutoras do tipo PAR2. A figura 74 mostra as características morfológicas, obtidas em análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), desses *splashes* situados na parede do cadinho de trabalho.

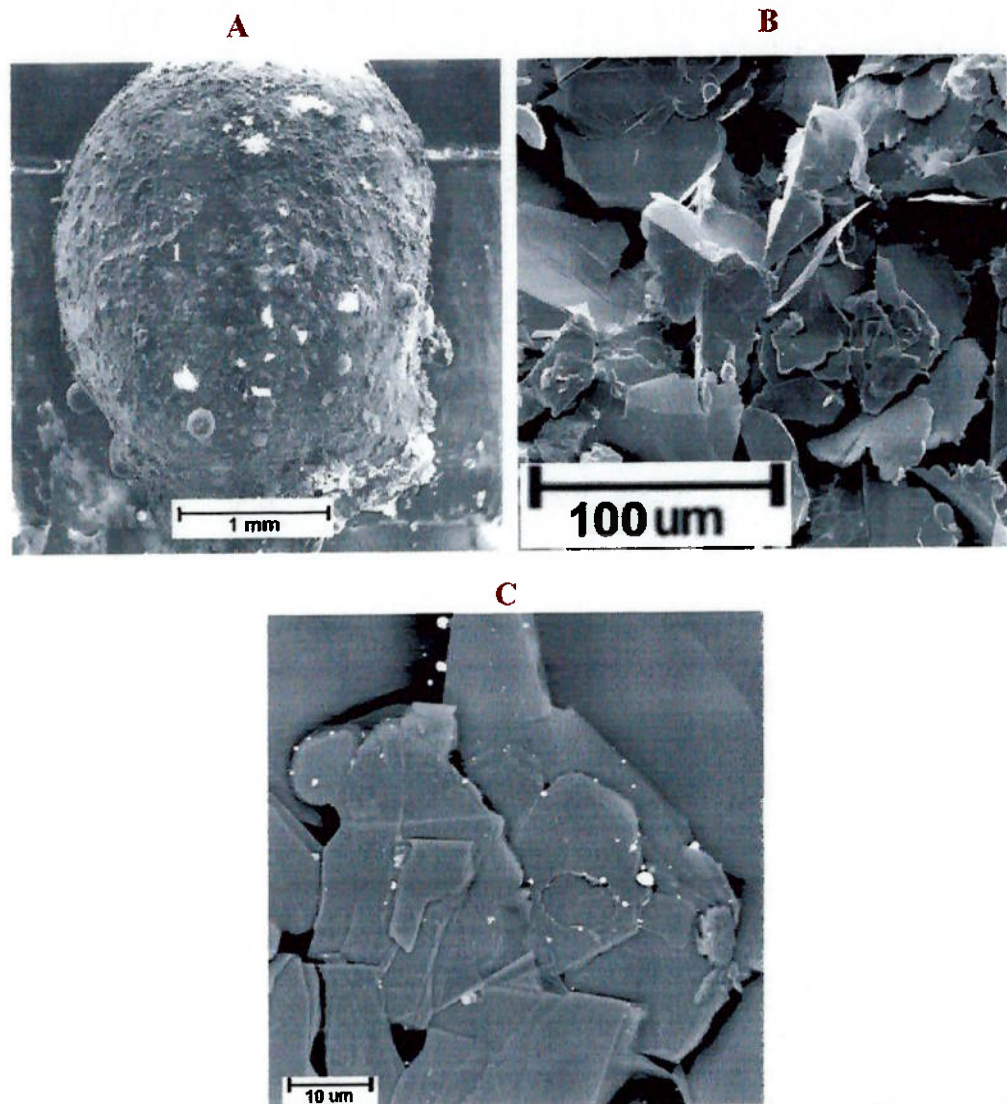


Figura 74: Características morfológicas dos *splashes* situado na parede do cadinho de trabalho. (A) Vista frontal, MEV com elétrons secundários; (B) Vista da parte posterior, MEV com elétrons secundários e (C) Vista da parte posterior, MEV com elétrons retroespalhados.

Através da figura 74A, observa-se que os *splashes* são formados por camadas sobrepostas de material. Este fato levou a concluir que os referidos *splashes* deveriam crescer até um certo tamanho, e de acordo com a temperatura que estivesse

sendo utilizada, se desprenderiam da parede do cadinho, retornando ao banho metálico. A vista da parte posterior deste *splash* (figura 74B) mostrou que os mesmos não foram formados por camadas homogêneas, havendo várias lacunas entre eles. Ao realizar a análise com elétrons retroespalhados nesta parte posterior (figura 74C), observou-se que eles possuíam coloração acinzentada. Esta cor deu a indicação que este material não deveria ser metálico em sua grande parte, uma vez que houve poucos pontos brancos (metálicos). Somente realizou-se análise de difração por raio-X (EDS) na parte frontal do *splash*, no ponto assinalado com o número 1 na figura 74A, para conferir a composição química. A figura 75 mostra os resultados dessa análise.

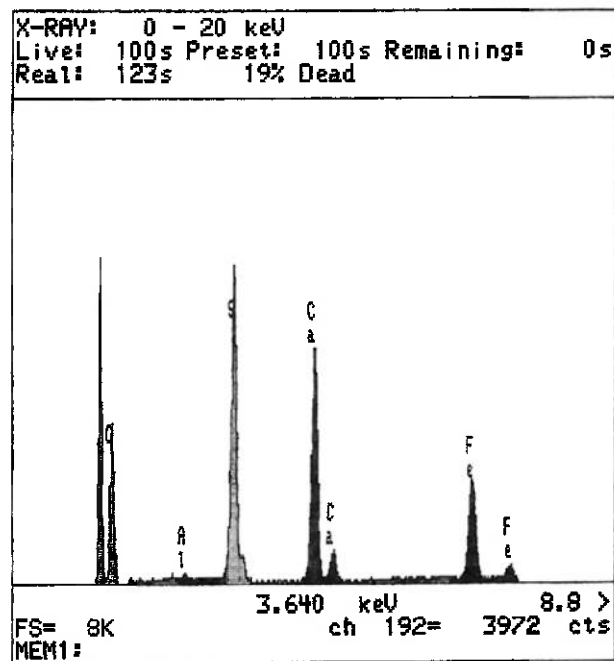


Figura 75: EDS na superfície do *splash* situado na parede do cadinho de trabalho, amostra descrita na figura 74A.

A partir dos resultados descritos na figura 75 observou-se que o *splash* situado sobre a parede do cadinho possuía em grande parte de sua composição os elementos formadores de escória. Devido ao tipo de pelota ensaiada (PAR2), esta escória é composta dos elementos provenientes do cimento utilizado como aglomerante, que não participaram das reações de redução, com exceção para o óxido de ferro. Os *splashes* gerados nos ensaios com pelotas convencionais sinterizadas PC1, nesta região, foram formados somente por camadas de óxido de ferro sobrepostas.

Através da figura 76A, percebeu-se que a superfície do *splash* situado no duto central apresentou-se lisa sem camadas sobrepostas aparentemente. A análise de EDS foi realizada na amostra descrita na figura 76A, na região assinalada com o número 1, mostrada na figura 77 (página 109). Na figura 76B observou-se que este *splash* foi também formado por camadas sobrepostas. No entanto, estas camadas foram dispostas de maneira aparentemente mais compactas, se comparadas com aquelas descritas no *splash* situado na parede do cadinho de trabalho (figura 74B – página 106). Na figura 76C observou-se que esta parte posterior do *splash* foi formada, em sua maioria, por uma grande parte acinzentada, o que caracteriza normalmente, material não metálico, como o descrito na figura 74C.

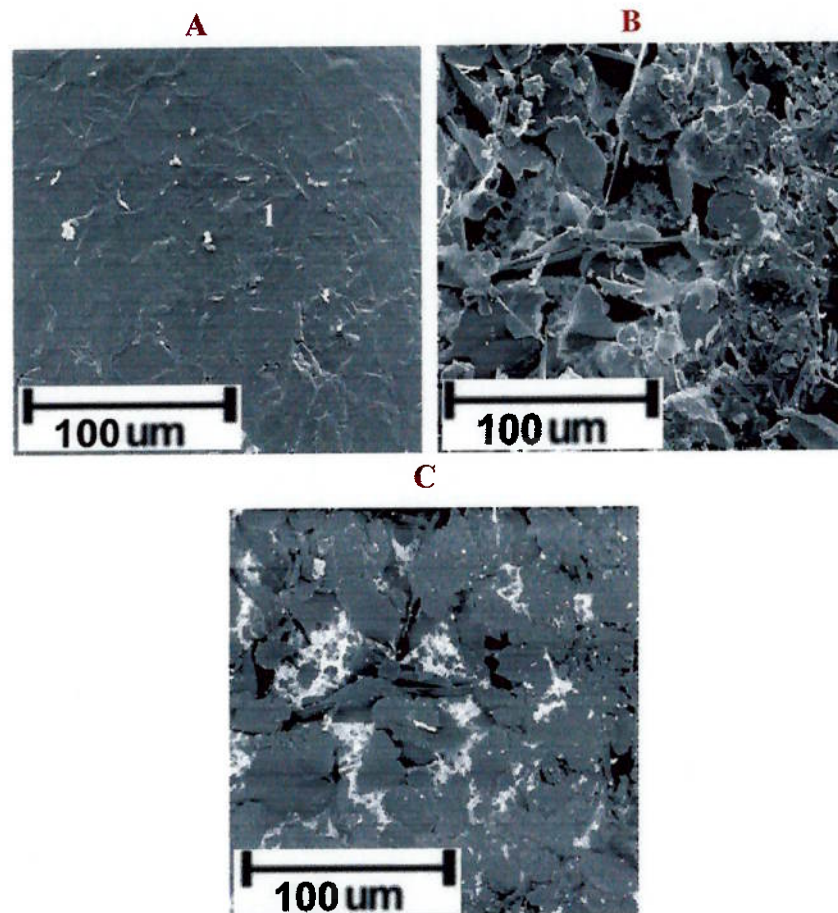


Figura 76: Característica morfológica do *splash* situado no duto central. (A) Vista frontal, MEV com elétrons secundários; (B) Vista posterior, MEV com elétrons secundários e (C) Vista posterior, MEV com elétrons retroespalhados.

O resultado do EDS feito no *splash* situado no duto central (figura 77 – página 109) mostrou que o mesmo não foi composto por elementos formadores de

escória como no caso anterior. Esta característica foi observada quando se ensaiou tanto pelotas convencionais (sinterizadas e aglomeradas a frio), quanto auto-redutoras de hematita pura. O elevado pico de carbono registrado indicou que este elemento pode ter tido uma das origens discutidas a seguir: banho metálico ou pelota. Algumas hipóteses foram levantadas:

- 1) O *splash* originado nesta região, nos ensaios com pelotas auto-redutoras, poderiam ter tido quaisquer das origens pressupostas (banho metálico ou pelota);
- 2) O *splash* formado em ensaio com pelota convencional teria o carbono proveniente do banho metálico;
- 3) Também seria provável que o ferro acusado na análise de EDS tenha sido arrastado mecanicamente, pela evolução gasosa, durante as reações de redução.

A origem do carbono descrita na análise de EDS (figura 77) ainda consiste em um motivo de estudo pois ela poderia estar relacionada tanto com a mistura de gases formados na reação (CO e CO₂) quanto do material próprio duto central (figura 11, itens 12 e 13c – página 41), uma vez que é formado de grafita de elevada pureza.

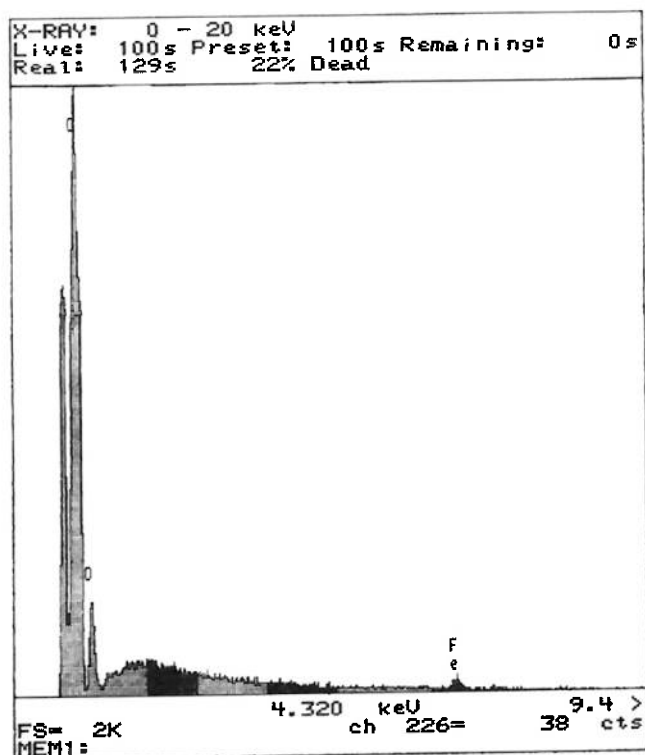


Figura 77: EDS na superfície do *splash* situado no duto central descrito na figura 76A.

Apesar de constatada a formação dos *splashes* na maioria dos ensaios de fusão–redução realizados, não pareceu que estes tenham interferido significativamente, no processo. A tabela 20 faz um resumo sobre as características de composição dos *splashes* analisados, tanto na parede do cadinho, quanto no duto central dos diferentes tipos de pelotas utilizadas. Devido a grande quantidade de redutor (carbono) em relação ao óxido de ferro contido no *splash* situado no duto central, a sua composição foi considerada como se formada somente por este elemento, na tabela 20.

Tabela 20: Materiais constituintes dos *splashes* formados nos ensaios de fusão–redução dos diferentes tipos de pelotas.

| Tipo de pelota | Composição dos <i>Splashes</i> | |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------|
| | Parede do cadinho | Duto central* |
| PC1 | Óxido de ferro | Carbono |
| PC2 | Escória** | Carbono |
| PC3 | Escória** | Carbono |
| PAR1 | Escória** | Carbono |
| PAR2 | Escória** | Carbono |
| PAR4 | Escória** | Carbono |
| PAR6 | Escória** | Carbono |
| PARR1, PARR2, PARR3 e PARR5 | Não formou | Não formou |

* Ver figura 11 itens 12 e 13c;

** Escória: Óxidos (Si, Ca, Al e Fe) além de carbono.

5.2.3.2 – Escórias

Neste item, são apresentadas e discutidas as micrografias das escórias formadas quando pelotas convencionais aglomeradas a frio (PC2 e PC3) e auto–redutoras (PAR1, PAR2, PAR4 e PAR6), foram ensaiadas. Nos citados tipos de pelotas, os constituintes do cimento utilizado como aglomerante foram basicamente os únicos elementos formadores de escória. A análise microestrutural das escórias somente foi desenvolvida com pelotas que continham hematita pura.

O aspecto morfológico da escória removida da superfície do banho metálico, após a realização dos ensaios de fusão–redução com pelotas auto–redutoras PAR6, é mostrado na figura 78 (página 111). A análise nessa amostra revelou que a camada de escória possuía uma massa uniforme, com pouca porosidade e cor escura,

característica de material não metálico. A análise de EDS foi realizada na amostra descrita na figura 78 na região assinalada com o número 1, descrito na figura 79.

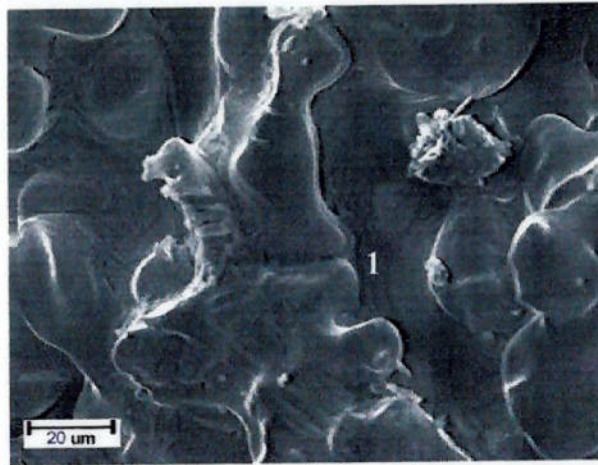


Figura 78: Característica morfológica da camada de escória formada após o ensaio com pelotas auto-redutoras PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante), MEV com elétrons retroespalhados.

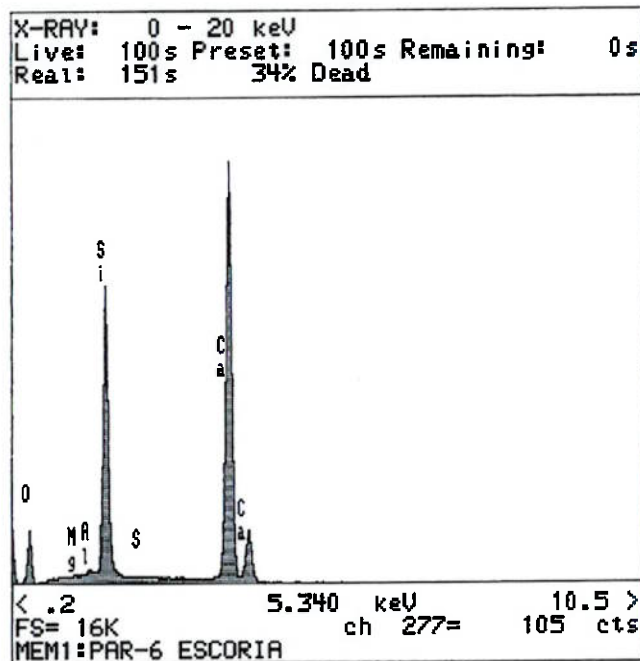


Figura 79: EDS realizado no ponto 1 da amostra de escória descrita na figura 78.

A partir da análise de EDS realizada na amostra de escória, descrita na figura 78, percebeu-se que ela foi constituída basicamente por elementos provenientes do cimento utilizado como aglomerante, que não participaram das reações de redução das pelotas. Notou-se a ausência de ferro nesta escória, indicando que a reação de redução foi completa. A verificação da composição química das escórias formadas nos

outros ensaios de fusão–redução sejam pelotas convencionais (PC2 e PC3), sejam auto–redutoras de hematita pura, tiveram análises de EDS semelhantes a descrita na figura 79.

5.2.3.3 – Produtos de reação

A análise dos produtos de reação foi feita em cada um dos três grupos de pelotas utilizadas neste trabalho (convencionais, auto–redutoras de hematita pura e auto–redutoras de resíduos siderúrgicos), como descrito no início deste item (5.2.3). Todos os produtos de reação, descritos nesta análise, foram obtidos através de ensaios interrompidos realizados na temperatura de 1623K. Em todos os casos analisados, estes produtos de reação, consistiram de pelotas reagidas ainda não incorporada ao banho metálico. A finalidade da realização dessa análise foi discutir se houve algum paralelo na incorporação desses produtos, independente do tipo de pelota que os originaram. E, também, se houve alguma similaridade em sua estrutura com aquela descrita para os produtos originados de pelotas auto–redutoras submetidas aos ensaios de auto–redução (ensaios termogravimétricos).

A característica da estrutura dos produtos originados após os ensaios com pelotas convencionais PC1 e PC2, são mostradas nas figuras 80 e 81 (página 113), respectivamente. Nestas duas figuras percebeu–se que os veios de grafitas estão distribuídos homogeneamente por todo o corpo da amostra formando uma matriz perlítica.

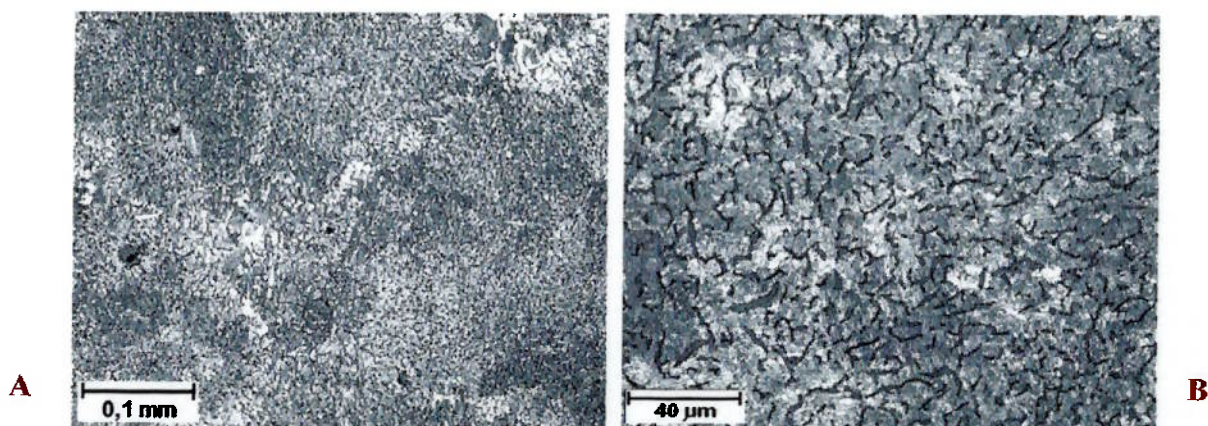


Figura 80: Microscopia ótica, ataque químico de Nital 2%. Microestrutura de um produto de reação após o ensaios de fusão–redução com pelota PC1 (hematita pura e sinterizada). Escalas: (A) 0,1mm e (B) 40 µm.

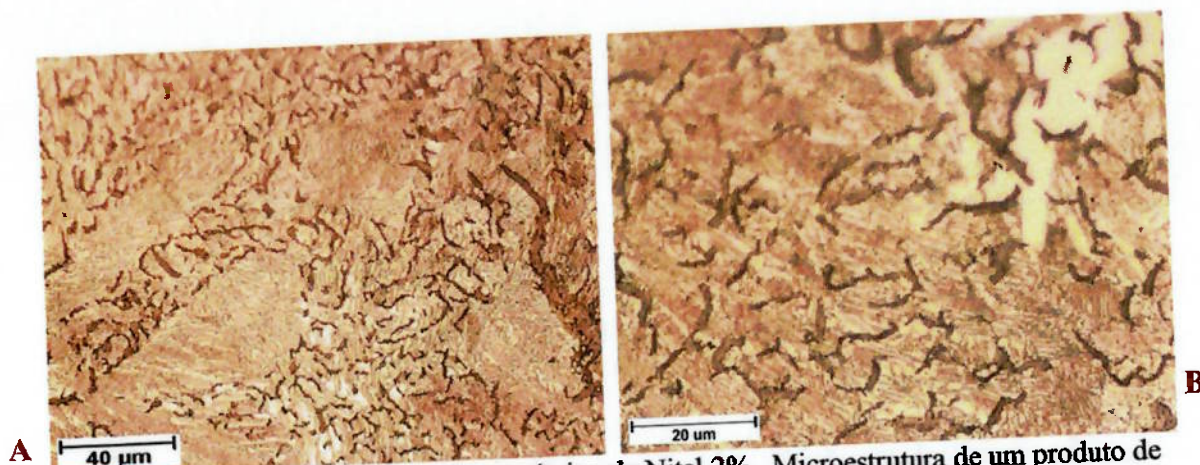


Figura 81: Microscopia ótica, ataque químico de Nital 2%. Microestrutura de um produto de reação após o ensaios de fusão-redução com pelota PC2 (hematita pura e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), Escalas: (A) 40 μm e (B) 20 μm .

A estrutura apresentada nas figuras 80 e 81 para os produtos de reação são características de ferro fundido cinzento hipoeutético^{66,67}. Os produtos de reação, oriundos dos ensaios com pelotas convencionais PC3 também tiveram estrutura análogas às apresentadas nas figuras 80 e 81. Uma vez que este material possui a característica de um ferro fundido hipoeutético, sua temperatura de fusão em alguns casos, era maior do que aquela em que se realizava os experimentos. O banho metálico tem composição eutética como descrito no capítulo 4. Estes resultados levantaram a hipótese de que a incorporação desse material ao banho metálico, nos ensaios realizados nas temperaturas mais baixas, ocorreria com um aporte do carbono contido do banho para a região de interface. Partindo dessa premissa, essa incorporação, ocorreria com um aumento da concentração de carbono na região de interface e difundir-se-ia para o produto formado, diminuindo assim, sua temperatura líquidus e promovendo a sua agregação ao banho metálico.

Os produtos de reação formados após o período de reação de pelotas auto-redutoras de hematita pura em banho metálico, pouco diferiram daqueles quando se ensaiaram pelotas convencionais. Aqueles produtos formados depois dos ensaios com pelotas convencionais consistiram em um material único e compacto. Os produtos formados após os ensaios com pelotas auto-redutoras consistiram de pequenas porções de materiais (finamente divididos) sobre a superfície do banho metálico. Esta quantidade de pequenas partículas formadas, com pelotas auto-redutoras, foram associadas, à intensa liberação de gases do interior da pelota, durante o seu processamento. A figura 82 (página 114) mostra a microscopia de um produto de

reação coletado após o ensaio com pelota PAR1 sobre a superfície do banho metálico, antes de sua incorporação. A figura 82A apresenta características comuns com as descritas nas figuras 30B (página 66). A figura 82B assemelhar-se-ia a 31 (página 67). Tanto as figuras 30B quanto a 31 descreveram as características estruturais para os produtos de reação oriundos de ensaios de auto-redução. O ponto em comum para as pelotas auto-redutoras PAR1, submetidas aos dois processos diferentes (auto-redução & fusão-redução) foi que a sua respectiva redução ocorreu através da formação de partículas de ferro, antes de sua incorporação. Através tanto da figura 82, quanto das 30B e 31 observou-se que estas partículas de ferro possuíam a forma esférica.

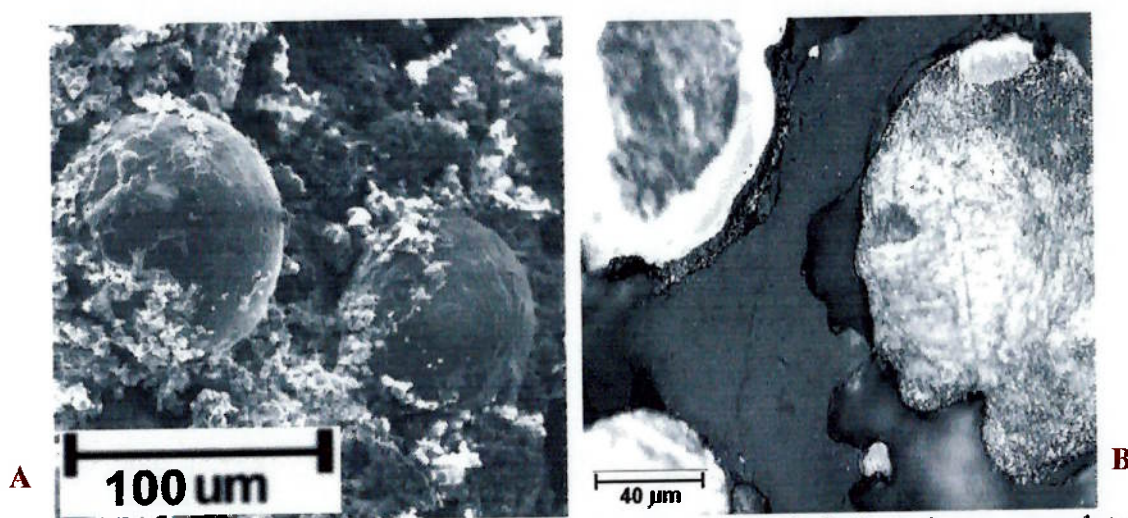


Figura 82: Estrutura do produto de reação formado após ensaios de fusão-redução com pelotas auto-redutoras PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante). (A) MEV, elétrons secundários; (B) Microscopia ótica.

A mesma hipótese levantada para o processo de incorporação ao banho metálico para os produtos de reação, oriundos de pelotas convencionais, estendeu-se para as de pelotas auto-redutoras. A incorporação neste caso ocorreria mais rápido, devido ao fato de o ferro estar na forma de inúmeras partículas de ferro, ou seja, haveria mais área de contato entre estas partículas e o banho metálico. Na figura 82B, através da microscopia ótica, observou-se que estas partículas eram constituídas de uma perlita grosseira (análise realizada utilizando as referências 66 e 67 como base teórica). Na mesma figura 82B observou-se também que uma dessas partículas possui o núcleo aparentemente não reagido, circundado por uma camada de ferro metálico, descrevendo que a redução ocorreria das camadas mais externas, em direção ao núcleo dessas partículas.

Ao analisar um produto de reação após o ensaio com pelotas auto-redutoras PAR4, pôde-se averiguar os estágios pelos quais passaram as pelotas durante o processo de fusão-redução, como é mostrado nas figuras 83 a 86 (página 115 a 117). A figura 83A mostra o aspecto do produto de reação, após o ensaio com uma pelota do tipo PAR4. Quando se realizou a análise com elétrons retroespalhados, figura 83B, observou-se três tonalidades de a cor cinza; cada coloração foi relacionada a um estágio, durante a redução. Na figura 83B, nas regiões assinaladas com os números de 1, 2 e 3 realizou-se análise de EDS para averiguação da composição química local e posteriormente, para associa-la a uma etapa da redução.

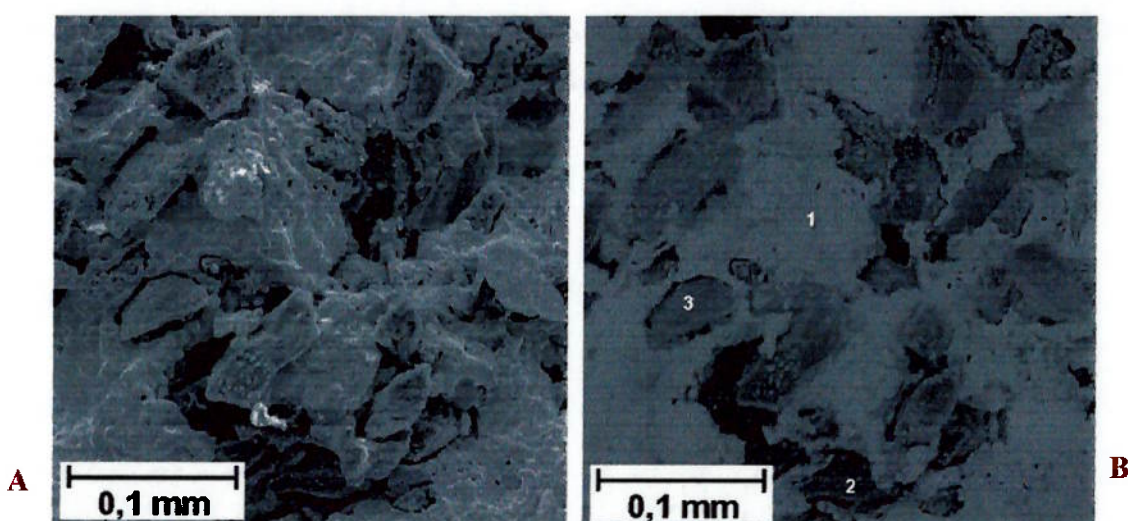


Figura 83: Características estruturais de um produto de reação oriundo de pelota auto-redutora PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante), no processo de fusão-redução. MEV: (A) Elétrons secundários; (B) elétrons retroespalhados.

A figura 84 mostra o resultado do EDS realizado no ponto 1 da amostra descrita na figura 83B, e revela que a região mais clara é constituída de ferro reduzido. Outros elementos são provenientes do cimento e de impurezas do próprio redutor. No caso deste tipo de produto não se observou a formação de partículas de ferro de forma esférica, como ocorrera no caso anterior. A análise de EDS descrita na figura 84 está em consonância com as descritas para os casos em que se analisou partículas de ferro em ensaios termogravimétricos, como os apresentados nas figuras: 31 (página 67) para um produto de reação oriundo de pelota auto-redutora PAR1; 33A (página 68) para um produto de reação, proveniente de pelota auto-redutora PAR6 e 36B (página 71) para um produto de reação originário de pelota auto-redutora PAR3.

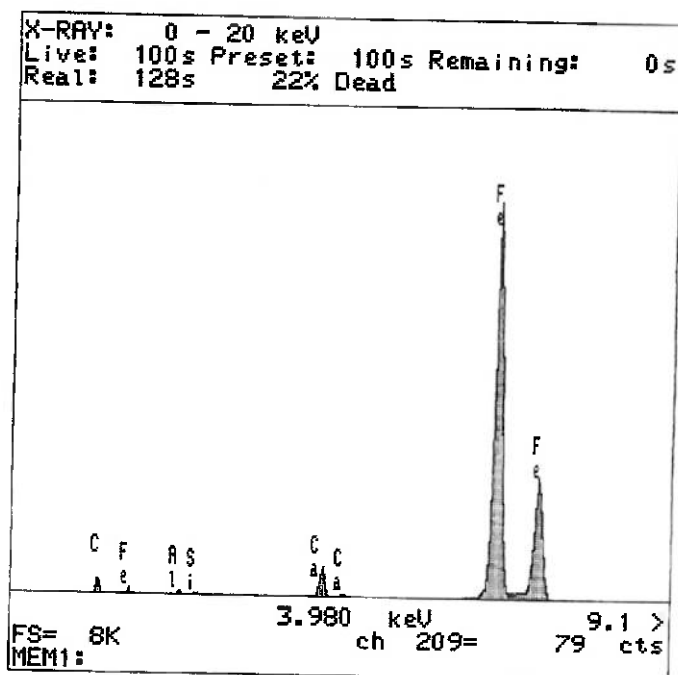


Figura 84: EDS realizado no ponto 1 da amostra do produto de reação descrito na figura 83B.

Na região do ponto 2, na amostra do produto de reação, que corresponde à parte mais escura, observou-se através da figura 85 (página 117) que ela era formada, basicamente pela escória gerada no processo. Nesta figura percebeu-se também a presença de algum ferro. Entretanto, como este tipo de análise é pontual, poderia se tratar também de algum óxido de ferro ainda não reagido, uma vez que se detectou uma forte presença de oxigênio. O resultado da análise de EDS neste ponto 2, assemelhou-se àquele mostrado na figura 35B (página 70) para o mesmo tipo de análise da escória contida nos produtos de reação com pelotas PAR6 em ensaios termogravimétricos.

A análise do EDS realizado no ponto 3 (figura 86 – página 117) da amostra descrita na figura 83B, indicou que esta região corresponderia a um estágio intermediário entre as análises feitas para os pontos 1 e 2, respectivamente. Esta região seria formada por uma mistura entre o óxido de ferro, redutor e o aglomerante e, talvez, do banho metálico. Esta região 3 corresponderia àquela na qual está ocorrendo a redução propriamente dita. Nesta figura observou-se um elevado pico tanto do ferro metálico quanto do carbono, e também não podem ser desconsiderados os picos dos elementos tidos como impurezas, além daquele que representa a existência do próprio oxigênio.

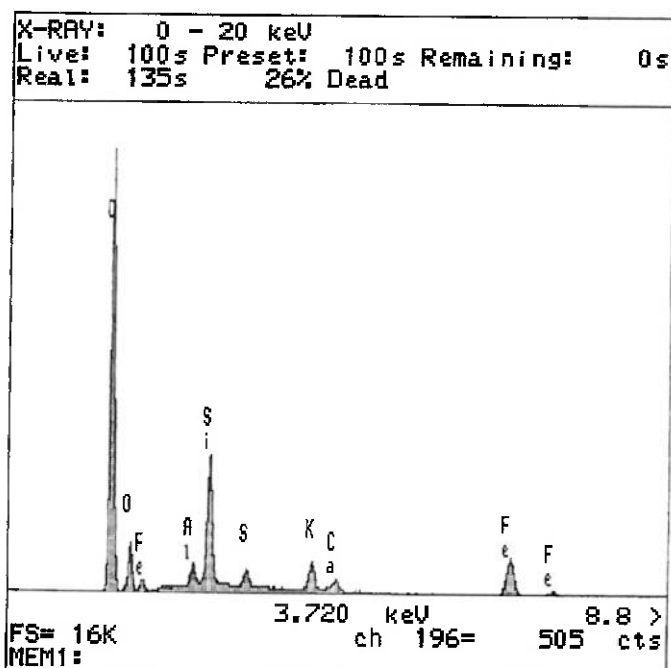


Figura 85: EDS realizado no ponto 2 da amostra do produto de reação descrito na figura 83B.

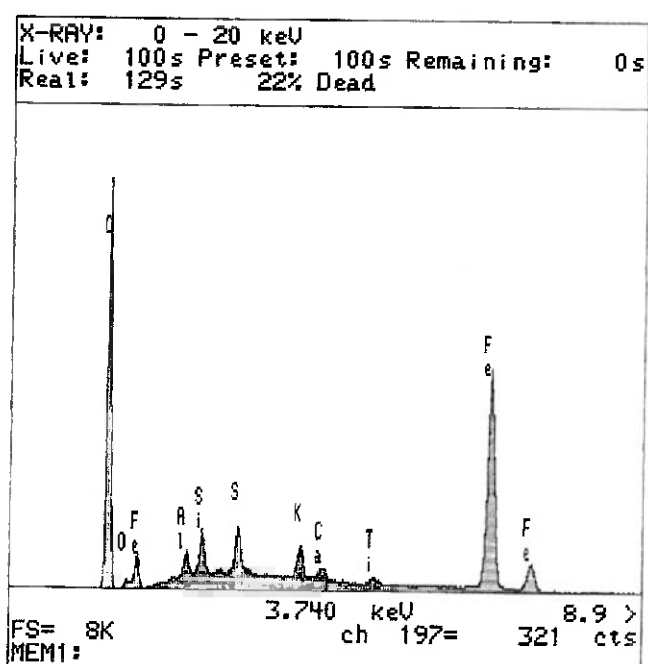


Figura 86: EDS realizado no ponto 3 da amostra do produto de reação descrito na figura 83B.

A figura 87 descreve a característica morfológica de um produto de reação oriundo de pelota auto-redutora do tipo PAR4, submetida a análise de microscopia ótica, com e sem ataque de reagente químico. Nesta figura constatou-se que o produto de reação, teve estrutura idêntica aos produtos de reação oriundos de

ensaios de fusão-redução com pelotas convencionais (sinterizadas e aglomeradas a frio). A estrutura foi a de um ferro fundido hipoeutético, tal qual aquele descrito anteriormente, nas figuras 80 e 81 (páginas 112 e 113), respectivamente.

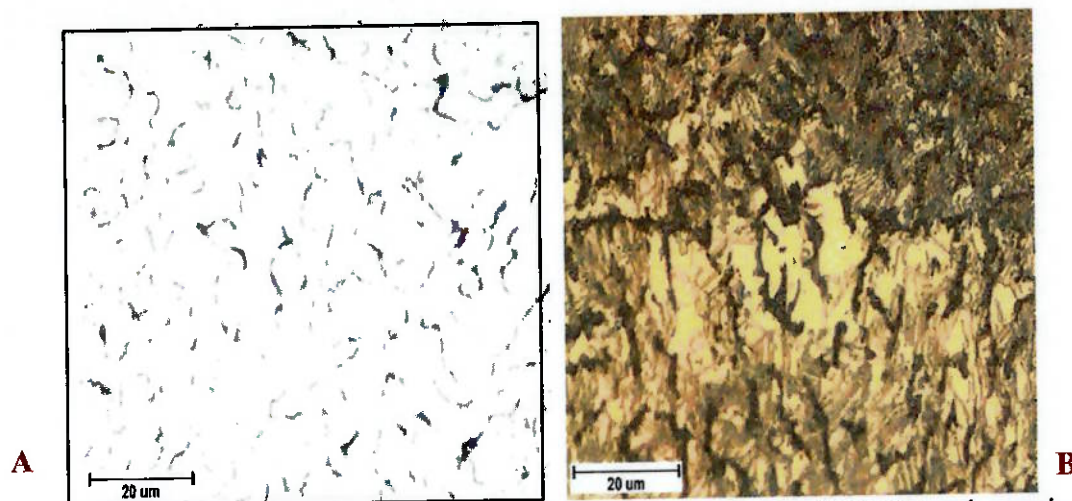


Figura 87: Microscopia ótica. Distribuição das grafitas no produto de reação após ensaio de fusão-redução com pelotas auto-reduzoras PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). (A) Sem ataque químico e (B) Com ataque químico, Nital 2%.

Os produtos de reação formados de pelotas auto-reduzoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro não apresentaram características morfológicas semelhantes àquelas descritas para os outros tipos de pelotas submetidas aos ensaios de fusão-redução. As características microestruturais desses produtos assemelharam-se àquelas obtidas em ensaios de auto-redução com os mesmos tipos de pelotas como pode ser observado na figura 88 (página 118) para uma pelota auto-reduzoras de resíduo do tipo PARR2. É importante ressaltar que o ensaio relatado, nessa figura, foi do tipo interrompido. O ensaio que originou este produto de reação ocorreu a uma temperatura de 1623K. O forno de indução foi desligado quando os rotâmetros que mediam o fluxo de entrada e saída de gás assinalavam a mesma vazão, e a amostra somente foi retirada da superfície do banho metálico, após o resfriamento total deste equipamento.

Na figura 88A observou-se duas regiões distintas: à esquerda, um material misto e à direita, aparentemente, somente ferro reduzido. Provavelmente, a grande região clara em que ocorreu a redução estaria em contato direto com o banho metálico, ou o redutor contido já reduzira todo os óxidos de ferro ali existentes (região mais externa da pelota). A figura 88B é uma ampliação da região à esquerda da amostra

na figura 88A; nela observou-se a mesma estrutura descrita para produtos de reação oriundos de pelotas PARR1 em ensaios termogravimétricos de auto-redução carbotérmica (figura 40 – página 75). Este material retido no interior das camadas de ferro reduzido poderia se tratar, tanto de um óxido de ferro não reduzido, quanto de um outro tipo de óxido existente nos resíduos siderúrgicos que não participaram das reações de redução. Há uma grande possibilidade de que o mecanismo de redução das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos possa ocorrer similarmente, tanto no processo de auto-redução, quanto no de fusão-redução, como pode ser conferido nas estruturas dos produtos de reação desses dois processos, figuras 40 (página 75) e 88B, respectivamente. A redução, assim, estaria ocorrendo das camadas mais externas para as mais internas, e isto poderia ser a causa da retenção de óxido de ferro não reagido e/ou de escória, no interior dos produtos de reação.

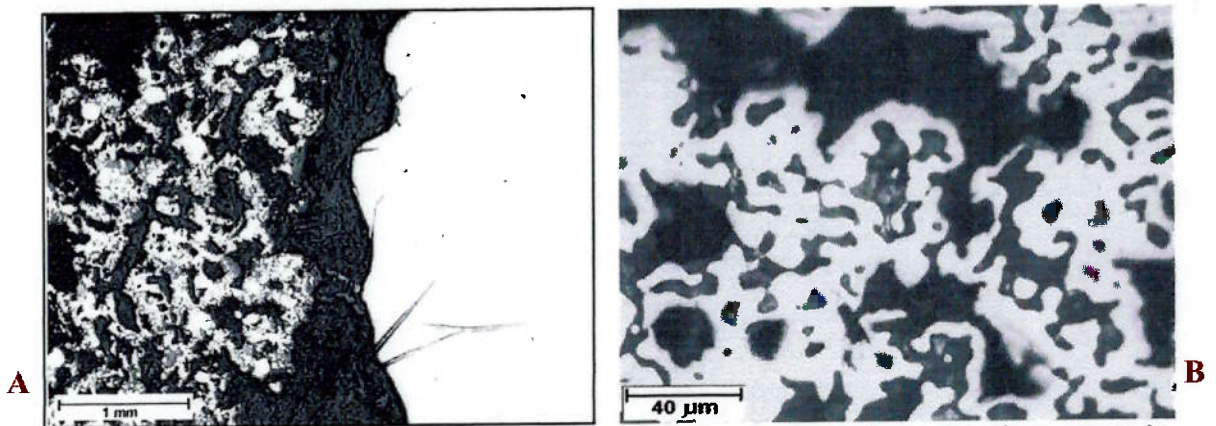


Figura 88: Microscopia ótica, sem ataque químico. Microestrutura do produto de reação após ensaios de fusão-redução com pelotas auto-redutoras PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante). Microscopia ótica, escalas: (A) 1mm; (B) 40 μ m.

A figura 89 (página 120) mostra uma região da figura 88B com o ataque químico. Nesta figura observou-se que a parte metálica não acusou a presença, nem de grafita, tampouco de cementita e perlita. Neste caso, o ferro reduzido contido nesta região necessitaria ser carburado, ou seja, provavelmente, haveria um aporte de carbono do banho metálico para este local e formaria uma liga Fe-C de mais baixa temperatura de fusão, ocorrendo assim, sua incorporação ao banho metálico. A figura 90 (página 120) mostra outra situação para o produto de reação, obtido após o ensaio de fusão-redução para captura deste material, nas mesmas condições já descritas só que, agora,

com pelota auto-redutora de resíduo do tipo PARR3. A região do produto de reação descrita na figura 90 encontrou-se em contato com o banho metálico. Na figura 90 (em ambos os casos A e B) observou-se que o material possuía uma matriz formada por uma perlita grosseira, com veios de grafita distribuídos ao longo de toda a região. Este tipo de estrutura é característica de um ferro fundido cinzento hipoeutético, e observou-se pouca quantidade de cementita existente. Provavelmente, nesta região o óxido de ferro que existia na pelota já havia sido reduzido e ocorreu a difusão do carbono do banho metálico para iniciar o processo de incorporação deste produto de reação.

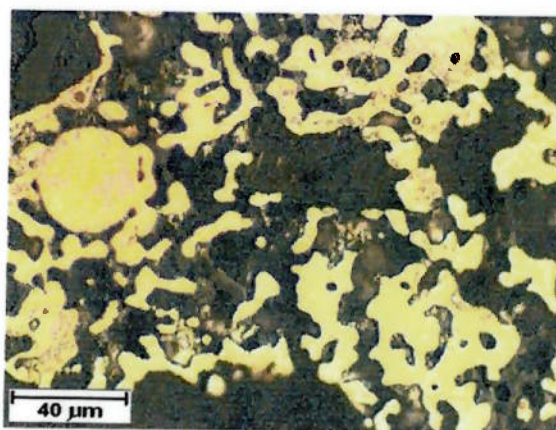


Figura 89: Microscopia ótica, com ataque de Nital 3%, Microestrutura de um produto de reação obtido após o ensaio de fusão-redução com pelotas auto-redutoras do tipo PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante).

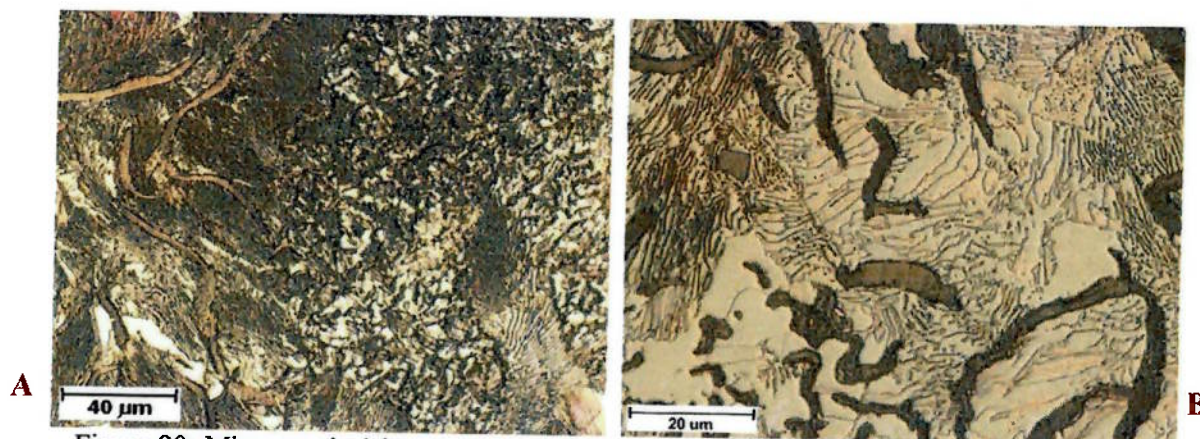


Figura 90: Microscopia ótica com ataque de Nital 3%. Microestrutura de um do produto de reação obtido após o ensaio de fusão-redução com pelotas auto-redutoras do tipo PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante). Escalas: (A) 40 µm; (B) 20 µm.

O exposto nas figuras 89 e 90 para a estrutura dos produtos de reação, somente reforça a hipótese já levantada para a sua incorporação no banho metálico. Os

produtos de reação ao serem formados eram compostos de ferro reduzido, e com isto, possuíam temperatura de fusão superior à do banho metálico, necessitando carburar-se, com a conseqüente diminuição de sua temperatura líquida. Por fim, na figura 91, observou-se que a camada do produto de reação em contato com o banho metálico apresentou uma concentração maior de ferro reduzido. A partir da camada mais externa do produto de reação para o seu interior, relatado na figura 91, percebeu-se que a quantidade de ferro reduzido diminuía gradativamente.

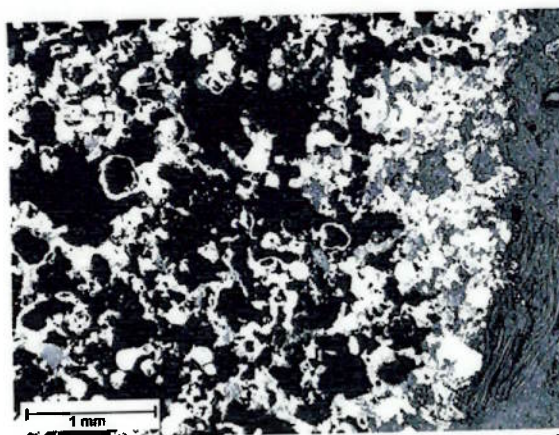


Figura 91: Microscopia ótica, sem ataque químico. Microestrutura de um produto de reação formado após ensaios de fusão-redução com pelotas auto-redutoras PARR5 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor, 6,5% em peso de cimento como aglomerante).

5.2.4 – Modelagem do processo de fusão-redução

Este item foi desenvolvido tendo, principalmente por base os resultados apresentados na análise de microscopia, realizados nos produtos de reação e observações realizadas durante o processo de fusão-redução, tanto para pelotas convencionais quanto auto-redutoras. A descrição dos fenômenos que ocorreram com todas as pelotas durante o seu respectivo processamento podem assim, ser sumarizados:

- 1) A pelota, ao entrar em contato com o banho metálico demorava alguns segundos para começar a reagir – este tempo foi menor à medida que se aumentava a temperatura dos experimentos;
- 2) O período de reação compreendeu em dois estágios:
 - 2.1) Grande evolução gasosa que caracterizou o período de intensa reação;
 - 2.2) Evolução gasosa contínua e pequena significando que a reação tendia para o seu final;

- 3) Período de incorporação do produto de reação formado no banho metálico (não houve evolução gasosa proveniente das reações de redução). Fenômeno fortemente dependente da temperatura; somente ocorreu a sua formação em ensaios realizados nas temperaturas mais baixas ($\leq 1623\text{K}$).

Estas três etapas acima relacionadas ocorreram com pelotas convencionais e auto-redutoras; e estiveram subordinadas à temperatura em que ocorreram os respectivos ensaios. A seguir foi feita uma análise pormenorizada dessas três etapas que relacionaram os fenômenos ocorridos com as pelotas, durante os seus respectivos processamentos.

1ª) Etapa: Transferência de calor do banho metálico para a pelota

Nesta etapa não ocorreram as reações de redução nas pelotas. Ela é caracterizada pelo tempo que a pelota demorava para começar a reagir, a partir do momento em que entrava em contato com o banho metálico. Este tempo, dependeu exclusivamente da temperatura em que ocorreu o ensaio. Ele foi menor à medida que os ensaios transcorriam, em temperaturas mais elevadas. O aquecimento ocorreu a partir da interface entre a pelota e o banho metálico, independente do tipo de pelota ensaiada.

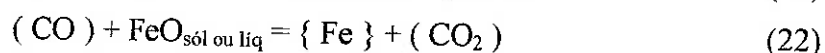
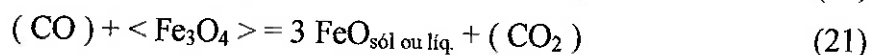
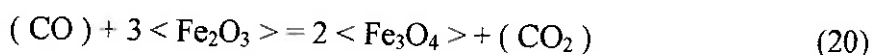
2ª) Etapa: Reações de redução das pelotas

Nesta etapa ocorreram as reduções das pelotas propriamente ditas. O período de redução foi caracterizado pela evolução gasosa, oriunda das reações de redução que foi intensa no início, e diminuía conforme tendia ao seu final, como mostrado nas figuras de 49 a 63 (páginas 89 a 93) para diversos tipos de pelotas.

A fonte de fornecimento de redutor necessário para reduzir as pelotas convencionais (sinterizadas e aglomeradas a frio) foi o banho metálico. No caso das

atuando no processo de fusão-redução das pelotas ensaiadas. O primeiro mecanismo seria representado pelas equações de 20 a 23 e o segundo pelas equações 24 e 25; respectivamente.

Primeiramente, analisando o caso do processo ocorrendo com pelotas convencionais.



O modelo cinético descrito nas reações de 20 a 23 ocorreria na região da interface, entre a pelota e o banho metálico. Neste modelo os óxidos de ferro reagiriam com o gás redutor CO, proveniente da reação de gaseificação do carbono do banho metálico. As reações 20 e 21 possivelmente, não devem constituir a etapa controladora, pois as velocidades de redução destes dois óxidos de ferro são rápidas. A reação 22 (redução da wustita) pode constituir a etapa controladora, sendo que a existência da wustita sólida ou líquida depende, exclusivamente, da temperatura em que ocorre o ensaio como observado nas figuras 64 e 65 (páginas 94 e 95). Nos ensaios ocorrendo em temperaturas inferiores a 1711K, o passo controlador pode ser a reação 22 (quando a redução mais lenta foi associada à presença da wustita sólida).

A reação 23 também pode constituir a etapa controladora do processo, para as pelotas convencionais. Apesar desta reação ser endotérmica, como apresentado no anexo I, os ensaios com pelotas convencionais realizados acima de 1711K demonstraram que a velocidade de redução fortemente dependente da temperatura (ver figura 70 – página 100). Nas temperaturas elevadas assim, esta reação não consistiria na etapa controladora. Contudo, abaixo desta citada temperatura, há a possibilidade da reação 23 também constituir na etapa controladora para as pelotas convencionais por este modelo, ou então, um controle misto formado pelas reações 22 e 23.

Um outro modelo cinético que pode descrever o processo das pelotas convencionais é representado pelas reações 24 e 25. A reação dos outros óxidos de ferro é rápida e não constituiriam a etapa controladora. Neste caso, tanto a

decomposição da wustita líquida, quanto a reação de formação do gás redutor CO poderiam consistir na etapa controladora. A partir dos resultados observados neste trabalho, a reação 24 não deve consistir na etapa controladora, pois nas temperaturas mais elevadas, a redução das pelotas convencionais é rápida. Entretanto, nas temperaturas mais baixas, a reação 24 pode consistir no passo controlador. A reação 25 pode consistir na etapa controladora nas temperaturas mais baixas, por este mecanismo. Assim, nas temperaturas mais baixas ($\leq 1711\text{K}$), pode haver um controle misto entre estas duas reações (24 e 25) no processo de fusão-redução. Nas temperaturas mais elevadas, provavelmente, nenhuma dessas duas reações controlariam o processo de fusão-redução pelo mesmo motivo exposto para o modelo anterior.



Agora, ao analisar os dois modelos cinéticos (descritos pelas reações 20–23 e 24–25) para o processo de redução de pelotas auto-redutoras, chegou-se a seguinte conclusão: independente do tipo de pelota auto-redutora de hematita pura e da temperatura em que ocorreram os experimentos, estas tiveram tempos de processamento (ver tabelas anexo II) e velocidades de redução (ver figuras 71 e 72 – páginas 102 e 103) próximos. Desta forma, dá a indicação de que o transporte de calor consiste na etapa controladora da redução destas pelotas. Assim, nenhuma das reações descritas anteriormente, (20 a 25), consistiriam no passo controlador para a redução das pelotas auto-redutoras. O passo controlador do processo de fusão-redução das pelotas auto-redutoras de hematita pura assim, seria análogo ao observado para estas mesmas pelotas, quando submetidas à auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos). Outros dados que reforçam esta teoria, foram as semelhanças de estrutura observadas nos produtos de reação nos dois processos (ver figuras 30B, 31 e 82A – páginas 66, 67 e 114, respectivamente). O levantamento da energia de ativação aparente para estas pelotas, no próximo item, tende a consolidar esta análise.

No caso das pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro não é feita nenhuma análise cinética, por se acreditar (até o presente momento), que uma pequena variação na proporção em que foram misturados, ou se

mudasse algum deles os resultados deixariam de ser representativos, como já exposto em capítulos anteriores.

3ª) Etapa: Incorporação do produto de reação

A modelagem do processo de incorporação do produto de reação, neste trabalho, baseia-se no princípio de dissolução da sucata no banho metálico. Desta forma, a incorporação do produto de reação, após o período de reação das pelotas envolveria um complexo mecanismo de transporte de massa e calor. Como no caso do carbono do banho metálico para a interface e daí, para o interior desse produto, semelhantemente ao que acontece na fusão da sucata no processo de fabricação do aço⁷³.

Este estágio caracteriza-se por não se constatar evolução gasosa, ou seja, ocorreu após o término das reações de redução. Este produto sólido formado tem as mesmas características microscópicas independente do tipo de pelota que o originou (ver figuras 80, 81 e 87 – páginas 112, 113 e 118, respectivamente) submetida ao ensaio de fusão–redução. Após absorver o carbono do banho metálico, este produto seria incorporado a ele, havendo tempo suficiente para isto. Nas pelotas convencionais este produto consiste de uma massa uniforme, ao passo que aqueles oriundos de pelotas auto–reductoras apresentam-se de modo fragmentado. Esta fragmentação dos produtos de reação oriundo de pelotas auto–reductoras está ligada à intensa geração de produto gasoso no interior da pelota em reação, o que possivelmente, não ocorre com as pelotas convencionais. Outra vantagem desta fragmentação, é que ela ocasiona uma maior área de contato do produto de reação com o banho metálico, favorecendo o processo de sua incorporação. Por outro lado, esta maior facilidade para a incorporação dos produtos de reação sólidos, oriundos de pelotas auto–reductoras somente ocorreu nos ensaios realizados nas mais baixas temperaturas ($\leq 1711\text{K}$), se comparados aos que tiveram origem de pelotas convencionais. Esta vantagem se desfaz, pois nos ensaios acima de 1711K não observa-se este fenômeno e as pelotas convencionais têm velocidades de redução superiores (caso das sinterizadas) ou iguais (aglomeradas a frio), se comparadas com as pelotas auto–reductoras (figuras 70 e 72 – páginas 100 e 103, respectivamente).

mudasse algum deles os resultados deixariam de ser representativos, como já exposto em capítulos anteriores.

3ª) Etapa: Incorporação do produto de reação

A modelagem do processo de incorporação do produto de reação, neste trabalho, baseia-se no princípio de dissolução da sucata no banho metálico. Desta forma, a incorporação do produto de reação, após o período de reação das pelotas envolveria um complexo mecanismo de transporte de massa e calor. Como no caso do carbono do banho metálico para a interface e daí, para o interior desse produto, semelhantemente ao que acontece na fusão da sucata no processo de fabricação do aço⁷².

Este estágio caracteriza-se por não se constatar evolução gasosa, ou seja, ocorreu após o término das reações de redução. Este produto sólido formado tem as mesmas características microscópicas independente do tipo de pelota que o originou (ver figuras 80, 81 e 87 – páginas 112, 113 e 118, respectivamente) submetida ao ensaio de fusão-redução. Após absorver o carbono do banho metálico, este produto seria incorporado a ele, havendo tempo suficiente para isto. Nas pelotas convencionais este produto consiste de uma massa uniforme, ao passo que aqueles oriundos de pelotas auto-redutoras apresentam-se de modo fragmentado. Esta fragmentação dos produtos de reação oriundo de pelotas auto-redutoras está ligada à intensa geração de produto gasoso no interior da pelota em reação, o que possivelmente, não ocorre com as pelotas convencionais. Outra vantagem desta fragmentação, é que ela ocasiona uma maior área de contato do produto de reação com o banho metálico, favorecendo o processo de sua incorporação. Por outro lado, esta maior facilidade para a incorporação dos produtos de reação sólidos, oriundos de pelotas auto-redutoras somente ocorreu nos ensaios realizados nas mais baixas temperaturas ($\leq 1711\text{K}$), se comparados aos que tiveram origem de pelotas convencionais. Esta vantagem se desfaz, pois nos ensaios acima de 1711K não observa-se este fenômeno e as pelotas convencionais têm velocidades de redução superiores (caso das sinterizadas) ou iguais (aglomeradas a frio), se comparadas com as pelotas auto-redutoras (figuras 70 e 72 – páginas 100 e 103, respectivamente).

5.2.5 – Análise cinética

Dois métodos diferentes foram utilizados para efetuar a análise cinética do processo de fusão–redução de pelotas que continham hematita pura (convencionais e auto–reductoras), como discutido no capítulo 4. Neste item serão mostrados apenas os resultados cinéticos referentes a um tipo de pelota convencional (PC1) e um de pelota auto–reductora (PAR1). As pelotas auto–reductoras de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro não foram submetidas a este tipo de análise, pois os resultados estariam atrelados ao tipo de resíduo e à sua proporção na mistura, como discutido anteriormente.

5.2.5.1 – Método 1: *Cálculo das áreas – evolução gasosa*

O ponto de partida de utilização deste método é a equação 16 (página 51). A utilização de uma equação cinética de primeira ordem na descrição dos resultados experimentais proporcionou a obtenção dos valores das constantes cinéticas para cada temperatura de análise com boas correlações. A constante cinética de velocidade de reação foi obtida pelo ajuste de uma reta a cada uma das curvas descritas (figura 92 – página 127). Na tabela 21 (página 127) são relatados os valores obtidos das constantes de velocidade, assim como as suas respectivas correlações. Através dessa tabela observa–se que conforme diminuía–se a temperatura em que se realizavam os experimentos, os valores das constantes cinéticas também decresciam. As melhores correlações para estas constantes foram obtidas nas mais baixas temperaturas. Outro fato importante que se constatou nos resultados descritos na tabela 21, foi que a proporção do tempo de intensa reação em relação ao tempo total aumentava de acordo com o aumento da temperatura.

Efetuada o cálculo das constantes cinéticas para cada temperatura de ensaio, obteve–se o valor da energia de ativação aparente de 244,80 kJ/mol para o processo de fusão–redução das pelotas convencionais PC1, através da relação $\ln k \times 1/T$ mostrada na figura 93 (página 127). O elevado valor obtido para a energia de ativação aparente deu uma indicação de que o processo de fusão–redução dessas pelotas era fortemente influenciado pela temperatura.

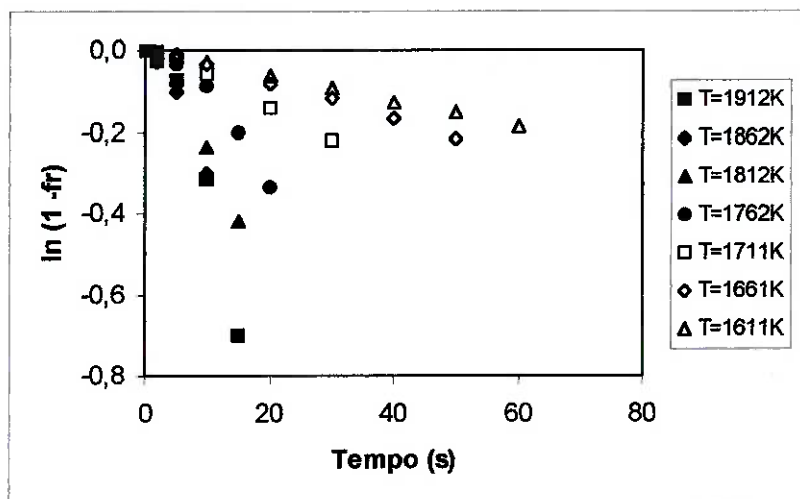


Figura 92: Ajuste da equação cinética de primeira ordem aos resultados experimentais para cada temperatura de análise durante o período de intensa reação das pelotas convencionais PC1 (hematita pura e sinterizadas) no processo de fusão-redução para a obtenção das constantes cinéticas de velocidade de reação.

Tabela 21: Relação entre o tempo total e aquele de intensa reação, além da constante cinética de velocidade (k) para pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada).

| Temperatura (K) | Peso (g) | Tempo total de reação (s) | Tempo de intensa reação (s) e (%) | k (1/s) (cte. cinética) | R ² |
|-----------------|----------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|
| 1912 | 1,60 | 24 | 15 62,5 | 0,0473 | 0,9307 |
| 1862 | 2,09 | 29 | 10 34,5 | 0,0306 | 0,9709 |
| 1812 | 2,46 | 44 | 15 34,1 | 0,0283 | 0,9827 |
| 1762 | 2,22 | 57 | 20 35,1 | 0,0166 | 0,9451 |
| 1711 | 1,38 | 148 | 30 20,3 | 0,0075 | 0,9942 |
| 1661 | 2,70 | 250 | 50 20,0 | 0,0044 | 0,9967 |
| 1611 | 1,87 | 305 | 60 19,7 | 0,0031 | 0,9996 |

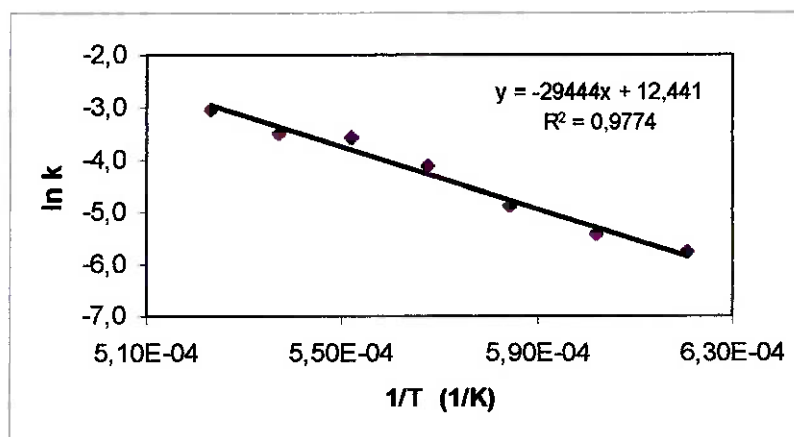


Figura 93: Cálculo da energia de ativação aparente através do emprego da relação $\ln k \times 1/T$, pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada), processo de fusão-redução.

A tabela 22 abaixo apresenta os valores de energia de ativação aparente encontrados para os três tipos de pelotas convencionais (sinterizadas e aglomeradas a frio) e suas respectivas correlações, em cálculos efetuados a partir da evolução gasosa. Através dessa tabela percebeu-se que as pelotas aglomeradas a frio não sofreram uma influência tão acentuada da temperatura quanto às sinterizadas, o que pareceu indicar que a cinética do processo ocorreria com etapas controladoras diferentes.

Tabela 22: Valores de energia de ativação aparente para pelotas convencionais calculados a partir da evolução gasosa.

| Tipo | Faixa de Temperatura (K) | E_A (kJ/mol) | R^2 |
|------|--------------------------|----------------|--------|
| PC1 | 1611–1912 | 244,80 | 0,9774 |
| PC2 | 1611–1912 | 155,01 | 0,9885 |
| PC3 | 1611–1912 | 183,65 | 0,9918 |

A figura 94 mostra o ajuste da equação cinética de primeira ordem para cada temperatura de análise para as pelotas auto-reduzoras, submetidas a fusão-redução, em que obtiveram-se os valores das constantes cinéticas listadas na tabela 23. O tempo de intensa reação situou-se ao redor de 57%, em média, do tempo total de reação, independente da temperatura em que ocorreu o ensaio cinético para as pelotas auto-reduzoras. Nas temperaturas mais baixas obtiveram-se as melhores correlações para constantes cinéticas de velocidade de reação como pode ser constatado na tabela 23 (página 129).

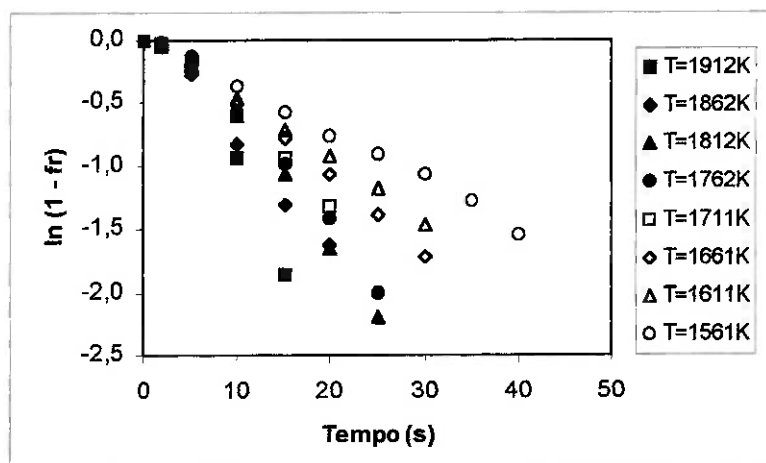


Figura 94: Ajuste da equação cinética de primeira ordem aos resultados experimentais para cada temperatura de análise durante o período de intensa reação das pelotas convencionais PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) no processo de fusão-redução para a obtenção das constantes cinéticas de velocidade de reação.

Tabela 23: Relação entre o tempo total e aquele de intensa reação, além da constante cinética de velocidade (k) para pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante).

| Temperatura (K) | Peso (g) | Tempo total de reação (s) | Tempo de intensa reação (s) e (%) | k (1/s) (cte. cinética) | R ² |
|-----------------|----------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|
| 1912 | 1,64 | 25 | 15 60,0 | 0,1268 | 0,9523 |
| 1862 | 1,31 | 23 | 15 65,2 | 0,0872 | 0,9889 |
| 1812 | 1,74 | 35 | 25 71,4 | 0,0879 | 0,9819 |
| 1762 | 1,23 | 46 | 25 54,3 | 0,0812 | 0,9817 |
| 1711 | 1,25 | 40 | 20 50,0 | 0,0679 | 0,9947 |
| 1661 | 1,39 | 56 | 30 53,6 | 0,0586 | 0,9961 |
| 1611 | 1,39 | 66 | 30 45,5 | 0,0497 | 0,9966 |
| 1561 | 1,23 | 72 | 40 55,5 | 0,0381 | 0,9960 |

A partir dos dados apresentados na tabela 23, obteve-se o valor da energia de ativação aparente para as pelotas auto-redutoras PAR1 através da figura 95 que descreve $\ln k \times 1/T$. O valor da energia de ativação aparente calculado foi de 75,01 kJ/mol. Este resultado indicou que possivelmente os fenômenos de transporte de calor devem estar atuando de modo similar ao que fora descrito nos ensaios termogravimétricos para este tipo de pelota. A tabela 24 (página 130) mostra os valores obtidos para os demais tipos de pelotas auto-redutoras submetidas ao processo de fusão-redução. Todos os outros tipos de pelotas descritos na tabela 24 deram a indicação de que a etapa controladora do processo fora o mesmo daquele relatado para as pelotas auto-redutoras PAR1. Entretanto, os resultados descritos nas tabelas 22 e 24 (páginas 128 e 130) serão confrontados com aqueles a serem descritos através da utilização da outra metodologia para efetuar os cálculos cinéticos (baseados na equação empírica 17 – página 54).

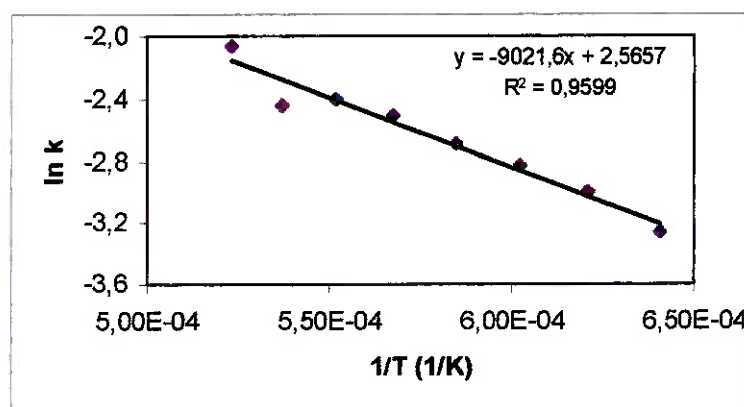


Figura 95: Cálculo da energia de ativação aparente através do emprego da relação $\ln k \times 1/T$, pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), processo de fusão-redução.

Tabela 24: Valores de energia de ativação aparente para pelotas auto-reductoras calculados a partir da evolução gasosa.

| Tipo | Faixa de Temperatura (K) | E_A (kJ/mol) | R^2 |
|------|--------------------------|----------------|--------|
| PAR1 | 1561–1912 | 75,01 | 0,9599 |
| PAR2 | 1611–1912 | 96,37 | 0,9365 |
| PAR4 | 1523–1823 | 102,36 | 0,9879 |
| PAR6 | 1523–1823 | 58,47 | 0,9769 |

5.2.5.2 – Método 2: Baseado na velocidade de reação

A tabela 25 mostra as velocidades de reação média (mol O/s) em cada temperatura de análise para as pelotas convencionais PC1 (hematita pura e sinterizada) e a seguir, apresenta-se a figura $\ln V \times 1/T$ (figura 96) a qual obteve-se o valor da energia de ativação aparente por esta metodologia, de 275,41 kJ/mol.

Tabela 25: Velocidade média de reação para as pelotas convencionais PC1 (hematita pura e sinterizada) nas diferentes temperaturas de análise.

| Temperatura (K) | Velocidade média de reação (mol O/s) |
|-----------------|--------------------------------------|
| 1611 | 9,491E-05 |
| 1661 | 0,0001739 |
| 1711 | 0,0001727 |
| 1762 | 0,0006322 |
| 1812 | 0,0010835 |
| 1862 | 0,0016118 |
| 1912 | 0,0017737 |

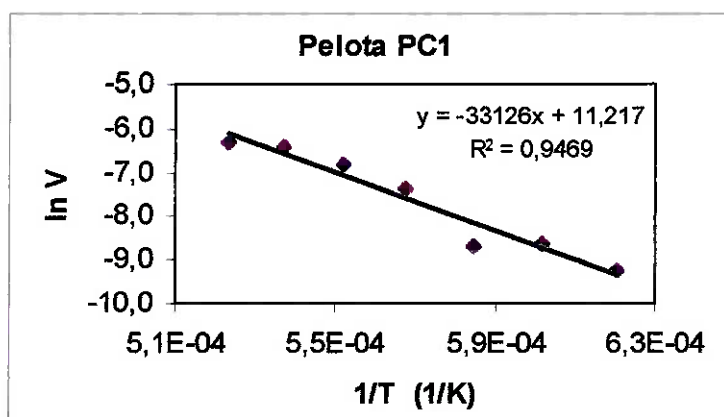


Figura 96: Cálculo da energia de ativação aparente utilizando a relação $\ln V \times 1/T$, pelotas PC1 (hematita pura e sinterizada), processo de fusão-redução.

O valor obtido de energia de ativação aparente empregado nesta metodologia foi igualmente elevado tal qual o apresentado anteriormente. Contudo, este valor possui uma correlação pior do que aquele obtido, através de o método da evolução gasosa. As pelotas convencionais aglomeradas a frio apresentaram valores de energia de ativação aparente também semelhantes àqueles já descritos, também com correlações ruins, como pode ser observado na tabela 26.

Tabela 26: Valores de energia de ativação aparente para pelotas convencionais calculados a partir da velocidade média de reação.

| Tipo | Faixa de Temperatura (K) | E_A (kJ/mol) | R^2 |
|------|--------------------------|----------------|--------|
| PC1 | 1611–1912 | 275,71 | 0,9469 |
| PC2 | 1611–1912 | 193,72 | 0,9700 |
| PC3 | 1611–1912 | 187,02 | 0,9149 |

Todas as pelotas auto-redutoras apresentaram a mesma tendência dos resultados de energia de ativação aparente, isto é, tiveram resultados semelhantes aos da outra metodologia com piores correlações. A tabela 27 mostra os valores obtidos para as velocidades de reação em cada temperatura de análise para as pelotas auto-redutoras PAR1 através da figura 97 (página 132) obteve-se o valor da energia de ativação aparente de 91,29kJ/mol. Na seqüência, a tabela 28 (página 132) mostra os valores encontrados para a energia de ativação aparente para as pelotas auto-redutoras de hematita pura tendo como base a velocidade média de reação das pelotas.

Tabela 27: Velocidade média de reação para as pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) nas diferentes temperaturas de análise.

| Temperatura (K) | Velocidade média de reação (mol O/s) |
|-----------------|--------------------------------------|
| 1611 | 0,0002927 |
| 1661 | 0,0002930 |
| 1711 | 0,0003765 |
| 1762 | 0,0005157 |
| 1812 | 0,0006111 |
| 1862 | 0,0007373 |
| 1912 | 0,0010441 |

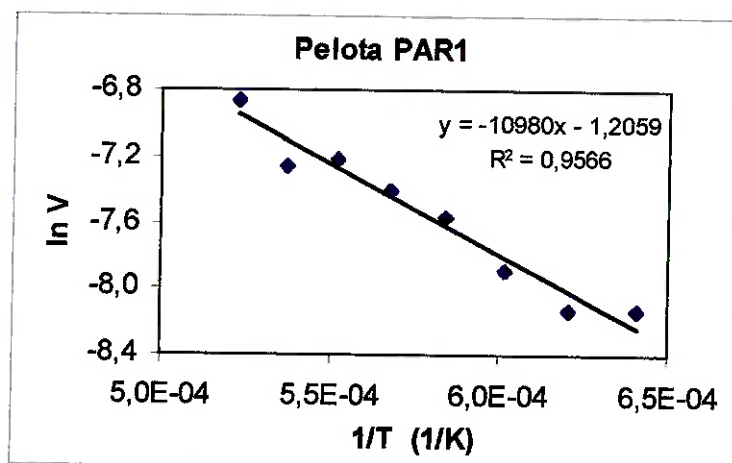


Figura 97: Cálculo da energia de ativação aparente utilizando a relação $\ln V \times 1/T$, pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante), processo de fusão–redução.

Tabela 28: Valores de energia de ativação aparente para pelotas auto–redutoras calculados a partir da velocidade média de reação.

| Tipo | Faixa de Temperatura (K) | E_A (kJ/mol) | R^2 |
|------|--------------------------|----------------|--------|
| PAR1 | 1561–1912 | 91,29 | 0,9566 |
| PAR2 | 1611–1912 | 97,37 | 0,9347 |
| PAR4 | 1523–1823 | 123,99 | 0,9452 |
| PAR6 | 1523–1823 | 60,46 | 0,9879 |

Praticamente em todos os tipos de pelotas submetidas ao tratamento cinético, observou-se que a metodologia baseada na evolução gasosa proporcionou resultados com um melhor grau de confiabilidade, para descrever os seus respectivos processos de fusão–redução. Esta conclusão é baseada nas correlações descritas para os valores de energia de ativação nas tabelas 22 e 26 (páginas 128 e 131) para as pelotas convencionais, e das tabelas 24 e 28 (páginas 130 e 132) para as pelotas auto–redutoras. Assim, os valores de energia de ativação relatados nas tabelas 22 e 24 (páginas 128 e 130) para as pelotas convencionais e auto–redutoras, respectivamente, foram considerados, os mais representativos na descrição do processo de fusão–redução.

A análise de uma possível etapa que pode estar controlando a cinética de redução das pelotas de hematita pura (convencionais e auto–redutoras) através de a fusão–redução é realizada no próximo item. Assim, esta análise utiliza-se também informações oriundas dos ensaios termogravimétricos.

5.3 – Comparação entre auto-redução & fusão-redução

Neste item, é feito o cruzamento dos resultados obtidos de a redução do óxido de ferro, na forma de pelota, tanto em ensaio termogravimétrico (auto-redução), quanto de fusão-redução. As pelotas utilizadas continham composições químicas e pesos semelhantes, para não influenciar na análise. Esta compilação é realizada para averiguar, se há semelhanças nos dois processos de redução do óxido de ferro empregados, com relação a:

1. Tempos de processamento;
2. Velocidades de redução;
3. Formação do ferro metálico;
4. Possíveis etapas cinéticas controladoras.

Tempos de processamento

A figura 98, (página 134), mostra a performance durante a redução das pelotas PAR1, quando submetidas aos dois mencionados tipos de ensaios em temperaturas próximas. Nesta figura, observa-se que após 60s de reação, a pelota PAR1 submetida à auto-redução atingiu a fração 0,9 de material reagido a 1623K; e a ensaiada, através de fusão-redução atingiu a fração de 0,95 de material reagido a 1611K, para o mesmo tempo. A diferença de inflexão das curvas deve-se ao tipo de aquecimento proporcionado por cada equipamento. O resultado descrito pela figura 98, indica que, se considerarmos apenas até a fração de reação de 0,9 de material reagido, não há uma diferença considerável de tempo de processamento, independente do processo. Esta mesma característica foi observada também, quando se utiliza pelotas contendo carvão vegetal como redutor, como mostrado na figura 99 (página 134).

Na figura 99, observa-se que a diferença de tempo necessário para atingir a máxima fração de reação entre as pelotas PAR6, não é grande como o observado para as pelotas PAR1. Aos 60s de reação, estas pelotas têm a fração de reação 0,9 e 0,82, respectivamente fusão-redução e auto-redução. A partir dos resultados descritos nas figuras 98 e 99 percebe-se que não há uma diferença significativa de tempo de processamento das pelotas, independente do processo, para

uma mesma temperatura de análise. Quando a pelota submetida à fusão-redução está completamente reagida, a que fora submetida a auto-redução, apresenta ao redor de 0,9 de material reagido. Esta característica, também ocorre com os demais tipos de pelotas auto-redutoras de hematita pura.

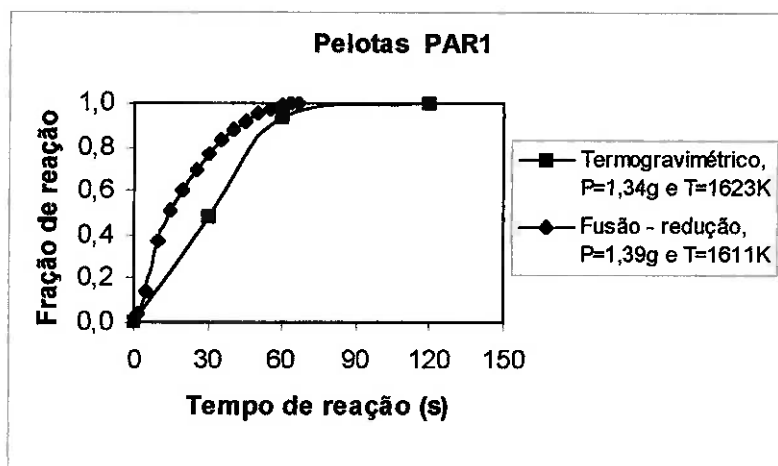


Figura 98: Comparação do desempenho de pelotas PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução.

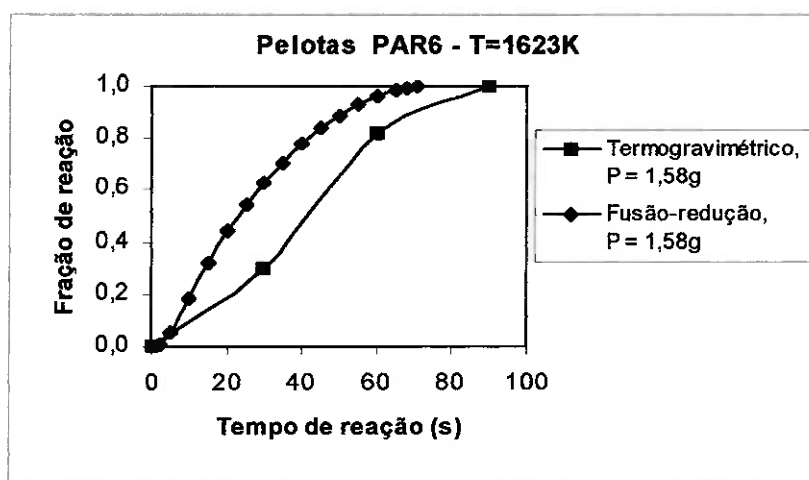


Figura 99: Comparação do desempenho de pelotas PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução.

A mesma tendência de os resultados apresentados para pelotas auto-redutoras de hematita pura foram observados para as de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro. As figuras 100 e 101 (página 135) mostram as comparações efetuadas nos dois tipos de processos, quando foram ensaiadas pelotas PARR1 e PARR5, respectivamente.

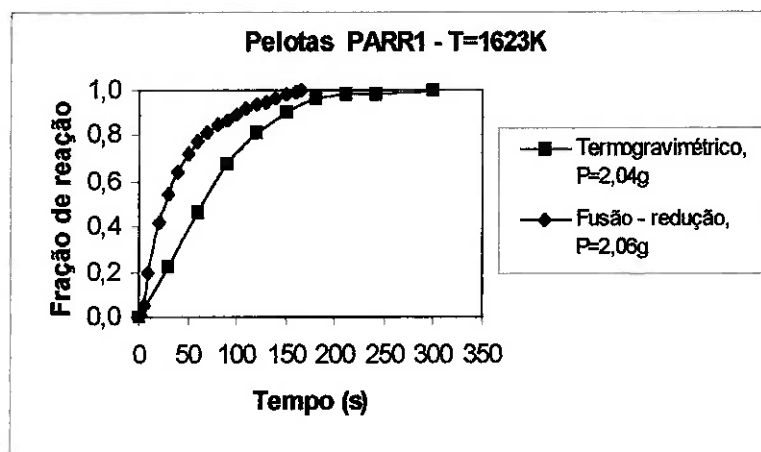


Figura 100: Comparação do desempenho de pelotas PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução.

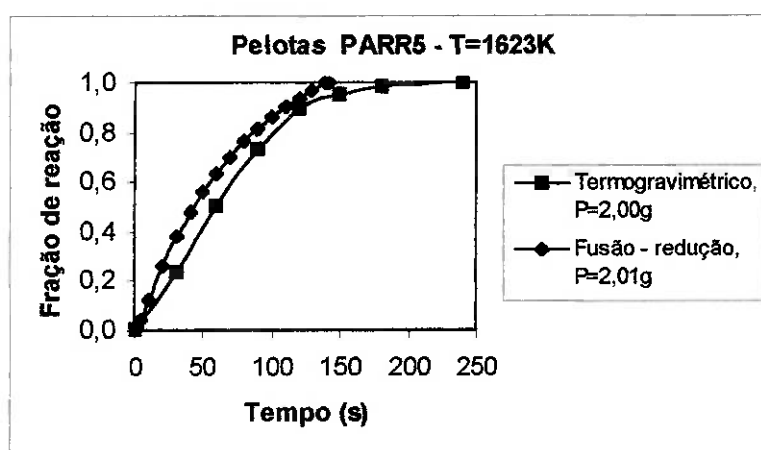


Figura 101: Comparação do desempenho de pelotas PARR5 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor, 6,5% em peso de cimento como aglomerante) durante a redução nos processos de auto-redução carbotérmica (ensaios termogravimétricos) e de fusão-redução.

Tanto na figura 100, quanto na 101, constata-se uma diferença significativa de tempo para atingir as máximas frações de reação, em ambos os processos. Contudo, observa-se que, quando a pelota auto-redutora de resíduo siderúrgico submetida a fusão-redução, atinge o valor máximo de material reagido, a submetida à auto-redução, possui a fração de reação superior a 0,9. Os resultados são similares aos apresentados anteriormente para pelotas auto-redutoras de hematita pura (figuras 98 e 99). Cabe ressaltar, que pelotas auto-redutoras de resíduos reagem em tempos mais longos, do que as de hematita pura, para uma mesma temperatura, devido a presença de os óxidos formadores de escória. Uma vez que, os óxidos formadores de escória atuam diminuindo o contato entre o óxido de ferro e o redutor. Quando

comparado o desempenho dos outros tipos de pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos submetidas em ambos ensaios (termogravimétrico e de fusão-redução), estes apresentaram as mesmas características descritas para as pelotas do tipo PARR1 e PARR5.

As análises efetuadas nos resultados apresentados pelas figuras de 98 a 101 (páginas 133 a 135), mostram que os tempos para atingir a fração de reação de 0,9, pouco difere na auto-redução e na fusão-redução, em uma mesma temperatura. A partir dessa observação, fez-se uma estimativa para calcular o tempo necessário para pelotas auto-redutoras atingirem 0,9 de fração de material reagido, em função da temperatura, em ambos processos. A figura 102 mostra esta estimativa.

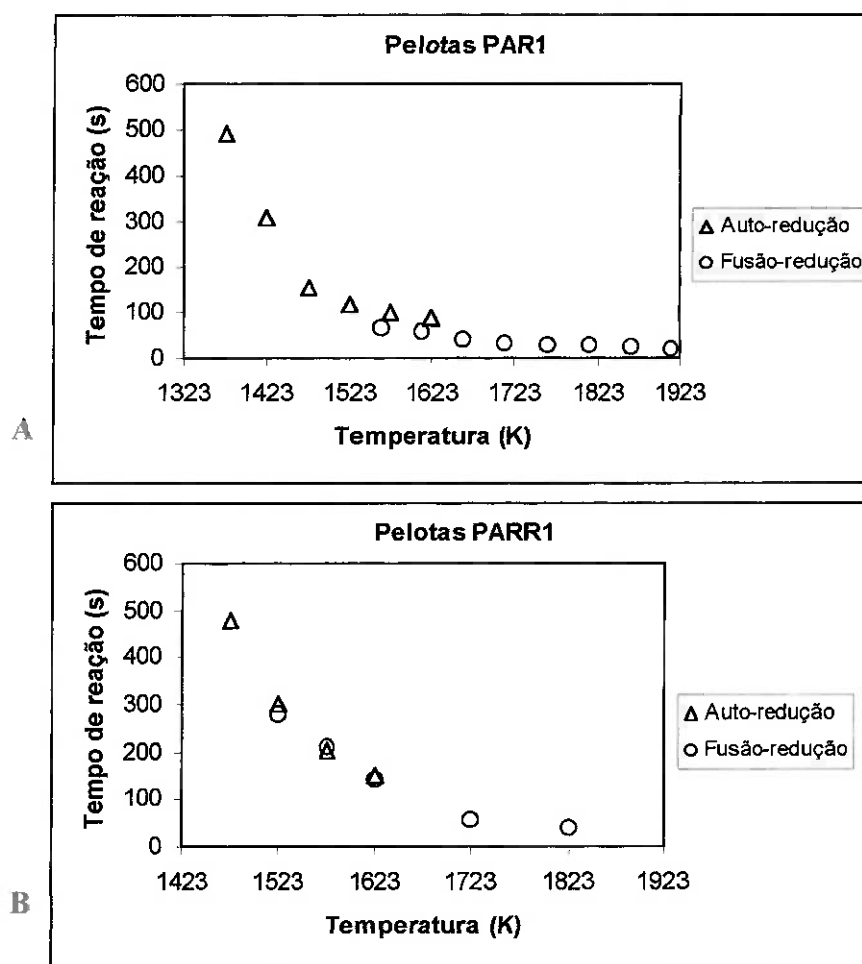


Figura 102: Influência da temperatura de redução tanto no processo de auto-redução (ensaio termogravimétrico), quanto no de fusão-redução, para atingir a fração de reação de 0,9. (A) Pelotas auto-redutoras PAR1 (Hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante). (B) Pelotas auto-redutoras PARR1 (Mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante).

Na figura 102, verifica-se que o tempo para atingir a fração de redução de 0,9 diminui exponencialmente com o aumento de temperatura, para as pelotas auto-redutoras tanto de hematita pura (PAR1), quanto para as de resíduos siderúrgicos (PARR1). A partir dos resultados, descritos nessa figura, constata-se que o tempo de reação em processos de fusão-redução ($> 1723\text{K}$) é da ordem de 60 segundos desde que não haja restrição quanto à transferência de calor, para ambos tipos de pelotas auto-redutoras. De um modo geral, os resultados apresentados pela figura 102, podem ser estendidos para os demais tipos de pelotas submetidas tanto a auto-redução, quanto a fusão-redução. As pelotas auto-redutoras PAR1, foram submetidas ao ensaio de auto-redução a partir da temperatura de 1223K , entretanto, somente a partir da temperatura de 1373K , a fração de reação de 0,9 foi atingida (figura 19A, página 56).

Velocidades de reação

Através de os resultados descritos pelas figuras 70 a 72 (página 100 a 103), observa-se que o aumento da temperatura, nos ensaios de fusão-redução, acarreta elevação da velocidade de reação das pelotas. A diferença do aumento de velocidade entre elas, relaciona-se com a sua composição química. No caso da figura 73, (página 104), pode-se afirmar que em uma mesma temperatura, pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos de composições diferentes, possuem semelhantes velocidades de redução. Uma vez que as respectivas curvas de fração de reação pelo tempo, são praticamente sobrepostas.

Ao compararmos velocidades de reação de pelotas com mesma composição química, tanto em ensaios termogravimétricos, quanto de fusão-redução; estas fornecem subsídios para auxiliar na análise de a possível etapa cinética, controladora do processo de redução. A figura 103 (página 138) mostra as velocidades médias, obtidas para a redução das pelotas auto-redutoras submetidas a ensaios termogravimétricos (auto-redução carbotérmica). Através dessa figura, observa-se que a partir da temperatura de 1523K , a velocidade de reação das pelotas PAR6 torna-se praticamente invariável, e as velocidades médias de reação para os demais tipos de pelotas auto-redutoras, pouco difere uma das outras nas demais temperaturas. No caso das pelotas PAR6, dá a indicação que a cinética do processo, possivelmente, não é

fortemente influenciada pela temperatura. Os outros tipos de pelotas auto-redutoras descritos nesta figura, a velocidade de reação ainda sofre influência da temperatura, pois elas aumentam com a elevação da temperatura. Na figura 104 caso semelhante é observado com as pelotas auto-redutoras de hematita pura, submetidas ao ensaio de fusão-redução. O aumento da temperatura acarreta no aumento da velocidade média de reação.

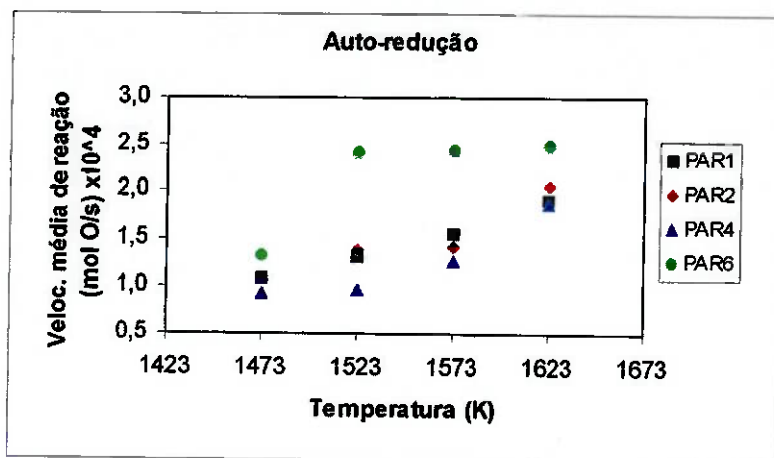


Figura 103: Velocidade média de reação na auto-redução de pelotas auto-redutoras em função da temperatura do ensaio. PAR1(Hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante); PAR2(Hematita pura, grafita como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR4(Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR6(Hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante).

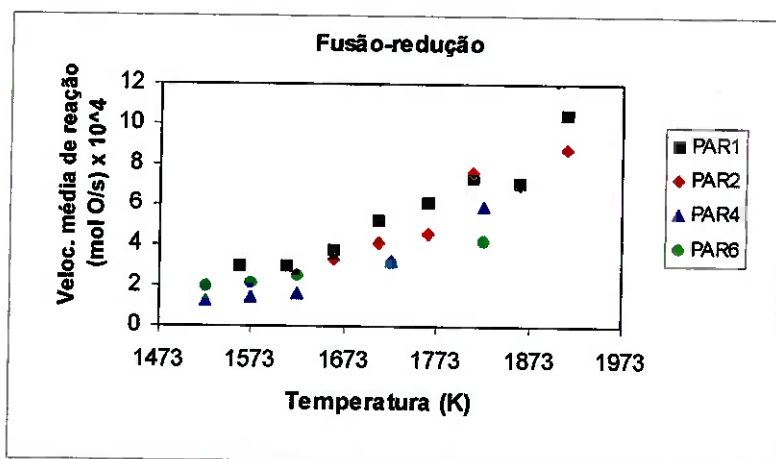
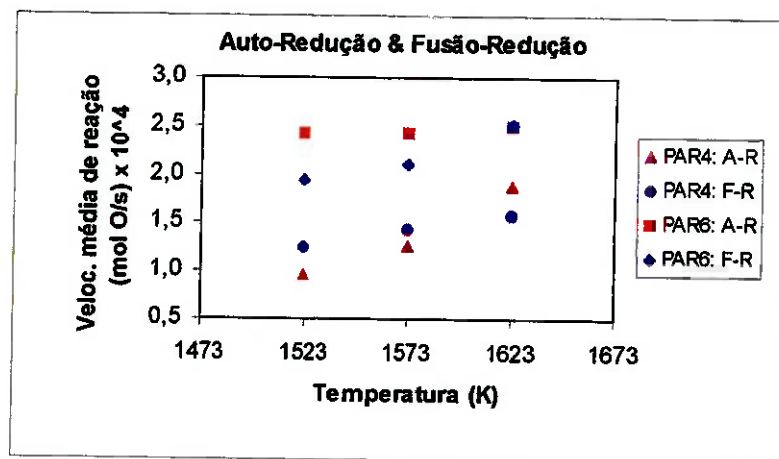


Figura 104: Velocidade média de reação na fusão-redução de pelotas auto-redutoras em função da temperatura do ensaio. PAR1(Hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como aglomerante); PAR2(Hematita pura, grafita como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR4(Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR6(Hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante).

Se considerar, na figura 104, a velocidade média de reação na fusão-redução até a temperatura de 1623K, observa-se que ela é semelhante àquela descrita para o processo de auto-redução (figura 103), para os mesmos tipos de pelotas. Assim, há a indicação que, possivelmente, a etapa controladora do processo de fusão-redução para estas pelotas, até a temperatura de 1623K, tenha sido a mesma. A figura 105 evidencia este fenômeno. As três temperaturas descritas na figura 105, foram utilizadas tanto em ensaios termogravimétricos, quanto de fusão-redução. Nesta figura, observa-se que as pelotas tiveram próximas velocidades de reação, independente do tipo de processamento que foram submetidas.



A-R: Auto-redução

F-R: Fusão-redução

Figura 105: Comparação da velocidade média de reação na auto-redução & fusão-redução de pelotas auto-redutoras em função da temperatura do ensaio. PAR4(Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante); PAR6(Hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante).

A figura 106 mostra a comparação de a fração de reação de pelotas auto-redutoras de hematita pura, com as de resíduos siderúrgicos, em função do tempo de processamento de acordo com a temperatura de análise, tanto na auto-redução, quanto na fusão-redução. A diferença entre as citadas pelotas, reside no material a ser reduzido.

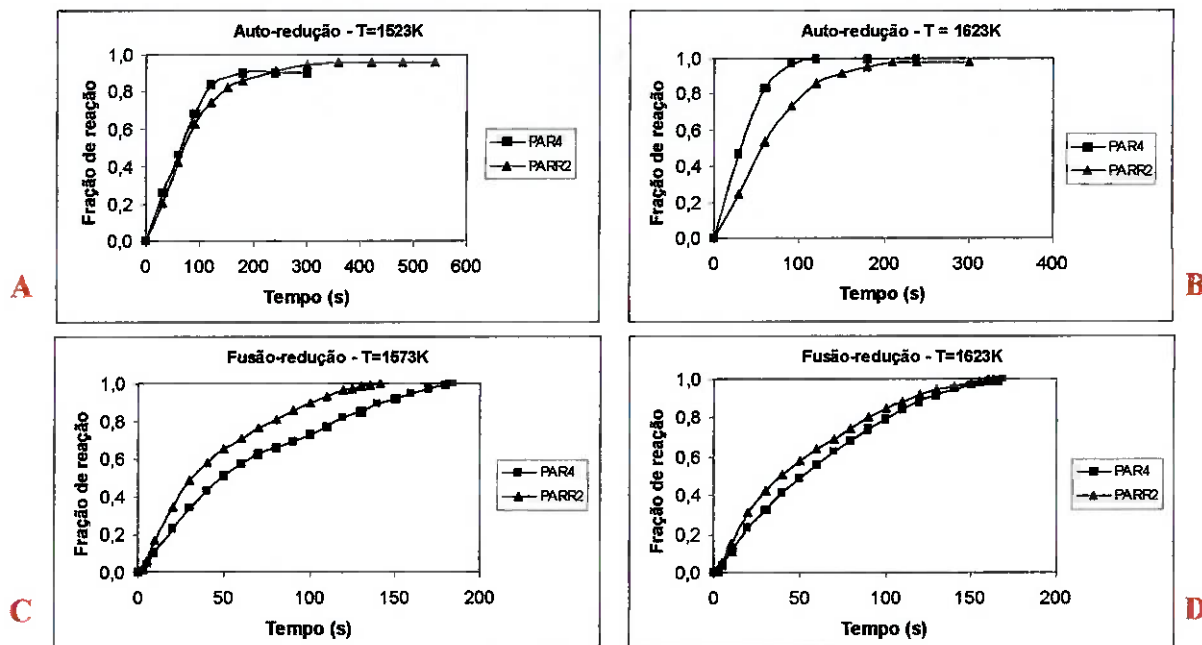


Figura 106: Comparação entre pelotas auto-redutoras de hematita pura com a de resíduo siderúrgico contendo óxidos de ferro, em ensaio termogravimétrico e fusão-redução. (A) Auto-redução: 1523K. (B) Auto-redução: 1623K. (C) Fusão-redução: 1573K. (D) Fusão-redução: 1623K. PAR4(Hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como aglomerante) e PARR2(Mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% em peso como aglomerante).

Nas pelotas contendo resíduos siderúrgicos, não foram utilizadas quantidades em excesso de redutor para garantir o contato de todos os óxidos de ferro existentes com o material carbonáceo. Entretanto, ao analisar os resultados apresentados na figura 106 observa-se que tanto nos ensaios termogravimétricos quanto nos de fusão-redução; se considerarmos uma temperatura comum a ambos, constata-se que os tempos de reação, não foram muitos diferentes, com relação as pelotas auto-redutora de hematita pura e as de resíduos siderúrgicos, que possuía mesmo tipo de redutor e quantidade de aglomerante. De modo geral, nos quatro casos descritos na figura 106, observa-se que, quando a fração de reação da pelota auto-redutora de hematita pura, atinge o valor de 0,9, a de resíduo siderúrgico está com uma fração de 0,75. Exceto o caso D, fusão-redução, que praticamente não ocorre nenhuma diferença entre o processamento dos dois tipos de pelotas auto-redutoras. Estes quatro resultados relacionados na figura 106, dão a indicação de que a velocidade de reação entre os citados tipos de pelotas auto-redutoras, provavelmente, não difere significativamente entre si, nas citadas temperaturas. Estes quatro resultados, indicam que as pelotas auto-redutoras de hematita pura, podem ser utilizadas para parametrizar tanto a auto-redução

quanto a fusão–redução, as de resíduos siderúrgicos. No caso das pelotas auto–redutoras de resíduos siderúrgicos, um excesso de redutor deve ser usado, para melhorar a redutibilidade das mesmas, em ambos processos.

Formação do ferro metálico

De acordo com os resultados descritos nas figuras 30B (página 66), 31 (página 67), 34 (página 69) e 36 (página 71), nos ensaios termogravimétricos para pelotas auto–redutoras de hematita pura, o ferro metálico resultante da redução, possui a forma de partículas esféricas. A mesma forma, apresenta o ferro metálico, quando os citados tipos de pelotas foram submetidas a fusão–redução (figura 82 – página 114). Nestas partículas constatou–se pequena e/ou inexistência de carbono, tanto na auto–redução (figuras 32, 35A e 37, respectivamente, páginas 68,70 e 72) quanto na fusão–redução (figura 84 – página 116), como mostrado pelas respectivas análises de EDS. O carbono colocado nas pelotas auto–redutoras foi suficiente para reduzir a hematita pura. Esta quantidade de carbono foi mais crítica nos ensaios de fusão–redução, pois estas partículas de ferro metálico para incorporar ao banho necessitariam, assim, de um aporte de carbono.

Possíveis etapas cinéticas controladoras

As pelotas auto–redutoras submetidas aos ensaios termogravimétricos, na faixa de temperatura de 1223K a 1473K, tiveram elevado valor de energia de ativação aparente (tabela 29 – página 145), e este resultado indica que, possivelmente, a reação de Boudouard consiste na etapa controladora. Esta consideração apoia–se também em resultados encontrados em literatura como aqueles relacionados na tabela 2 (página 14). No caso dos ensaios termogravimétricos (auto–redução carbotérmica), realizados na faixa de temperatura de 1473K a 1623K, a consideração de que a etapa controladora de a redução das pelotas auto–redutoras, possivelmente é o transporte de calor fundamenta–se nos seguintes tópicos:

1. Mudança do tipo de redutor nas pelotas auto–redutoras, não influencia na redução nesta faixa de temperatura (figuras 26 e 27, ambas na página 62);

2. Baixo valor de energia de ativação aparente (tabela 14 – página 83);
3. Semelhantes velocidades de reação (figura 102 – página 138).

Basicamente, toda a análise comparativa, entre os resultados obtidos nos dois processos de redução, desenvolvida neste item tem como objetivo, fundamentar principalmente a discussão, a respeito de uma possível etapa cinética controladora, quando se submete tanto pelotas convencionais, quanto as auto-redutoras à fusão-redução. A tabela 29 (página 145), traz uma síntese da análise cinética de todos os tipos de pelotas submetidas tanto da auto-redução quanto da fusão-redução. A partir das análises realizadas ao longo de todo o trabalho, para a fusão-redução de pelotas auto-redutoras, o transporte de calor desponta como a provável etapa controladora. A seguir são descritas as considerações que dão suporte a esta afirmativa:

1. Não observa-se grande influência do tipo de redutor na redução das pelotas auto-redutoras, figura 69 (página 99). Contudo, esta influência ainda é mais acentuada do que a registrada em ensaios termogravimétricos (figuras 26 e 27, página 62).
2. O aglomerante atua de modo similar em todos os tipos de pelotas auto-redutoras figuras 71 e 72 (páginas 102 e 103).
3. Os tempos de reação, para uma mesma temperatura e tipo de pelota auto-redutora, são quase os mesmos; independente do processo, figuras 98 e 99 (ambas na página 134). Quando se atinge o máximo de fração reagida na fusão-redução, na auto-redução pelota já possui a fração de 0,9.
4. Todas as pelotas auto-redutoras possuem semelhantes velocidades de redução independente da temperatura do ensaio figura 104 (página 138). As velocidades de redução obtidas, são próximas àquelas descritas para o mesmo tipo de pelota auto-redutora submetida ao ensaio termogravimétrico – considerando mesma temperatura, figura 105 (página 139);
5. As partículas de ferro metálico formados na fusão-redução, possuem semelhantes características (partículas esféricas e baixa presença de carbono) àquelas originadas na auto-redução. Assim, é provável, que as pelotas auto-redutoras, ao entrar em contato com o banho metálico, eram submetidas a uma rápida auto-redução e o produto incorporaria ao banho metálico. Isso explica o fenômeno observado de a formação dos produtos de reação nas temperaturas menores ou igual a 1623K. Acima desta temperatura, não ocorre a formação deste produto.

6. Baixo valor de energia de ativação aparente tabela 24 (página 130). Estes valores são semelhantes aos descritos para os mesmos tipos de pelotas auto-redutoras submetidas aos ensaios termogravimétricos (auto-redução), tabela 14 (página 83);
7. Nenhum dos dois mecanismos cinéticos propostos (reações químicas 20 a 23 – página 123; e reações químicas 24 e 25 – página 124) consistem na possível etapa controladora do processo de fusão-redução para as pelotas auto-redutoras. Estes dois modelos são endotérmicos, e os resultados obtidos dão a indicação que conforme aumenta-se a temperatura do processo, esta, não influencia no tempo de processamento – figura 66 (página 96).

No caso de as pelotas convencionais, a análise comparativa não foi realizada, pois as mesmas somente foram submetidas ao ensaio de fusão-redução. A análise realizada, a seguir, tem por base os resultados já apresentados. No caso de as pelotas convencionais duas etapas distintas, provavelmente, estão atuando no seu respectivo processamento. A tabela 29 (página 145) relaciona todos os resultados cinéticos apresentados neste item. As pelotas convencionais sinterizadas provavelmente, devem possuir etapa cinética controladora diferente daquelas que foram aglomeradas a frio. A seguir é levantada as hipóteses que fundamentam esta afirmativa:

1. Todos os tipos de pelotas convencionais (sinterizadas e aglomeradas a frio), submetidas a fusão-redução a temperaturas inferiores ou iguais a 1711K, são influenciadas pela formação da wustita sólida figuras 64 e 65 (páginas 94 e 95, respectivamente);
2. O cimento utilizado como aglomerante não parece influenciar na velocidade de redução das pelotas convencionais aglomeradas a frio (figura 70 – página 100);
3. As pelotas convencionais sinterizadas possuem menor porosidade do que as aglomeradas a frio. Por conseguinte, se considerarmos um mesmo valor de área efetiva, na pelota convencional sinterizada há mais óxido de ferro em contato com o banho metálico do que do que na aglomerada a frio; o que ocasiona uma maior velocidade média de redução, nas temperaturas mais elevadas (figura 70 – página 100 e tabela 9 página 38; para as características físicas dos dois tipos de pelotas convencionais);

4. O valor da energia de ativação aparente para as pelotas convencionais sinterizadas (PC1) fornece a indicação que o processo é fortemente influenciado pela temperatura. No caso das pelotas convencionais aglomeradas a frio (PC2 e PC3), a energia de ativação aparente consiste de um valor intermediário, dando o indício de haver um controle misto;
5. Nas temperaturas abaixo de 1711K tanto as pelotas convencionais sinterizadas quanto as aglomeradas a frio tiveram velocidade de redução semelhantes (figura 70 – página 100);
6. No caso das pelotas convencionais sinterizadas (PC1) um dos dois mecanismos cinéticos descritos nas reações químicas de 20 a 25 (páginas 123 e 124, respectivamente) podem ser a provável etapa controladora do processo de fusão–redução. Assim, a reação de gaseificação do carbono do banho metálico formando o gás redutor CO (reação 23 ou a 25 – páginas 123 e 124, respectivamente), podem consistir na provável etapa controladora;
7. No caso das pelotas convencionais sinterizadas a frio (PC2 e PC3), a etapa controladora do processo consiste, possivelmente, no controle misto formado pelos fenômenos de transporte de calor e pela reação química na interface entre a pelota e o banho metálico.

Tabela 29: Relação dos valores de energia de ativação aparente e possíveis etapas controladoras da cinética de redução para as pelotas convencionais e auto-reduzoras em ambos ensaios.

| Tipo | Auto-redução (Termogravimétrico) | | | Fusão-redução | | | Possível etapa controladora |
|------|----------------------------------|-------------|----------------|----------------|-------------|----------------|------------------------------------|
| | ΔT (K) | Ea (kJ/mol) | R ² | ΔT (K) | Ea (kJ/mol) | R ² | |
| PC1 | - | - | - | 1611-1912 | 244,80 | 0,9774 | Reação de gaseificação carb. banho |
| PC2 | - | - | - | 1611-1912 | 155,01 | 0,9885 | Controle misto |
| PC3 | - | - | - | 1611-1912 | 183,65 | 0,9918 | Controle misto |
| PAR1 | 1223-1473 | 234,93 | 0,9909 | - | - | - | Reação de Boudouard |
| | 1473-1623 | 46,26 | 0,9489 | 1561-1912 | 75,01 | 0,9599 | Transporte de calor |
| PAR2 | 1523-1623 | 99,76 | 0,9613 | 1611-1912 | 96,37 | 0,9365 | Transporte de calor |
| PAR3 | 1473-1623 | 102,69 | 0,9249 | - | - | - | Transporte de calor |
| PAR4 | 1473-1623 | 120,13 | 0,9269 | 1523-1823 | 102,36 | 0,9879 | Transporte de calor |
| PAR5 | 1473-1623 | 40,62 | 0,9141 | - | - | - | Transporte de calor |
| PAR6 | 1473-1623 | 59,04 | 0,9951 | 1523-1823 | 58,47 | 0,9769 | Transporte de calor |

6.0 – CONCLUSÕES

1. A auto-redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras de óxido de ferro puro na faixa de temperatura de 1123K a 1473K sofre grande influência da temperatura, e a energia de ativação aparente calculada para esta citada faixa de temperatura é de 234,93 kJ/mol, dando a indicação de que a etapa controladora é a reação de Boudouard. Acima de 1473K esta influência já não ocorre significativamente, e a energia de ativação aparente calculada, varia de 40,62kJ/mol a 120,13kJ/mol. Nestes casos, a etapa controladora possivelmente seja o transporte de calor.
2. A grafita é o melhor redutor para as pelotas auto-redutoras de óxido de ferro puro na fusão-redução, seguida do carvão vegetal e da moinha de coque; diferente do ocorrido no processo de auto-redução carbotérmica. Na auto-redução carbotérmica o carvão vegetal foi o melhor redutor seguido da grafita e da moinha de coque.
3. Considerando-se uma mesma temperatura, o carvão vegetal proporciona uma redução mais rápida do que a grafita e a moinha de coque, respectivamente, nas pelotas auto-redutoras; até 1573K. Acima desta temperatura, as pelotas auto-redutoras apresentam a mesma velocidade de redução, independente do tipo de redutor utilizado.
4. O aumento da quantidade de cimento Portland tipo ARI (aglomerante) na pelota auto-redutora, tanto nas de óxido de ferro puro, quanto nas de resíduo siderúrgico acarreta um sensível retardamento na redução de tais pelotas, quando submetidas à auto-redução carbotérmica. Assim, a quantidade de cimento ideal na pelota auto-redutora está ligada às condições de resistência mecânica pretendidas, e não à sua influência na cinética de redução de tais pelotas.
5. Na auto-redução, a formação do ferro metálico ocorre em todo o volume da pelota auto-redutora de óxido de ferro puro. Nas pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos, a formação das partículas de ferro metálico ocorre principalmente a partir das camadas mais externas em direção ao seu interior.
6. Quando a auto-redução é realizada a temperaturas inferiores a 1473 K, a formação do ferro se dá através de inúmeras partículas esféricas ao longo da amostra. Acima de 1473K formam-se poucas partículas esféricas. Entretanto, há um rápido coalescimento destas.

7. A auto-redução a 1623K com pelotas auto-redutoras, tanto de óxidos de ferro puro, quanto de resíduos siderúrgicos apresenta tendência de formação incipiente de material líquido no interior da pelota, durante a reação.
8. O processo de fusão-redução na faixa de 1573K a 1761K com pelotas convencionais (sinterizadas ou aglomeradas a frio) é lento devido à formação da wustita sólida. No caso das pelotas auto-redutoras esta influência não ocorre, considerando-se a mesma faixa de temperatura.
9. O cimento utilizado como aglomerante no processo de fusão-redução possui o mesmo efeito daquele descrito para a auto-redução, inclusive para pelotas convencionais.
10. Em experimentos de fusão-redução realizados a temperaturas iguais ou maiores a 1761K constata-se que as pelotas convencionais sinterizadas têm maiores velocidades de reação do que as convencionais aglomeradas a frio. Nas temperaturas inferiores a 1761 K as velocidades de reação se equívalem para os dois tipos de pelotas convencionais.
11. Em experimentos de fusão-redução realizados a temperaturas iguais ou maiores a 1761K constata-se que as pelotas convencionais sinterizadas possui maiores velocidades de reação do que aquelas auto-redutoras. Nas temperaturas inferiores a 1761K as velocidades de reação das pelotas auto-redutoras são superiores a todos os tipos de pelotas convencionais.
12. A formação das partículas de ferro metálico em pelotas auto-redutoras submetidas à fusão-redução, tanto de óxido de ferro puro, quanto de resíduos siderúrgicos contendo óxidos de ferro, ocorre similarmente ao descrito, quando estas pelotas são submetidas a auto-redução.
13. O produto de reação formado na fusão-redução possui a mesma estrutura independente do tipo de pelota que o originou (convencional sinterizada, convencional aglomerada a frio, auto-redutora de óxido de ferro puro ou auto-redutora de resíduo siderúrgico).
14. As análises metalográficas indicam que o princípio de sua incorporação aos produtos de reação, independente do tipo da pelota original, em ensaios de fusão-redução interrompidos, são idênticos, ou seja, necessitam de um aporte de carbono para a interface de reação, assim, ocorra o abaixamento de sua temperatura líquidas.

Nos ensaios realizados em temperaturas superiores a 1673K não ocorre a formação de tais produtos de reação sobre a superfície do banho metálico.

15. O método de análise cinética baseado na evolução gasosa mostrou ser eficaz, para descrever o processo de fusão-redução das pelotas (convencionais e auto-redutoras de óxido de ferro puro).
16. O processo de fusão-redução de pelotas convencionais sinterizadas demonstra ser fortemente dependente da temperatura. O valor da energia de ativação encontrado é de 244,80kJ/mol, o que não ocorre com as pelotas convencionais aglomeradas a frio, cujo valor de energia de ativação aparente é de 155,01kJ/mol e 183,65kJ/mol, respectivamente, para pelotas que continham 6,5% e 10,0% em peso de aglomerante. A redução das pelotas aglomeradas a frio parece ter sofrido um controle misto como etapa controladora do processo. No caso das pelotas auto-redutoras de hematita pura, o transporte de calor é a etapa controladora do processo.
17. O tempo de processamento das pelotas, seja por auto-redução, seja por fusão-redução, não apresenta diferenças significativas; a utilização de um processo ou outro deve ser decidida de acordo com o tipo de equipamento e matéria-prima disponíveis.
18. Deve-se utilizar excesso de redutor nas pelotas auto-redutoras contendo resíduos siderúrgicos, tanto na auto-redução, quanto na fusão-redução, para garantir o contato do redutor com os óxidos de ferro e assim, melhorar a eficiência na recuperação do ferro.

ANEXOS

Anexo I: Dados termodinâmicos

Todos os valores de energia livre padrão mostrados nas tabelas 30 a 33 (páginas 149 a 152), foram calculados a partir das informações extraídas das referências citadas. Estas tabelas mostram as energias livre padrão para algumas reações de interesse para a redução do óxido de ferro, tanto para os ensaios de auto-redução (termogravimétrico) quanto para os de fusão-redução realizados. No final deste anexo é mostrado o diagrama de Ellingham⁷⁴ (figura 107 – página 151) para a variação da energia livre padrão de vários óxidos. Este diagrama serviu de orientação quando se utilizou pelotas auto-redutoras com resíduos siderúrgicos, uma vez que, de acordo com a temperatura em que ocorrera os citados ensaios, os mesmos poderiam ser reduzidos pelo carbono contido no redutor.

Legenda:

< > : sólido
{ } : líquido

() : gás
[] : dissolvido a 1% em solução

Tabela 30: Energia livre padrão de algumas reações de interesse. $\Delta G^{\circ} = A + BT$ [ref.: 75 a 77].

| Reações | ΔG° (kcal) | Faixa de temp. (K) |
|---|---------------------------|--------------------|
| $\langle C \rangle + \frac{1}{2} (O_2) = (CO)$ | $-26.700 - 20,95T$ | 298 – 2500 |
| $\langle C \rangle + (O_2) = (CO_2)$ | $-94.200 - 0,2T$ | 298 – 2000 |
| Reação de Boudouard | | |
| $\langle C \rangle + (CO_2) = 2(CO)$ | $40.800 - 41,7T$ | 298 – 2000 |
| Reação de gaseificação do carbono dissolvido no ferro líquido | | |
| $[C] + (CO_2) = 2(CO)$ | $33.300 - 30,40T$ | 1700 – 2000 |
| Reações de redução dos óxidos de ferro pelo CO | | |
| $3\langle Fe_2O_3 \rangle + (CO) = 2\langle Fe_3O_4 \rangle + (CO_2)$ | $-7.880 - 12,87T$ | 298 – 1460 |
| $\langle Fe_3O_4 \rangle + (CO) = 3\langle FeO \rangle + (CO_2)$ | $7.120 - 9,15T$ | 298 – 1642 |
| $\langle FeO \rangle + (CO) = \langle Fe \rangle + (CO_2)$ | $-5.450 + 5,8T$ | 298 – 1642 |
| Reação de redução direta do óxido de ferro pelo carbono | | |
| $\langle Fe_2O_3 \rangle + 3\langle C \rangle = 2\langle Fe \rangle + 3(CO)$ | $113.620 - 121,56T$ | 298 – 1460 |
| Reação do vapor d'água com o carbono gerando gases redutores do óxido de ferro | | |
| $\langle C \rangle + (H_2O) = (CO) + (H_2)$ | $32.200 - 34,05T$ | 298 – 2500 |

Tabela 31: Energia livre padrão de algumas reações, com elementos dissolvidos. $\Delta G^{\circ} = A + BT$ [ref.: 75 a 77].

| Reações | ΔG° (kcal) | Faixa de temp. (K) |
|------------------------------------|---------------------------|--------------------|
| $\langle C \rangle = [C]$ | $5.563 - 10,17T$ | |
| $\frac{1}{2}(O_2) = [O]$ | $-28.000 - 0,69T$ | |
| $[C] + [O] = (CO)$ | $-4.263 - 10,09T$ | 1700 - 2000 |
| Redução pela fase líquida | | |
| $\{FeO\} = \{Fe\} + [O]$ | $27.620 - 11,52T$ | 1808 - 2000 |
| $\{FeO\} + [C] = \{Fe\} + (CO)$ | $23.357 - 21,61T$ | 1808 - 2000 |
| $\{FeO\} + (CO) = \{Fe\} + (CO_2)$ | $-11.880 + 9,92T$ | 1808 - 2000 |

A tabela 32 mostra as capacidades caloríficas da maioria dos elementos utilizados neste trabalho.

Tabela 32: Capacidade calorífica: $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (cal/°mol) [ref.: 75 a 77].

| Substância | C_p | | | Faixa de temperatura (K) |
|----------------------------------|-------|----------------|-------------------|--------------------------|
| | A | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^{-5}$ | |
| $\langle C \rangle$ grafite | 4,10 | 1,02 | -2,10 | 298 - 2300 |
| (CO) | 6,79 | 0,98 | -0,11 | 298 - 2500 |
| (CO ₂) | 10,55 | 2,16 | -2,04 | 298 - 2500 |
| $\langle Fe \rangle \alpha$ | 4,18 | 5,92 | - | 273 - 1033 |
| $\langle Fe \rangle \gamma$ | 1,84 | 4,66 | - | 1181 - 1674 |
| $\langle Fe \rangle \delta$ | 10,5 | - | - | 1674 - ponto de fusão |
| {Fe} | 10,0 | - | - | Ponto de fusão - 1873 |
| $\langle Fe_{0,95}O \rangle$ | 11,66 | 2,00 | -0,67 | 298 - Ponto de fusão |
| {Fe _{0,95} O} | 16,30 | - | - | Ponto de fusão - 1800 |
| $\langle FeO \rangle$ | 12,38 | 1,62 | -0,38 | 298 - 1200 |
| $\langle Fe_2O_3 \rangle \alpha$ | 23,49 | 18,6 | -3,55 | 298 - 950 |
| $\langle Fe_2O_3 \rangle \beta$ | 36,0 | - | - | 950 - 1050 |
| $\langle Fe_2O_3 \rangle \gamma$ | 31,70 | 1,76 | - | 1050 - 1750 |

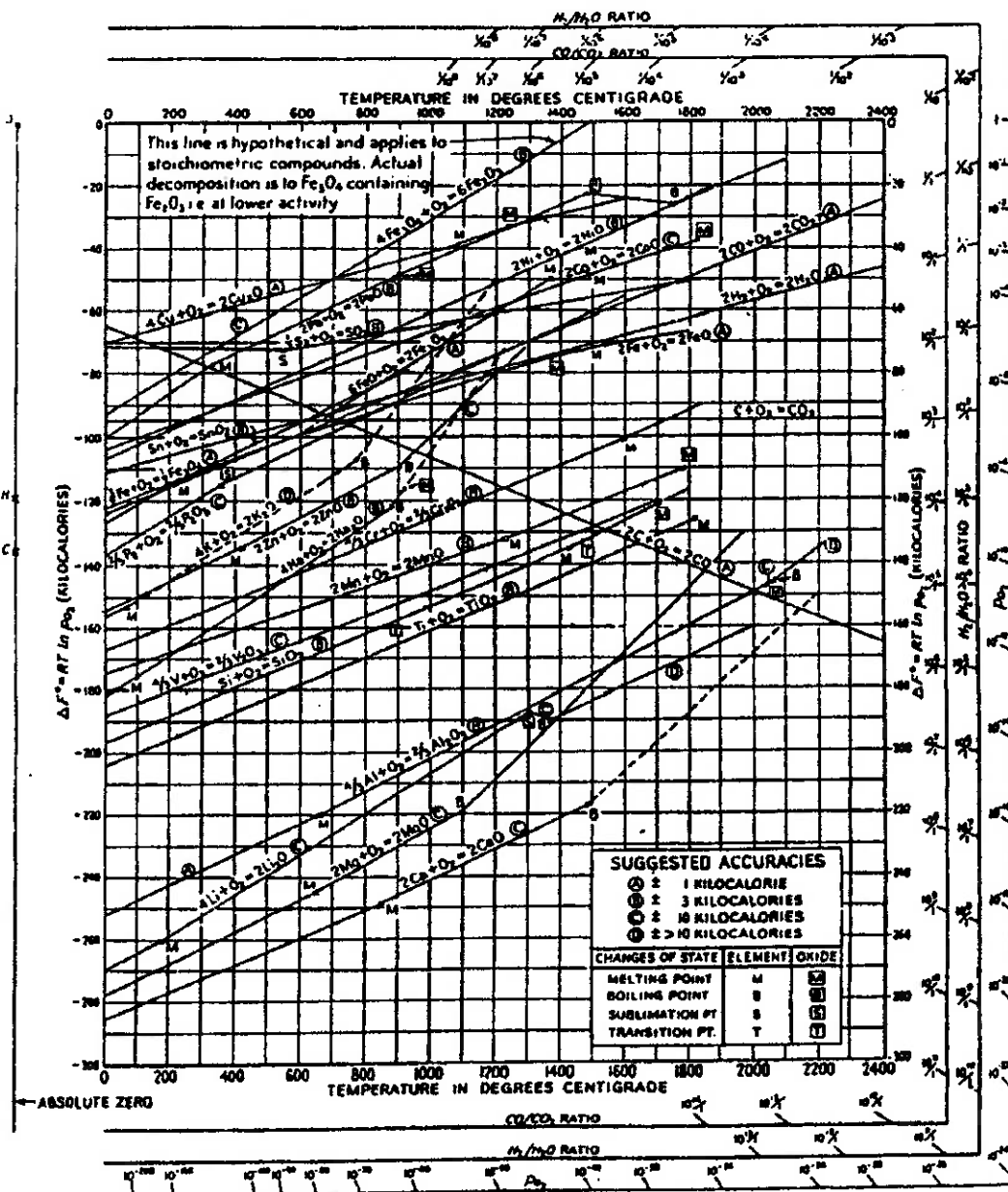


Figura 107: Diagrama de Ellingham de a variação da energia livre padrão para a formação de vários óxidos, em função da temperatura⁷⁴.

Tabela 33: Características termodinâmicas de alguns compostos e gases de interesse; [ref.: 75 a 77].

| Substância | Peso molecular | $-\Delta H_{298}^{\circ}$ kcal/mol | S° cal $^{\circ}$ /Kmol | Temperaturas ($^{\circ}$ C) | | | Entalpias (kcal/mol) | | | | | | |
|--|----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------|-------------------|----------------------|----------------|--------------|-----------------|--|--|--|
| | | | | Fusão | Ebulição | Transfor mação | ΔH_F | ΔH_E | ΔH_T | ΔH_{sb} | | | |
| < C > grafite | 12,01 | 0 | 1,361 \pm 0,005 | 3800 | 4350 * | | | | | | | | |
| (CO) | 28,01 | 26,42 \pm 0,04 | 47,21 \pm 0,01 | -205 | -192 | -212 | | | | | | | |
| (CO ₂) | 44,01 | 94,054 \pm 0,01 | 51,07 \pm 0,03 | | -79 | | | | | | | | |
| <Fe α > | 55,85 | 0 | 6,49 \pm 0,03 | 1536 | 3070 | 910 | 3,3 \pm 0,2 | 81,3 \pm 3,0 | 0,22 | 88,7 \pm 2,5 | | | |
| <Fe _{0,95} O> | 68,85 | 63,2 \pm 0,2 | 14,05 \pm 0,2 | 1378 | | 1410 | | | | | | | |
| <Fe ₃ O ₄ α > | 231,55 | 266,9 \pm 1,0 | 36,2 \pm 0,6 | 1594 | | | 7,4 \pm 0,2 | | | | | | |
| <Fe ₂ O ₃ α > | 159,7 | 196,3 \pm 0,8 | 20,9 \pm 0,1 | 1457 | | | 33,0 \pm 2,0 | | | | | | |
| (H ₂ O) | 17,99 | 57,80 \pm 0,01 | 45,1 \pm 0,03 | | | | | | | | | | |

* Valor aproximado

Anexo II: Resultados experimentais de fusão-redução

Neste anexo são mostrados os resultados experimentais obtidos de fusão-redução. Cada tabela abaixo mostra os resultados experimentais de cada um dos diversos tipos de pelotas ensaiadas nas respectivas temperaturas de análise. Neste trabalho, todos os tipos de pelotas foram submetidos a três ensaios, em média, para garantir a reprodutibilidade dos resultados encontrados, em cada temperatura de análise.

Tabela 34: Resultados experimentais de fusão-redução com pelotas convencionais PC1 (hematita pura sinterizada).

| Peso (g) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) | Mol Oxig. (x100) |
|----------|-----------|---------------------|------------------|
| 1,87 | 1611 | 305 | 3,50625 |
| 1,75 | 1611 | 382 | 3,28125 |
| 2,11 | 1611 | 445 | 3,95625 |
| 1,83 | 1661 | 173 | 3,43125 |
| 1,63 | 1661 | 241 | 3,05625 |
| 2,70 | 1661 | 250 | 5,06250 |
| 1,38 | 1711 | 146 | 2,58750 |
| 1,81 | 1711 | 180 | 3,39375 |
| 2,05 | 1711 | 243 | 3,84375 |
| 1,32 | 1762 | 51 | 2,47500 |
| 1,72 | 1762 | 48 | 3,22500 |
| 2,22 | 1762 | 57 | 4,16250 |
| 2,46 | 1812 | 44 | 4,61250 |
| 2,66 | 1812 | 42 | 4,98750 |
| 3,11 | 1812 | 55 | 5,83125 |
| 3,27 | 1812 | 58 | 6,13125 |
| 2,09 | 1862 | 29 | 3,91875 |
| 3,29 | 1862 | 35 | 6,16875 |
| 3,56 | 1862 | 40 | 6,67500 |
| 1,60 | 1912 | 24 | 3,00000 |
| 3,02 | 1912 | 28 | 5,66250 |
| 3,61 | 1912 | 35 | 6,76875 |

Tabela 35: Resultados experimentais com pelotas convencionais PC2 (hematita pura e 6,5% de cimento como aglomerante).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) | Mol Oxig. (x100) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|------------------|
| 2,12 | 13,59 | 1611 | 312 | 3,7166 |
| 2,08 | 13,37 | 1611 | 305 | 3,6465 |
| 2,02 | 13,11 | 1611 | 303 | 3,5413 |
| 1,88 | 12,56 | 1661 | 197 | 3,2959 |
| 2,12 | 13,59 | 1661 | 264 | 3,7166 |
| 1,93 | 13,27 | 1711 | 125 | 3,3853 |
| 2,12 | 13,59 | 1711 | 176 | 3,7166 |
| 1,98 | 12,75 | 1812 | 49 | 3,4712 |
| 1,99 | 13,43 | 1812 | 50 | 3,4887 |
| 1,86 | 12,47 | 1812 | 50 | 3,2608 |
| 2,04 | 13,20 | 1912 | 44 | 3,5764 |
| 1,72 | 12,51 | 1912 | 27 | 3,0154 |
| 1,88 | 12,56 | 1912 | 33 | 3,2959 |

Tabela 36: Resultados experimentais com pelotas convencionais PC3 (hematita pura e 10,0% de cimento como aglomerante).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) | Mol Oxig. (x100) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|------------------|
| 1,89 | 12,15 | 1611 | 356 | 3,1894 |
| 1,96 | 12,76 | 1611 | 351 | 3,3076 |
| 2,06 | 12,97 | 1611 | 375 | 3,4763 |
| 1,85 | 12,56 | 1661 | 150 | 3,1219 |
| 1,91 | 12,52 | 1661 | 169 | 3,2231 |
| 2,06 | 12,92 | 1661 | 215 | 3,5100 |
| 1,88 | 12,45 | 1711 | 83 | 3,1725 |
| 1,98 | 12,70 | 1711 | 84 | 3,3413 |
| 2,02 | 12,69 | 1711 | 87 | 3,4088 |
| 1,88 | 12,54 | 1812 | 44 | 3,1725 |
| 1,98 | 12,65 | 1812 | 53 | 3,3413 |
| 2,03 | 12,93 | 1812 | 51 | 3,4256 |
| 1,71 | 12,38 | 1912 | 35 | 2,8856 |
| 1,89 | 12,45 | 1912 | 37 | 3,1894 |
| 2,05 | 12,84 | 1912 | 40 | 3,4594 |

A seguir, são mostrados os resultados encontrados no processo de fusão-redução para os diversos tipos de pelotas auto-redutoras com e sem resíduos siderúrgicos. Os experimentos em que as pelotas do tipo PAR1 estouraram no momento do contato com a superfície do banho líquido foram descartados e repetidos. Deste ocorrido, percebeu-se que a quantidade de 6,5% de cimento nas pelotas auto-redutoras contendo hematita pura provocava uma deficiência na resistência mecânica de tais pelotas, submetidas ao processo de fusão-redução. A partir de então, somente pelotas auto-redutoras de hematita pura, contendo 10,0% de cimento como aglomerantes foram preteridas. Nos demais experimentos, onde foram utilizados outros tipos de pelotas auto-redutoras de hematita pura, com 10,0% em peso de cimento como aglomerante, este fenômeno não ocorreu.

Tabela 37: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR1 (hematita pura, grafita como redutor e 6,5% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo reação (s) | Mol Oxig. (x100) |
|----------|---------------|-----------|------------------|------------------|
| 1,23 | 12,75 | 1561 | 68 | 1,76028 |
| 1,23 | 12,75 | 1561 | 62 | 1,76028 |
| 1,18 | 12,38 | 1561 | 48 | 1,68872 |
| 1,39 | 13,27 | 1611 | 63 | 1,98926 |
| 1,23 | 12,27 | 1611 | 63 | 1,76028 |
| 0,84 | 11,19 | 1611 | 43 | 1,20214 |
| 1,17 | 12,47 | 1661 | 38 | 1,67441 |
| 1,39 | 12,85 | 1661 | 51 | 1,98926 |
| 0,36 | 7,65 | 1661 | 22 | 0,51520 |
| 1,25 | 12,77 | 1711 | 38 | 1,78890 |
| 1,58 | 14,07 | 1711 | 40 | 2,26117 |
| 1,17 | 12,60 | 1711 | 33 | 1,67441 |
| 0,99 | 11,42 | 1762 | 20 | 1,41681 |
| 1,23 | 12,62 | 1762 | 40 | 1,76028 |
| 2,05 | 16,07 | 1762 | 40 | 2,93380 |
| 1,28 | 13,13 | 1812 | 22 | 1,83184 |
| 1,72 | 14,50 | 1812 | 35 | 2,46153 |
| 1,74 | 14,53 | 1812 | 35 | 2,49015 |
| 1,15 | 12,45 | 1862 | 28 | 1,64579 |
| 1,31 | 13,00 | 1862 | 20 | 1,87477 |
| 1,65 | 13,77 | 1862 | 35 | 2,36135 |
| 1,54 | 14,03 | 1912 | 21 | 2,20393 |
| 1,64 | 14,08 | 1912 | 22 | 2,34704 |
| 1,93 | 15,27 | 1912 | 27 | 2,76207 |

Tabela 38: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR2 (hematita pura, grafita como redutor e 10,0% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo reação (s) | Mol Oxiq. (x100) |
|----------|---------------|-----------|------------------|------------------|
| 1,38 | 13,07 | 1611 | 59 | 1,90102 |
| 1,43 | 12,62 | 1611 | 73 | 1,96990 |
| 1,70 | 13,97 | 1611 | 77 | 2,34184 |
| 1,28 | 12,33 | 1661 | 52 | 1,76327 |
| 1,46 | 13,13 | 1661 | 60 | 2,01122 |
| 1,46 | 13,17 | 1661 | 62 | 2,01122 |
| 1,79 | 14,30 | 1711 | 60 | 2,46582 |
| 1,47 | 13,13 | 1711 | 48 | 2,02500 |
| 1,33 | 12,53 | 1711 | 46 | 1,83214 |
| 1,41 | 13,03 | 1762 | 49 | 1,94235 |
| 1,65 | 14,41 | 1762 | 48 | 2,27296 |
| 1,77 | 14,35 | 1762 | 50 | 2,43826 |
| 1,45 | 13,51 | 1812 | 21 | 1,99745 |
| 1,30 | 13,51 | 1812 | 30 | 1,79082 |
| 1,75 | 13,89 | 1812 | 30 | 2,41071 |
| 1,22 | 12,85 | 1862 | 23 | 1,68061 |
| 1,33 | 13,15 | 1862 | 26 | 1,83214 |
| 1,47 | 13,27 | 1862 | 30 | 2,02500 |
| 1,19 | 12,35 | 1912 | 20 | 1,63929 |
| 1,35 | 12,87 | 1912 | 23 | 1,85969 |
| 1,90 | 14,88 | 1912 | 27 | 2,61735 |

Tabela 39: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR4 (hematita pura, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) | Mol Oxiq. (x100) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|------------------|
| 1,67 | 11,83 | 1523 | 189 | 2,3005 |
| 1,98 | 13,19 | 1523 | 218 | 2,7275 |
| 2,01 | 12,80 | 1523 | 222 | 2,7689 |
| 2,04 | 13,36 | 1523 | 221 | 2,8102 |
| 1,64 | 11,93 | 1573 | 151 | 2,2592 |
| 1,83 | 12,28 | 1573 | 178 | 2,5209 |
| 1,87 | 12,94 | 1573 | 183 | 2,5760 |
| 1,37 | 13,71 | 1623 | 108 | 1,8872 |
| 1,67 | 11,64 | 1623 | 126 | 2,3005 |
| 1,81 | 12,62 | 1623 | 169 | 2,4934 |
| 1,96 | 12,45 | 1623 | 193 | 2,7000 |
| 1,27 | 11,31 | 1723 | 50 | 1,7495 |
| 1,84 | 11,86 | 1723 | 72 | 2,5347 |
| 1,96 | 12,41 | 1723 | 97 | 2,7000 |
| 1,70 | 11,89 | 1823 | 38 | 2,3418 |
| 1,88 | 12,77 | 1823 | 45 | 2,5898 |

Tabela 40: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PAR6 (hematita pura, carvão vegetal como redutor e 10,0% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | T (K) | Tempo de reação (s) | Mol O ₂ (x100) |
|----------|---------------|-------|---------------------|---------------------------|
| 1,18 | 11,77 | 1523 | 77 | 1,6255 |
| 1,48 | 12,20 | 1523 | 101 | 2,0388 |
| 1,52 | 12,43 | 1523 | 120 | 2,0939 |
| 1,26 | 11,76 | 1573 | 95 | 1,7357 |
| 1,49 | 12,48 | 1573 | 86 | 2,0526 |
| 1,59 | 12,67 | 1573 | 102 | 2,1903 |
| 1,28 | 11,84 | 1623 | 71 | 1,7633 |
| 1,35 | 12,44 | 1623 | 77 | 1,8597 |
| 1,58 | 12,83 | 1623 | 82 | 2,1765 |
| 1,30 | 11,63 | 1723 | 51 | 1,7908 |
| 1,35 | 11,53 | 1723 | 66 | 1,8597 |
| 1,36 | 12,33 | 1823 | 43 | 1,8735 |
| 1,38 | 12,07 | 1823 | 46 | 1,9010 |

Tabela 41: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR1 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|
| 1,94 | 13,20 | 1523 | 306 |
| 2,04 | 12,74 | 1523 | 348 |
| 2,05 | 12,85 | 1523 | 368 |
| 1,94 | 12,68 | 1573 | 266 |
| 1,96 | 12,58 | 1573 | 296 |
| 2,07 | 12,91 | 1573 | 336 |
| 1,83 | 12,36 | 1623 | 130 |
| 1,92 | 12,51 | 1623 | 176 |
| 2,06 | 12,98 | 1623 | 165 |
| 1,67 | 12,13 | 1723 | 81 |
| 1,76 | 12,59 | 1723 | 93 |
| 2,02 | 13,03 | 1723 | 109 |
| 1,58 | 12,14 | 1823 | 60 |
| 1,63 | 12,17 | 1823 | 62 |
| 1,92 | 12,30 | 1823 | 52 |

Tabela 42: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR2 (mistura de resíduos 1, moinha de coque como redutor e 10,0% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|
| 1,89 | 12,46 | 1573 | 208 |
| 1,92 | 12,81 | 1573 | 207 |
| 1,93 | 12,64 | 1573 | 216 |
| 1,88 | 12,55 | 1623 | 179 |
| 1,95 | 12,62 | 1623 | 192 |
| 1,97 | 12,59 | 1623 | 182 |
| 1,63 | 12,31 | 1723 | 75 |
| 1,74 | 12,56 | 1723 | 84 |
| 1,88 | 12,59 | 1723 | 84 |
| 1,98 | 12,53 | 1823 | 57 |
| 2,03 | 12,45 | 1823 | 48 |
| 2,04 | 12,63 | 1823 | 47 |

Tabela 43: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR3 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|
| 1,96 | 12,66 | 1573 | 141 |
| 2,12 | 13,05 | 1573 | 163 |
| 2,18 | 13,61 | 1573 | 164 |
| 2,03 | 12,69 | 1623 | 141 |
| 2,11 | 13,11 | 1623 | 134 |
| 2,16 | 12,88 | 1623 | 132 |
| 1,88 | 12,30 | 1723 | 109 |
| 1,95 | 12,61 | 1723 | 113 |
| 2,07 | 12,79 | 1723 | 103 |
| 1,87 | 12,39 | 1823 | 52 |
| 1,93 | 12,66 | 1823 | 53 |
| 2,02 | 12,87 | 1823 | 57 |

Tabela 44: Resultados experimentais com pelotas auto-redutoras PARR5 (mistura de resíduos 2, moinha de coque como redutor e 6,5% de cimento como redutor).

| Peso (g) | Diâmetro (mm) | Temp. (K) | Tempo de reação (s) |
|----------|---------------|-----------|---------------------|
| 1,79 | 12,30 | 1573 | 152 |
| 1,98 | 12,66 | 1573 | 156 |
| 2,02 | 12,75 | 1573 | 167 |
| 1,76 | 12,10 | 1623 | 141 |
| 1,97 | 12,52 | 1623 | 129 |
| 2,01 | 12,72 | 1623 | 142 |
| 1,76 | 12,56 | 1723 | 100 |
| 2,05 | 12,85 | 1723 | 111 |
| 2,14 | 13,05 | 1723 | 114 |
| 1,70 | 12,18 | 1823 | 54 |
| 1,87 | 12,28 | 1823 | 66 |
| 2,10 | 12,89 | 1823 | 60 |

BIBLIOGRAFIA

- 1 – FRUEHAN, R. J. – The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical Transactions B, v. 8B, jun., p. 279 – 286, 1977.
- 2 – BALDWIN, B. G. – The mechanism of reduction of iron oxides by solid coke. Journal of the Iron and Steel Institute, jan., p. 30 – 36, 1955.
- 3 – TIWARI, P.; BANDYOPADHYAY, D. & GHOSH, A. – Kinetics of gasification of carbon and carbothermic reduction of iron oxide. Ironmaking and Steelmaking, v. 19, n. 6, p. 464 – 468, 1992.
- 4 – MACKEWAN, W. M. – Kinetics of iron oxide reduction. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 218, feb., p. 2 – 6, 1960.
- 5 – RAO, Y. – The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions, v. 2, may, p. 1439 – 1447, 1971.
- 6 – SEATON, C. E.; FOSTER, J. S. & VELASCO, J. – Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions ISIJ, v. 23, p. 490 – 496, 1983.
- 7 – SRINIVASAN, N. S. & LAHIRI, A. K. – Studies on the reduction of hematite by carbon. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 8B, mar., p. 175 – 178, 1977.
- 8 – TRUJIC, V. K.; ZIVKOVIC, D. T. & GRUJICIC, D. B. – Kinetics of reduction of fired pellets with external solid reductants by modified Linder Process. Materials Transactions, JIM, v. 40, n. 6, p. 522 – 528, 1999.
- 9 – REDDY, G. V.; SHARMA, T. & CHAKRAVORTY, S. – Kinetic rate equation for direct reduction of iron ore by non-coking coal. Ironmaking and Steelmaking, v. 18, n. 3, p. 211 – 213, 1991.
- 10 – WANG, Q.; YANG, Z.; TIAN, J. et al. – Mechanisms of reduction in iron ore-coal composite pellet. Ironmaking and Steelmaking, v. 24, n. 6, p. 457 – 460, 1997.
- 11 – HUANG, B. H. & LU, W. K. – Kinetics and mechanisms of reactions in iron ore/coal composites. ISIJ International, v. 33, n. 10, p. 1055 – 1061, 1993.
- 12 – BANDYOPADHYAY, D.; CHAKRABORTI, N. & GHOSH, A. – A study on the kinetics of iron oxide reduction by solid carbon. Steel Research, v. 64, n. 7, p. 340 – 345, 1993.
- 13 – ABRAHAM, M. C. & GHOSH, A. – Kinetics of reduction of iron oxide by carbon – Ironmaking and Steelmaking, n. 1, p. 14 – 24, 1979.
- 14 – PRAKASH, S. & RAY, H. S. – Prediction of reduction kinetics of iron ore under fluctuation temperature conditions. ISIJ International, v. 30, n. 3, p. 183 – 191, 1990.
- 15 – WANG, Q.; YANG, Z.; TIAN, J. et al. – Reduction kinetics of iron ore-coal pellet during fast heating. Ironmaking and Steelmaking, v. 25, n. 6, p. 443 – 447, 1998.
- 16 – PAUL, S. & MUKHERJEE, S. – Non-isothermal and isothermal reduction kinetics of iron ore agglomerates. Ironmaking and Steelmaking, v. 19, n. 3, p. 190 – 193, 1992.
- 17 – DUTTA, S. K. & GHOSH, A. – Study of non-isothermal reduction of iron ore-coal/char composite pellet. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 25B, feb., p. 15 – 26, 1994.

- 18 – MRÓZ, J. – Non-isothermal reduction as a method of determining the softening – melting temperature of iron-ore pellets and sinters. Steel Research, v. 69, n. 12, p. 465 – 468, 1998.
- 19 – MATTAR, C. H.; TAKANO, C. e MOURÃO, M. B. – Cinética da redução não – isotérmica de minério de ferro por carbono. XXVIII Seminário de Redução de Minério de ferro, ABM, Anais, 1997.
- 20 – AJERSCH, F. – Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 26, n. 2, p. 137 – 144, 1987.
- 21 – TURKDOGAN, E. T. & VINTERS, J. V. – Reducibility of iron ore pellets and effect of additions. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 12, n. 1, p. 9 – 21, 1973.
- 22 – MOURÃO, M. B. – Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto – redutoras. Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 1988.
- 23 – MOURÃO, M. B. & CAPOCCHI, J. D. T. – Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v. 105, sep. – dec., p. 190 – 196, 1996.
- 24 – NASCIMENTO, R. C. – Uma análise microestrutural sobre pelotas auto – redutoras. Tese de doutorado, EPUSP, São Paulo, 1994.
- 25 – TIEN, R. H. & TURKDOGAN, E. T. – Mathematical analysis of reations in metal oxide/carbon mixtures. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 8B, jun., p. 305 – 313, 1977.
- 26 – MOURÃO, M. B. & CAPOCCHI, J. D. T. – Cinética de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. XLIV Congresso Anual, ABM, Anais, p. 147 – 167, 1989.
- 27 – ISHII, H. A.; NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B. et al. – Estudo da redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão mineral: uma abordagem cinética e microestrutural. XXV Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM, Anais, p. 473 – 485, 1994.
- 28 – MOURÃO, M. B. – Redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ligas ferro-carbono líquidas. Tese de Livre Docência, EPUSP, São Paulo, 1997.
- 29 – JALAN, B. P. & RAO, Y. K. – A study of rates of catalyzed Boudouard reaction. Carbon, v. 16, p. 175 – 184, 1978.
- 30 – TURKDOGAN, E. T. & VINTERS, J. V. – Effect of carbon monoxide on the rate oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. Carbon, v. 8, p. 39 – 53, 1970.
- 31 – TURKDOGAN, E. T. & VINTERS, J. V. – Catalytic oxidation of carbon. Carbon, v. 10, p. 97 – 111, 1972.
- 32 – AGRAWAL, B. B.; PRASAD, K. K.; SARKAR, S. B. et al. – Cold ore–coal composite pellets for sponge ironmaking. Part I Laboratory scale development. Inonmaking and Steelmaking, v. 27, n. 6, p. 421 – 425, 2000.
- 33 – OLIVEIRA, J. R.; TENÓRIO, J. A. S. & ASSIS, P. S. – Smelting – Reduction: Uma alternativa para a produção de gusa, aço e ferro ligas. Metalurgia & Materiais, ABM, Caderno Técnico, v. 54, n. 482, nov./dez., p. 580 e 581, 1998.
- 34 – D’ABREU, J. C. – Auto – Redução: Uma tecnologia para a siderurgia moderna. Metalurgia & Materiais, ABM, Caderno Técnico, v. 54, n. 482, nov./dez., p. 579, 1998.

- 35 – DANCY, T. E. – The kinetics of the reduction of iron oxide above 1400°C. Journal of the Iron and Steel Institute, sept., p. 17 – 23, 1951.
- 36 – MAC RAE, D. R. – Kinetic and mechanism of the reduction of solid iron oxides in iron-carbon melts from 1200 to 1500°C. Journal of Metals, dec., p. 1391 – 1395, 1965.
- 37 – LEE, J. C.; MIN, D. J. & KIM, S. S. – Reaction mechanism on the reduction of iron ore by solid carbon. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 28B, dec., p. 1019 – 1028, 1997.
- 38 – LLOYD, G. W.; YOUNG, D. R. & BAKER, L. A. – Reaction of iron oxide with iron-carbon melts. Ironmaking and Steelmaking (Quarterly), n. 1, p. 49 – 55, 1975.
- 39 – PRAKASH, S.; DHINDAW, B. K. & SENGUPTA, S. – Smelting reduction of prereduced iron ore. Ironmaking and Steelmaking, v. 24, n. 6, p. 468 – 475, 1997.
- 40 – SATO, A.; NAKAGAWA, R.; YOSHIMATSU, S. et al. – Melting rate of iron oxide pellets into iron melt. Transactions ISIJ, v. 21, p. 879 – 886, 1981.
- 41 – SATO, A.; NAKAGAWA, R.; YOSHIMATSU, S. et al. – Effect of the kind of iron oxide in reduced iron pellets on the melting rate into iron melt. Transactions ISIJ, v. 21, p. 66 – 70, 1981.
- 42 – KRISHNA MURTHY, G. G. & ELLIOTT, J.F. – Reduction of Fe_xO_y pellets with liquid Fe-C melts and determination of rate mechanism. EPD Congress, TMS, p. 867 – 884, 1992.
- 43 – GOSWAMI, M. C.; PRAKASH, S. & SARKAR, S. B. – Kinetics of smelting reduction of fluxed composite iron ore pellets. Steel Research, v. 70, n. 2, p. 41 – 45, 1999.
- 44 – SASAKI, Y. & SOMA, T. – Reduction mechanism of molten iron oxide by solid carbon. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 8B, mar., p. 189 e 190, 1977.
- 45 – MOURÃO, M. B.; RODRIGUEZ, C. A. & MALTEZ, R. S. – Cinética de reações entre óxidos de ferro e ligas ferro-carbono líquidas. XXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM, Anais, p. 480 – 492, 1995.
- 46 – HARA, Y.; ISHIWATA, N.; MIYAGAWA, S. et al. – Développement d'un procédé de fusion-réduction pour le recyclage des poussières de four électrique. La Revue de Métallurgie – CIT, mars, p. 369 – 376, 1998.
- 47 – MIN, D.-J.; FRUEHAN, R. J. – Rate of reduction of FeO in slag by Fe-C drops. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 23B, feb., p. 29 – 37, 1992.
- 48 – MOURÃO, M. B.; NASCIMENTO Jr; R. M.; MASSUDA, M. S. et al – Resistência mecânica de pelotas auto-redutoras. 48º Congresso Anual ABM, Anais, p. 1 – 13, 1993.
- 49 – AGRAWAL, B. B.; PRASAD, K. K.; SARKAR, S. B. et al. – Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking. Part 2 Plants trials in rotary kiln. Inonmaking and Steelmaking, v. 28, n. 1, p. 23 – 26, 2001.
- 50 – TAKANO, C. – Aspectos Fundamentais e tecnológicos dos efeitos dos aglomerantes na cura de pelotas auto-redutoras. Tese de Livre Docência, EPUSP, São Paulo, 1997.
- 51 – MANTOVANI, M. C. – Comportamento a frio e a quente de pelotas auto-redutoras de residuo de aciaria elétrica. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 1996.

- 52 – TAKANO, C. e ATSUMI, E. T.; - Comportamento das pelotas auto – redutoras de minério de ferro e de poeira da unidade de sinterização. XXXI Seminário de Minério de ferro, ABM, p. 495 – 505, 2000.
- 53 – ROSENQVIST, T. – Principles of Extractive Metallurgy, McGraw – Hill Kogakusha Ltda., New York, 546p., 1974.
- 54 – SILVA, M. J. – Atualização Tecnológica. Metalurgia & Materiais, ABM, nov./dez., p. 548 – 555, 1998.
- 55 – SILVA, M. J. – O lixo que vira aço. Metalurgia & Materiais, ABM, abr., p. 144–148, 1999.
- 56 – NASCIMENTO, R. C.; LENZ e SILVA, G. F. B.; CAPOCCHI, J. D. T. et al – Caracterização de resíduos de aciaria a oxigênio visando reciclagem por auto redução. XXIX Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM, p. 269 – 285, 1998.
- 57 – D’ABREU, J. C.; OLIVEIRA, L. F. R. & BENTES, M. A. G. – Auto – redução de briquetes de resíduos siderúrgicos. . XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM, p. 441 – 451, 1999.
- 58 – ASSIS, P. S. & SAMPAIO, R. D. – Novos processos de produção de ferro primário. ABM, São Paulo, 250 p., 1995.
- 59 – TENÓRIO, J. A.; OLIVEIRA, J. R. & ASSIS, P. S. – Redução de minérios: consolidação do estudo de novos processos. Metalurgia & Materiais, ABM, caderno técnico, out., p. 515, 1999.
- 60 – ITAYA, H.; HARA, Y.; TAGUCHI et al. – Development of a smelting – reduction process for steelmaking dust recycling. La Revue de Métallurgie – CIT, jan., p. 63 – 70, 1997.
- 61 – GUDENAU, H. W.; LUKAT, B. e STOESSER, K. Recycling of agglomerated dusts of the iron and steel industry with embedded carbon. Steel Research, v. 69, n. 10 +11, p. 391 – 397, 1998.
- 62 – SANTOS, D. M.; LENS e SILVA, G. F.; MOURÃO, M. B. et al. – Análise cinética da reciclagem a oxigênio na forma de pelotas auto – redutoras obtidas por técnica de otimização linear linear em elevadas temperaturas. XXXI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação, ABM, 2000.
- 63 – NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B. e TAKANO, C. et al – Caracterização e viabilização para reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos, 55º Congresso Anual ABM, 2000.
- 64 – TAKANO, C.; NASCIMENTO, R. C. e MOURÃO, M. B. et al – Recycling of solid wastes containing iron from integrated steel making plant. Second Japan – Brazil Symposium on dust processing – energy – environment in metallurgical industries, 2000.
- 65 – MOLLOSEAU, C. L. & FRUEHAN, R. J. – Waste oxide during oxygen steelmaking. Steelmaking Conference Proceedings, p. 303 – 313, 2000.
- 66 – COLPAERT, H. – Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 412p., 1974.
- 67 – CHIAVERINI, V. – Aços e ferro fundidos. ABM, 6ª ed., São Paulo, p. 471 – 484, 1990.
- 68 – NISHIOKA, K.; SHIMIZU, M. e MURAYAMA, T. – Reduction of carbon composite iron oxide pellets. Third Japan – Brazil Symposium on dust processing – energy – environment in metallurgical industries. São Paulo, p. 47 – 60, 2001.

- 69 – IGUCHI, Y. e MENG, F. – Melting formation starting temperature in iron-ore-coal composite pellet heated at elevated temperatures. Third Japan – Brazil Symposium on dust processing – energy – environment in metallurgical industries. São Paulo, p. 75 – 90, 2001.
- 70 – PRAKASH, S.; GOSWAMI, M. C.; MAHAPATRA, A. K. S. et al. – Morphology and reduction kinetics of fluxed iron ore pellets. . Ironmaking and Steelmaking, v. 27, n. 3, p. 194 – 201, 2000.
- 71 – LU, W-K. e HUANG, D. F. – The evolution of ironmaking process based on coal – containing iron ore agglomerates. ISIJ International, v. 41, n. 8, p. 807–812, 2001.
- 72 – CORDEIRO, N. B. – Modelamento matemático da descarburção no desgaseificador a vácuo com circulação. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense – UFF, Volta Redonda, 1997.
- 73 – GUTHRIE, R. I. L. – Engineering in process metallurgy, Oxford Science Publications, New York, 475p., 1989.
- 74 – ADAMIAN, R. – Termoquímica Metalúrgica. ABM, São Paulo, 347p., 1985.
- 75 – KUBASCHEWSKI, O; EVANS, E. LL. e ALCOCK, C. B. – Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, 4ª ed, Oxford, 1974.
- 76 – CARVALHO, J. L. R.; ASSIS, P. S.; CAMILO, R. D. et al. – Dados Termodinâmicos para Metalurgistas, Dep^{to} de Eng^a Metalúrgica – UFMG, Belo Horizonte, 1977.
- 77 – CHIPMAN, J. e ELLIOTT, J. F. – Electric furnace steelmaking. AIME, cap. 16, pág. 95 – 178, 1967.
- 78 – MUAN, A. e OSBORN, E. F. – Phase equilibria among oxides in steelmaking. Addison – Wesley Publishing Company, INC., 1965.

APÊNDICE

Características das escórias

Estimativa da Basicidade

Tanto nos ensaios de auto-redução (termogravimétricos), quanto nos de fusão-redução ocorreram gerações de escórias. Nos ensaios termogravimétricos não houve fusão das pelotas. Assim, o ferro metálico obtido estava junto com a escória, ao contrário do que ocorreu nos de fusão-redução em que houve a separação do ferro reduzido (líquido) da camada de escória que sobrenada o banho metálico.

A basicidade de todas as escórias geradas foram calculadas de acordo com a equação 26, independente do processo e do tipo de pelota a que fora submetida. A análise das condições em que estas escórias foram formadas, contaram com o auxílio do levantamento realizado na revisão bibliográfica e também das informações contidas no diagrama de fase descrito na figura 108 (página 167), para as possíveis reações que poderiam estar ocorrendo, de acordo com a temperatura em que ocorreram os experimentos tanto termogravimétricos quanto os de fusão-redução.

$$B = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (26)$$

Onde:
B = basicidade da escória;
%CaO = Porcentagem de CaO contido na escória;
%SiO₂ = Porcentagem de SiO₂ contida na escória.

Os constituintes do cimento Portland ARI foram os únicos elementos formadores de escória para todos os tipos de pelotas convencionais aglomeradas a frio. A moinha de coque no caso das pelotas auto-redutoras de hematita pura também contribuiu com elementos formadores de escória, juntamente com o cimento utilizado como aglomerante. Nos outros tipos de pelotas auto-redutoras de hematita pura a escória formada foi proveniente do cimento utilizado como aglomerante.

Após a realização dos balanços de massa para obter as quantidades formadas dos referidos óxidos descritos na equação 26, nas escórias oriundas dos

diversos tipos de pelotas empregadas neste trabalho, é que se efetuou a estimativa da basicidade. Posteriormente com o auxílio de um diagrama ternário para o sistema CaO–Al₂O₃–SiO₂ (figura 108 – página 167) obteve-se os valores das isotérmicas líquidus aproximados. O balanço de massa utilizado é mostrado nas equações de 27 a 29. O termo $M_{\text{resíduos}}$ da equação 27, foi utilizado somente para as pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos. Nos demais balanços esta parcela foi nula. A tabela 45 (página 167) mostra a estimativa da basicidade da escória encontrada para cada tipo de pelota auto-redutora, ou não, utilizada neste trabalho.

$$\text{Peso da escória} = M_{\text{resíduos}} + M_{\text{cimento}} \quad (27)$$

$$M_{\text{cimento}} = Q_{\text{cimento}} \times (\% \text{SiO}_2) + Q_{\text{cimento}} \times (\% \text{CaO}) + Q_{\text{cimento}} \times (\% \text{Al}_2\text{O}_3) + Q_{\text{cimento}} \times (\% \text{MgO}) + Q_{\text{cimento}} \times (\% \text{CaO livre}) \quad (28)$$

$$M_{\text{resíduo}} = Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{SiO}_2) + Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{CaO}) + Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{Al}_2\text{O}_3) + Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{MgO}) + Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{MnO}) + Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{S}) + Q_{\text{resíduo}} \times (\% \text{P}) \quad (29)$$

Onde:

- $Q_{\text{resíduo}}$ = Peso total da mistura de resíduos a ser utilizada, respeitando as proporções pré-definidas na tabela 5 (página 26);
- Q_{cimento} = Peso de cimento de acordo com o tipo de pelota que se desejava produzir;
- (% elemento) = As porcentagens dos elementos formadores de escória foi descrita nas tabelas 4 (página 25) e 8 (página 27) para aqueles contido nos resíduos siderúrgicos e no cimento, respectivamente.

A partir das informações descritas na tabela 45 (página 167) observa-se que a maioria das escórias formadas, tanto nos ensaios termogravimétricos, quanto nos de fusão-redução estão no estado sólido. As escórias formadas nos ensaios de fusão-redução de as pelotas auto-redutoras de resíduos siderúrgicos PARR3 e PARR5 podem ter interferido na realização dos experimentos devido a sua mais baixa faixa de temperatura de fusão.

Tabela 45: Característica de basicidade das escórias geradas de pelotas aglomeradas a frio *.

| Tipo | Basicidade | Temperatura isoterma líquidus (K) |
|-------|------------|-----------------------------------|
| PC2 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PC3 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PAR1 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PAR2 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PAR3 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PAR4 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PAR5 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PAR6 | 3,375 | entre 2373 e 2473 |
| PARR1 | 2,02 | ≈ 2273 |
| PARR2 | 2,20 | ≈ 2473 |
| PARR3 | 1,30 | entre 1673 e 1773 |
| PARR4 | 1,50 | entre 1773 e 1873 |
| PARR5 | 1,30 | entre 1673 e 1773 |

* As características de composição de cada um dos mencionados tipos de pelotas encontram-se descritos na tabela 9 (página 38).

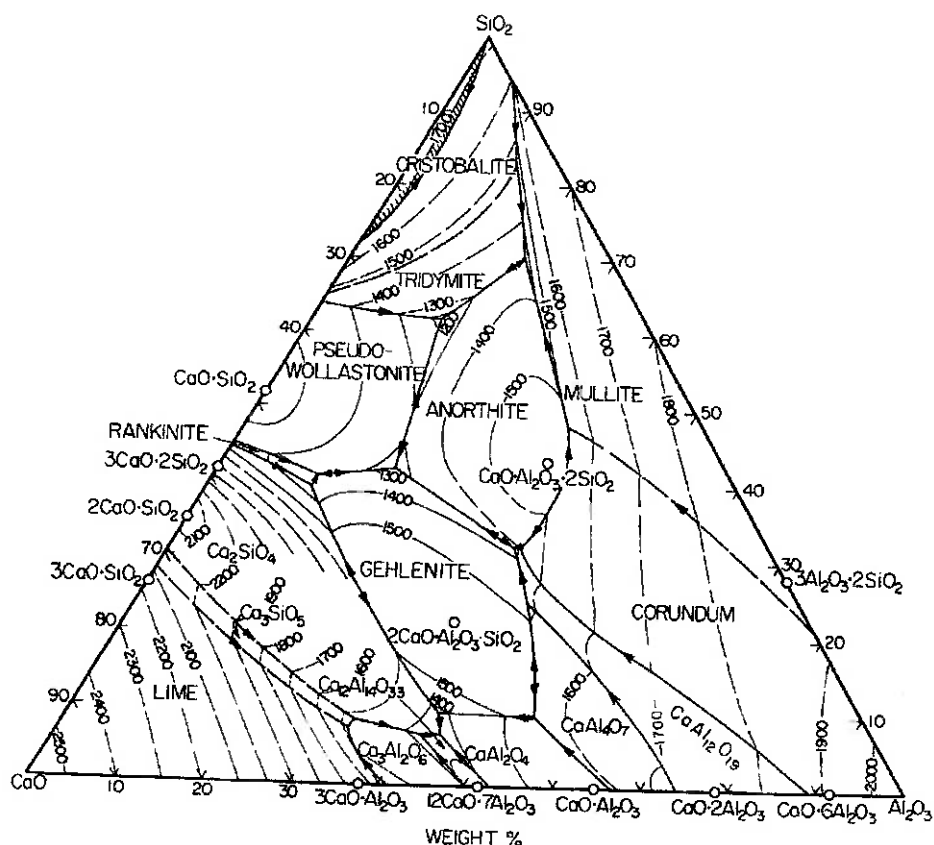


Figura 108: Diagrama de fase para o sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Temperaturas das isotermas líquidus em graus Celcius.

Quantidade de escória/pelota

Após a estimativa da basicidade, realizado através do balanço de massa anterior, calculou-se a partir daqueles dados disponíveis, a quantidade de escória contida por pelota. Os valores descritos na tabela 46 referem-se somente as pelotas de resíduos siderúrgicos, pois estas contêm teores elevados de escória, se comparadas com os demais tipos utilizados.

Tabela 46: Quantidade de escória por pelota auto-redutora de resíduo siderúrgico de diferentes composições químicas *.

| Tipo | Temp. (K) | Peso da pelota (g) | | Escória contida na pelota | | % S (escória/pelota) | % P (escória/pelota) |
|-------|-----------|--------------------|--------------|---------------------------|-------|----------------------|----------------------|
| | | Total | Sem aglomer. | Peso (g) | (%) | | |
| PARR1 | 1723 | 2,02 | 1,889 | 0,414 | 20,49 | 1,26 | 1,48 |
| PARR2 | 1823 | 2,03 | 1,827 | 0,481 | 23,70 | 1,42 | 1,23 |
| PARR3 | 1823 | 2,02 | 1,889 | 0,447 | 22,13 | 1,77 | 1,88 |

* As características de composição de cada um dos mencionados tipos de pelotas auto-redutoras encontram-se descritos na tabela 9 (página 38).

Através da tabela 46 observa-se que ao redor de 22% em média de cada pelota utilizada neste trabalho é constituída somente de escória. Este valor significa que, a cada cinco pelotas ensaiadas, independente da temperatura, uma é como se fosse composta somente de elementos formadores de escória. Há que se ressaltar que este valor de 22% trata-se de um valor teórico, e que na prática, pode-se ter uma quantidade maior de escória, devido a retenção de material que se desejaria recuperar. Estas pelotas também contêm elevado teor de enxofre e fósforo em sua composição química. Os valores de enxofre e fósforo foram levantados a partir de todos os balanços de massa demonstrados anteriormente e com as informações provenientes das tabelas 4 e 5 (páginas 25 e 26, respectivamente).

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são relacionadas algumas propostas para pesquisas que podem vir a ser desenvolvidas, utilizando-se as metodologias empregadas neste trabalho. Estas propostas advêm de observações realizadas no decorrer da execução deste trabalho, que também podem ser objeto de um estudo acadêmico mais acurado. Assim, essas pesquisas podem contribuir para a melhoria das práticas de operação industrial seja em processos tradicionais, seja em alternativos, na recuperação do ferro metálico.

1. Utilizar pelotas auto-redutoras de hematita pura e de resíduos siderúrgicos, na auto-redução até a 1723K,;
2. Analisar o efeito da granulometria na redução das pelotas convencionais e auto-redutoras, tanto de óxido de ferro puro quanto minério de ferro e resíduos siderúrgicos no processo de fusão-redução;
3. Verificar o efeito de pelotas convencionais de resíduos siderúrgicos no processo de fusão-redução e também de minério de ferro;
4. Analisar o efeito de outros tipos de aglomerantes, como o melaço, na fusão-redução de pelotas auto-redutoras;
5. Estender este estudo efetuado, para a recuperação de outros metais de interesse econômico, contidos em resíduos industriais, para a caracterização de sua viabilidade tecnológica.