MARCELO BREDA MOURÃO
Engenheiro Metalurgista, EPUSP, 1976
Mestre em Engenharia Metalúrgica, EPUSP, 1981
Doutor em Engenharia Metalúrgica, EPUSP, 1988

REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO POR CARBONO DISSOLVIDO EM LIGAS FERRO-CARBONO LÍQUIDAS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Professor Livre Docente junto ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

São Paulo, 1997

Nº Sistema 928 182
20/11/97

Nº Func. / Autor: 573850/ PMT

Defesa: 25/06/97
149p.

FT-1029
DEDALUS - Acervo - EPBC
31200031479

Mourão, Marcelo Breda
Redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ligas Fe-C líquidas São Paulo, 1997.
149p.

Tese (Livre Docência)-Escola Poltécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

1. Siderurgia 2. Redução carbotérmica I. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t

BC
Universidade de São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FT-1029

Este trabalho é dedicado a Mari Alice

Agradecimentos

Aos alunos de graduação da EPUSP Cássio A. Rodriguez, Marcelo A. Camelo e Ricardo S. Maltez, pela inestimável ajuda na parte experimental.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais João Paulo Jansen, Danilo A. Almeida Filho e Márcia Ribeiro, pelo apoio laboratorial. A Cláudia F. de Lima e Clélia de Lourdes L. Meguerditchian, da Biblioteca do PMT, pelo auxílio bibliográfico. A Ivo de Macedo, pelos serviços de cópias xerográficas.

Ao Eng. (ME) Júlio César Dutra, pela operação do MEV do PMT; ao Prof. Dr. Henrique Kahn e a Sandra Garcia Gabas e Gabriela Campos Fronzaglia, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do PMI, pelas análises no MEV e por Difração de Raios-X; ao Eng. (ME) Daniel Rodrigues, do IPT, pelas análises térmicas diferenciais; ao Prof. Dr. Hélio Goldenstein, pela ajuda metalográfica.

A Paulo Blikstein, Dr. Douglas Gouveia e Prof. Marcelo Martorano pela ajuda na área de informática. Aos Profs. Drs. José D.T. Capocchi, Cyro Takano e Jorge A.S. Tenório, do Grupo de Processos do PMT, pelo apoio cotidiano. Ao Dr. Ramiro da Conceição do Nascimento Jr e a Prof. Dra Neusa Alonso-Falleiros por valiosas discussões.

À FAPESP por concessão de Auxílio à Pesquisa que viabilizou este trabalho, e ao CNPq por concessão de bolsa de pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, por todas as facilidades oferecidas.

RESUMO

Estudou-se a redução de óxidos de ferro por carbono contido em ligas ferro-carbono líquidas quando o óxido de ferro é adicionado na forma de pelotas, a temperaturas na faixa 1523 K-1973 K. A técnica experimental empregada para medir tempos de reação foi a de aumento de pressão a volume constante do reator. Em todas as experiências empregou-se cadinhos de grafita, de forma que o banho inicial sempre estava saturado em carbono. As variáveis estudadas foram tipo e peso de óxido, temperatura do ensaio, área externa de óxido, densidade da pelota e área da superfície livre do banho. Foram também realizadas experiências de interrupção da reação para exame de pelotas parcialmente reduzidas, que foram examinadas através de microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energia. Verificou-se que o tempo de reação aumenta com o aumento do peso da pelota, e diminui com o aumento da temperatura, com o aumento da área externa do óxido e com o aumento da área da superfície livre do banho, ao passo que a densidade da pelota não afeta este tempo. Pelotas de óxido de ferro contendo óxido de magnésio reagem mais lentamente que aquelas obtidas com óxidos puros. Verificou-se ainda que a variação da velocidade de reação com a temperatura apresenta transição de comportamento a temperaturas em torno do ponto de fusão da wustita, quando o óxido de ferro contém baixo teor de impurezas. A análise dos resultados permitiu que diversos aspectos relacionados à fenomenologia e cinética destas reações fossem esclarecidos.

ABSTRACT

This work is an investigation of the reduction of iron oxides by carbon dissolved in liquid iron-carbon alloys; the iron oxides were added as pellets, in the temperature range 1523 K-1973 K. The experimental technique employed was that of constant volume pressure increase (CVPI). Graphite crucibles were used in all the experiments; in this way the initial bath was carbon saturated. The parameters studied were: oxide type and weight, temperature, oxide outer area, free surface area of the bath and pellet's density. Experiments were also performed in order to obtain partially reduced pellets. The samples obtained were examined through scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. It has been determined that the reaction time increases with the increase in the pellet weight, and decreases with the increase in temperature, with the increases in the oxide outer area and with the increase in the bath free surface area, whereas the pellet density has no effect on the reaction time. Iron oxide pellets containing magnesium oxide reacts slower than purer pellets. It has also been determined that the effect of temperature on the reaction rate depends on the temperature range: at temperatures below the melting point of wustite the rate is more affected by temperature than above the wustite melting point. Analysis of the obtained results lead to a better understanding of the reaction mechanism.

Indice

AGRADECIMENTOS II

RESUMO III

ABSTRACT IV

INDICE V

LISTA DE FIGURAS VIII

LISTA DE TABELAS XII

I. INTRODUÇÃO 1

I.1: Os novos processos de obtenção de ferro e aço 1

I.2: Processos de fusão-redução em banho líquido 4
I.2.1.: A iniciativa japonesa [9-14] 5
I.2.2- A iniciativa americana [15-18] 7
I.2.3- O processo HISmelt [19-20] 9

I.3: Fundamentos dos Processos de Fusão-Redução em Banho Líquido 10

I.4: Objetivo do Trabalho 16

II REVISÃO TEÓRICA 17

II.1 Interações entre óxidos de ferro e carbono a altas temperaturas 17

II.2 Redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ferro líquido 18

II.3 Efeito das principais variáveis sobre a cinética de reação de óxidos de ferro com carbono dissolvido em ferro líquido 21
II.3.1 Efeito do teor de carbono no banho 21
II.3.2 Efeito da pressão 23
II.3.3 Efeito da composição do gás no reator 24
II.3.4 Efeito do tipo de óxido adicionado 24
II.3.5 Efeito do peso de óxido 26

II.4 Redução de óxidos de ferro contidos em escórias líquidas por carbono dissolvido em ferro líquido 29

II.5 Modelos matemáticos de redução de FeO em escórias por banhos ferro-carbono 45
II.5.1 Modelo de Min e Fruehan 45
II.5.2 Modelo de Paul et al 49

III MATERIAIS E MÉTODOS 51

III.1 Os óxidos de ferro 51

II.2 Os cadinhos e o banho metálico 55

III.3 Preparação e Caracterização das Pelotas 56

III.4 O Equipamento 59

III.5 O procedimento experimental 64
III.5.1 Experiências cinéticas 64
III.5.2 Experiências de interrupção da reação 65
III.5.3 Experiências Preliminares 67

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO 69

IV.1 Introdução 69

IV.2 Ensaios cinéticos 69
IV.2.1 Descrição fenomenológica 69
IV.2.2 Medidas de tempo de reação em função do tipo e peso das pelotas 71
IV.2.3 Efeito da Temperatura 75
IV.2.4 Considerações sobre velocidades específicas de reação 78
IV.2.5 Efeito da área externa da pelota 80
IV.2.6 Efeito da densidade da pelota 81
IV.2.7 Efeito da área da superfície do banho 83
IV.2.8 Cálculo de velocidades específicas e absoluta de reação 85

VI.3 Experiências de interrupção da reação 92

IV.4 Análise Quantitativa dos Resultados 105
IV.3.1 Análise baseada no mecanismo por intermediários gasosos 105
IV.4.2 Análise baseada no mecanismo por "reação direta" 119

IV. 5 Sumário 122

V CONCLUSÕES 125

APENDICE 1 128

Dados termodinâmicos de interesse para este trabalho 128

APENDICE 2 130

Análise por Difração de Raiox-X 130

APENDICE 3 132

Resultados de análise térmica diferencial 132
Minério Carajás 132
Minério Cauê 134
Hematita Pura 136

APENDICE 4 138

Cálculo da Área Submersa da Pelota 138

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 140

Lista de Figuras

FIG. 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DIOS [14]. 7

FIG. 2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO HISMELT[19]. 10

FIG. 3: PRINCIPAIS REGIÕES DE UM REATOR DE FUSÃO-REDUÇÃO[26]. 11

FIG. 4: RELAÇÃO ENTRE CONSUMO DE CARVÃO, GRAU DE PÓS-COMBUSTÃO E VOLUME DE GASES GERADOS EM PROCESSO DE FUSÃO-REDUÇÃO[28] 12

FIG. 5: PRINCIPAIS REAÇÕES QUE OCORREM EM UM REATOR DE FUSÃO-REDUÇÃO [28] 12

FIG. 6: VARIAÇÃO DO TEOR DE CARBONO COM O TEMPO DE REAÇÃO ENTRE GOTAS DE FERRO-CARBONO E ESCÓRIAS CONTENDO FEO[28] 13

FIG. 7: VOLUME DE CO LIBERADO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO ENTRE ESCÓRIAS CONTENDO FEO E GRAFITA[28] 14

FIG. 8: DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE METAL NA ESCÓRIA EM FUNÇÃO DA ALTURA DA ESCÓRIA EM REATOR DE FUSÃO-REDUÇÃO[12] 14

FIG. 9: COMPILAÇÃO DE RESULTADOS SOBRE REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO A ALTAS TEMPERATURAS[34]. 18

FIG. 10: VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO DE PELOTAS DE ÓXIDO DE FERRO COM O TEOR DE CARBONO DO BANHO[37]. 22

FIG. 11: VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO COM A ATIVIDADE DE CARBONO DO BANHO, PARA ÓXIDO DE FERRO LÍQUIDO ADICONADO A BANHOS FERRO-CARBONO[39]. 23

FIG. 12 : PORCENTAGEM DE REDUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA PARA REDUÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO POR FERRO SATURADO EM CARBONO[38]. 25

FIG. 13: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO DE PELOTAS DE ÓXIDOS DE FERRO, PARA REAÇÃO COM FERRO SATURADO EM CARBONO[41].26

FIG. 14: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO E DO TEOR DE ÓXIDO DE FERRO DE BRIQUETE, PARA REAÇÃO COM FERRO SATURADO EM CARBONO A 1520°C[38]. 27

FIG. 15: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA E DA TEMPERATURA, PARA REAÇÃO COM FERRO SATURADO EM CARBONO[41]. 28

FIG. 16: TEOR DE FEO NA ESCÓRIA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA EXPERIÊNCIAS EM CADINHO DE GRAFITA CONTENDO OU NÃO FERRO SATURADO EM CARBONO. 30

FIG. 17: ESQUEMATIZAÇÃO DE REAÇÃO DE DESCARBURAÇÃO DE GOTAS METÁLICAS EM ESCÓRIAS FERRUGINOSAS. 36

FIG. 18: INFLUÊNCIA DO GRAU DE OXIDAÇÃO DA ESCÓRIA SOBRE A VELOCIDADE DE DESCARBURAÇÃO DE GOTAS FE-C. 39

FIG. 19: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA REAÇÃO ENTRE GOTAS DE FE-C E ESCÓRIAS CONTENDO FEO. 40

FIG. 20: TEOR DE CARBONO EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEOR DE FEO DA ESCÓRIA REAGENTE COM GOTAS FE-C. 41

FIG. 21: EFEITO DO ENXÔFRE CONTIDO NO METAL SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO ENTRE FE-C E ESCÓRIAS CONTENDO FEO. 42

FIG. 22: EFEITO DO TEOR DE CARBONO CONTIDO NO METAL SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO ENTRE FE-C E ESCÓRIAS CONTENDO FEO. 43

FIG. 23: ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL EMPREGADO PARA O ESTUDO DO EFEITO DO REVESTIMENTO DO CADINHO COM MO SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO ENTRE FE-C E ESCÓRIAS CONTENDO FEO. 44

FIG. 24: MICROFOTOGRAFIA OBTIDA EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DE MINÉRIO DE FERRO CAUÊ (IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS). 53

FIG. 25: MICROFOTOGRAFIA OBTIDA EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DE MINÉRIO DE FERRO CARAJÁS (IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS). 54

FIG. 26: IMAGENS DE REGIÕES INTERNAS DE PELOTAS SINTERIZADAS, OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: A) CAUÊ, B) CARAJÁS, C) HEMATITA PURA. 58

FIG. 27: ESQUEMA DO SUPORTE DO EQUIPAMENTO. 60

FIG. 28: ESQUEMA DO REATOR EXPERIMENTAL. 61

FIG. 29: CONEXÕES ENTRE O EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL E EQUIPAMENTOS AUXILIARES. 62

FIG. 30: VISTA DO REATOR EXPERIMENTAL 63

FIG. 31: VISTA GERAL DO CONJUNTO EXPERIMENTAL. 63

FIG. 32: CURVA TÍPICA PRESSÃO *VERSUS* TEMPO OBTIDA EM UMA DAS EXPERIÊNCIAS. 65

FIG. 33: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA E DA TEMPERATURA, PARA PELOTAS DE HEMATITA SINTÉTICA. 72

FIG. 34: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA E DA TEMPERATURA, PARA PELOTAS DE MINÉRIO CARAJÁS. 73

FIG. 35: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA E DA TEMPERATURA, PARA PELOTAS DE MINÉRIO CAUÊ. 73

FIG. 36: TEMPOS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA, CALCULADOS DE ACORDO COM AS CORRELAÇÕES OBTIDAS. 74

FIG. 37:CURVAS DE LN DA VELOCIDADE ABSOLUTA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ABSOLUTA PARA OS TRÊS TIPOS DE PELOTA. 77

FIG. 38: VELOCIDADES ABSOLUTAS DE REAÇÃO. 88

FIG. 39: VELOCIDADES ESPECÍFICAS BASEADAS NA ÁREA EXTERNA DA PELOTA. 89

FIG. 40: VELOCIDADES ESPECÍFICAS BASEADAS NA ÁREA SUBMERSA DA PELOTA.89

FIG. 41: VELOCIDADES ESPECÍFICAS BASEADAS NA ÁREA DA SEÇÃO DO CADINHO.91

FIG. 42: ASPECTO DAS PELOTAS RECUPERADAS E DO BANHO METÁLICO CORRESPONDENTE PARA TRÊS TEMPOS DE REAÇÃO. 92

FIG. 43: PELOTA RETIRADA DO BANHO APÓS 15 S DE REAÇÃO. 93

FIG. 44: MICROGRAFIA DE REGIÃO JUNTO À SUPERFÍCIE DO METAL QUE FORMAVA O BANHO, RESFRIADO APÓS 15 S DE REAÇÃO. AUMENTO 20 X, ATAQUE DE NITAL. 94

FIG. 45: MICROFOTOGRAFIA DE PELOTA DE HEMATITA PURA APÓS REAÇÃO POR 28 S COM BANHO FERRO-CARBONO A 1723 K (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 94

FIG. 46 MICROFOTOGRAFIA DE PELOTA DE HEMATITA PURA APÓS REAÇÃO POR 32 S COM BANHO FERRO-CARBONO A 1723 K (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 95

FIG. 47: MICROFOTOGRAFIAS DE PELOTA DE HEMATITA PURA APÓS REAÇÃO POR 10 S COM BANHO FERRO-CARBONO A 1773 K (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 97

FIG. 48: ASPECTO MACROSCÓPICO DE PELOTAS DE ÓXIDO DE FERRO PARCIALMENTE REAGIDAS COM BANHO FERRO-CARBONO. 98

FIG. 49: MICROFOTOGRAFIA DE PELOTA DE HEMATITA PURA PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1743 K. (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 99

FIG. 50: MICROGRAFIA DE PELOTA CAUÊ PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1743 K, POR TEMPO MÉDIO (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 100

FIG. 51: DETALHE DA MESMA AMOSTRA DA FIGURA ANTERIOR (PELOTA CAUÊ PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1743 K, POR TEMPO MÉDIO MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 100

FIG. 52: MICROGRAFIA DE PELOTA CAUÊ PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1713 K, POR TEMPO CURTO (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 101

FIG. 53: MICROGRAFIA DE PELOTA CARAJÁS PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1793 K, TEMPO MÉDIO (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS) 102

FIG. 54: MICROGRAFIA DE PELOTA CARAJÁS PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1793 K, TEMPO LONGO (MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 102

FIG. 55: DETALHE DA AMOSTRA DA FIGURA ANTERIOR (PELOTA CARAJÁS PARCIALMENTE REAGIDA COM BANHO FERRO-CARBONO A 1793 K, TEMPO MÉDIO MEV, ELÉTRONS RETROESPALHADOS). 103

FIG. 56: DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO FEO-MGO 104

FIG. 57: VELOCIDADES ABSOLUTAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA PELOTAS CAUÊ EM CADINHO DE 0,04 M DE DIÂMETRO. 111

FIG. 58 VELOCIDADES ABSOLUTAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA PELOTAS CARAJÁS EM CADINHO DE 0,04 M DE DIÂMETRO. 111

FIG. 59: VELOCIDADES ABSOLUTAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA PELOTAS DE HEMATITA PURA EM CADINHO DE 0,04 M DE DIÂMETRO. 112

FIG. 60: VELOCIDADES ABSOLUTAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA PELOTAS CAUÊ EM CADINHO DE 0,07M DE DIÂMETRO. 112

FIG. 61: VELOCIDADES ABSOLUTAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA PELOTAS CARAJÁS EM CADINHO DE 0,07M DE DIÂMETRO. 113

FIG. 62: VELOCIDADES ABSOLUTAS EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA PELOTAS DE HEMATITA PURA EM CADINHO DE 0,07M DE DIÂMETRO. 113

FIG. 63: VELOCIDADES ESPECÍFICAS CALCULADAS E EXPERIMENTAIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. 115

FIG. 64: VELOCIDADES ESPECÍFICAS TEÓRICAS EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA ABSOLUTA, CALCULADAS NO PRESENTE TRABALHO. 117

FIG. 65: CURVAS DE LN VABS EM FUNÇÃO DE 1/T PARA FAIXAS SUPERIOR E INFERIOR DE TEMPERATURAS, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ÓXIDO DE FERRO.118

Lista de Tabelas

TABELA 1: POSSIBILIDADES DE INTERAÇÃO ENTRE ÓXIDOS DE FERRO E CARBONO. 17

TABELA 2: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS EMPREGADAS EM ESTUDOS ANTERIORES. 19

TABELA 3: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS MINÉRIOS CAUÊ E CARAJÁS, COMO EMPREGADOS NA FABRICAÇÃO DAS PELOTAS; EM PORCENTAGEM POR FAIXA GRANULOMÉTRICA, EM MICRONS. 51

TABELA 4:COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MINÉRIOS UTILIZADOS 52

TABELA 5: DENSIDADES APARENTES MÉDIAS DOS TIPOS DE PELOTAS EMPREGADOS NESTE TRABALHO. 57

TABELA 6: RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES. 68

TABELA 7: RESULTADOS DE TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA, DA TEMPERATURA E DO TIPO DE PELOTA.. 71

TABELA 8: COEFICIENTES DA EQUAÇÃO DE TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DA PELOTA. 74

TABELA 9: TEMPOS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. 77

TABELA 10:TEMPOS DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PELOTAS ADICIONADAS SIMULTÂNEAMENTE NO BANHO. 81

TABELA 11: RESULTADOS DE TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO 82

TABELA 12: TEMPO DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO PESO DAS PELOTAS E DA TEMPERATURA DO BANHO CONTIDO EM CADINHO DE 0,070 M DE DIÂMETRO.83

TABELA 13: TEMPOS DE REAÇÃO REAIS E PREVISTOS. 84

TABELA 14: VELOCIDADE ABSOLUTA E VELOCIDADES ESPECÍFICAS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PELOTAS ADICIONADAS SIMULTÂNEAMENTE AO BANHO. 86

TABELA 15: VELOCIDADE ABSOLUTA E VELOCIDADES RELATIVAS EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DAS PELOTAS. 87

TABELA 16: TEORES DE FERRO E OXIGÊNIO EM AMOSTRAS PARCIALMENTE REAGIDAS 95

TABELA 17: RESULTADOS DAS ANÁLISES POR DISPERSÃO DE ENERGIA NAS AMOSTRAS DAS FIG. 53 E FIG. 54 103

TABELA 18: VALORES DAS CONSTANTES CINÉTICAS DISPONÍVEIS NA LITERATURA. 109

TABELA 19: ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTE EM FUNÇÃO DO INTERVALO DE TEMPERATURA E TIPO DE ÓXIDO DE FERRO, EM CADINHO DE 0,07M DE DIÂMETRO. 119

I. INTRODUÇÃO

I.1 Os novos processos de obtenção de ferro e aço

A obtenção de ferro primário, proveniente de minérios de ferro, é a operação unitária mais importante e mais estudada da metalurgia. A metalurgia do ferro teve seu início por volta do século 15 aC, depois portanto da metalurgia do cobre, do bronze e do estanho. Por aproximadamente 3000 anos ferro foi obtido por redução a baixa temperatura com carvão vegetal, sendo obtido na forma pastosa. O alto forno surgiu no fim do século dezesseis, ainda empregando carvão vegetal; coque começou a ser usado no começo do século dezoito[1], e o aquecimento regenerativo de ar através de Cowpers começou em meados do século dezenove[2]. O desenvolvimento da metalurgia do ferro nestes séculos foi essencialmente empírico. Apenas no começo do século XX foram estabelecidas as bases para uma abordagem científica do processo, com a definição das reações do sistema Fe-O-C-H[3]. A partir deste conhecimento, proliferaram estudos sobre redução de minérios de ferro por redutores gasosos e carbonáceos, direcionados ao entendimento do alto forno, e que também foram fundamentais para o desenvolvimento de processos de redução direta. Impossível fazer aqui uma revisão de todo o conhecimento acumulado sobre o assunto nestas últimas décadas; citam-se algumas revisões referenciais apenas para registro[4-6]. As consequencias deste intenso trabalho de pesquisa foram, por um lado, o alto grau de desenvolvimento atingido pelos modernos altos fornos e, por outro, a procura de processos alternativos cada vez mais eficientes.

A produção de ferro primário baseada em altos-fornos a coque está fortemente estabelecida, apresentando características técnicas e econômicas excepcionais. Desenvolvimentos recentes visam aprimorar ainda mais a performance da rota coqueria-sinterização-alto-forno, dentre os quais pode-se

citar [7,8] injeção de altas taxas de carvão, enriquecimento de sopro, operação com 100% de oxigênio, além do desenvolvimento de novos processos de aglomeração e coqueificação, mais flexíveis em relação às matérias primas e menos danosos ao meio ambiente.

Mais recentemente, surgiu um interesse renovado no desenvolvimento de novas tecnologias de obtenção de ferro e aço, motivado por fatores como os custos cada vez mais elevados de operação e reconstrução de coquerias, a necessidade de se aproveitar finos de minério, um mercado muito competitivo, exigindo flexibilidade em termos de níveis de produção e variações na matéria prima, encarecimento de carvões coqueificáveis, e legislação ambiental cada vez mais severa.

Deste modo, existe atualmente um esforco a nível internacional com o objetivo de desenvolver processos alternativos de obtenção de ferro e aço[9-20]. Este esforço tem como estímulo algumas características intrínsecas do processo clássico que podem impedir ou inviabilizar a sua aplicação dentro de certas circunstâncias. Estas características são:

-alta escala de produção (maior que 1,5 Mt/ano),

-necessidade de aglomeração do minério,

-necessidade de coque metalúrgico,

-degradação do meio ambiente.

Atualmente, além dos altos-fornos a coque, ferro primário é obtido em escala industrial por processos de redução direta e, específicamente no caso brasileiro, através de altos-fornos a carvão vegetal.

Os processos convencionais de redução direta, dos quais os mais bem sucedidos são baseados no uso de gás natural como fonte de redutor e combustível (Midrex, HyL), mostraram-se mais como alternativa localizada, e tem pequena participação na produção total. Espera-se que as tecnologias

desenvolvidas nesta área tenham participação importante exatamente como uma etapa dos novos processos emergentes.

No caso de obtenção de ferro-gusa por altos-fornos a carvão vegetal, o maior obstáculo tende a ser a fonte de redutor. Projetos de reflorestamento com o objetivo de produzir-se carvão vegetal tendem a ser anti-econômicos pois o emprego de madeira como fonte de celulose é mais vantajoso. O uso de madeira nativa tem sérias restrições em termos ambientais.

Um processo alternativo ideal para substituir a rota convencional deve então ter os seguintes objetivos estratégicos[21-23].

-ser capaz de usar finos de minério diretamente, sem necessidade de aglomeração,

-ser capaz de usar qualquer tipo de carvão diretamente no processo, como fonte de energia química para a redução e de energia térmica, eliminando a necessidade de coque,

-eliminar várias das etapas do processamento, sendo o mais contínuo possível,

-minimizar a dissolução de carbono e a incorporação de silício, permitindo eliminar etapas de refino,

-ser rápidamente adaptável para diferentes metérias primas e diferentes níveis de produção,

-ter custo de capital inferior ao do processo convencional,

-ter custo operacional inferior ao do processo convencional.

Nos países desenvolvidos, a busca por alternativas aos altos-fornos a coque está se concentrando no desenvolvimento dos chamados "Smelting Reduction Processes" (SRP), ou Processos de Fusão-Redução, nos quais parte substancial da redução ocorre no estado líquido, obtendo-se assim altas velocidades de redução com consequente alta produtividade.

I.2 Processos de fusão-redução em banho líquido

O termo fusão-redução tem sido usado para designar de maneira geral aqueles processos de redução nos quais o produto é líquido, com excessão do alto-forno. No entanto, é conveniente tentar-se restringir mais a definição deste tipo de processo, de modo a poder-se classificar os diversos processos propostos.

Em um alto-forno, a maior parte da redução é efetuada a baixa temperatura, com CO passando a CO_2, e a geração de calor é feita com C passando a CO. Ocorre que na etapa CO-->CO_2, a capacidade de geração de calor é 2.5 vezes maior que na etapa C-->CO,

$$C + 1/2\ O_2 = CO + 110.3\ kJ \qquad (I.1)$$

$$CO + 1/2\ O_2 = CO_2 + 282.7\ kJ \qquad (I.2)$$

Em um processo de fusão-redução em banho líquido, o objetivo é operar de maneira inversa ao alto-forno [24], isto é, efetuar a redução na etapa C-->CO e usar a combustão do CO a CO_2 para gerar calor, em um único reator, ou seja, em condições de não-equilíbrio. A necessidade de efetuar a combustão do CO no mesmo reator decorre da alta endotermicidade das reações de redução pelo carbono.

Outra característica de um processo de fusão-redução em banho líquido é que toda, ou a maioria, das reações de redução ocorrem no estado líquido.

Quando estes critérios são aplicados na classificação de processos propostos ou desenvolvidos recentemente, muitos deles não podem ser caracterizados como sendo realmente de fusão-redução, dentre os quais pode-se

citar os processos INRED, ELRED, PLASMASMELT, COREX, etc. O conceito central dos processos citados é dividir o alto-forno em dois reatores, um equivalente a cuba e outro equivalente a rampa e cadinho, e constituem o que chamamos de primeira geração de processos de fusão-redução.

Para que um processo possa ser caracterizado como de fusão-redução de acordo com os critérios aqui enunciados, é necessário que o calor gerado na combustão do CO a CO_2 seja diretamente aproveitado para promover as reações de redução, que são fortemente endotérmicas, caso contrário não seria possível fechar o balanço térmico. Isto é conseguido na prática com a pós-combustão dos gases, gerados na zona redutora, em uma zona oxidante, e com a transferencia do calor gerado para a zona de redução. Deste modo, um reator de fusão-redução em banho líquido deve necessáriamente trabalhar em condições de não-equilíbrio.

Atualmente, estes processos de segunda geração estão sendo desenvolvidos no Japão, na Europa e nos Estados Unidos através de projetos nacionais, ou por iniciativa de companhias internacionais. Em razão dos riscos e altos custos associados a estes desenvolvimentos, não se prevê que estes processos atinjam maturidade ainda neste século[25] A seguir serão descritos os principais processos propostos e as formas de efetivação destes desenvolvimentos.

I.2.1.: A iniciativa japonesa [9-14]

No Japão o desenvolvimento dos processos de fusão-redução em banho líquido começaram por iniciativas isoladas de algumas companhias, sendo as mais significativas aquelas da NKK e da Nippon Steel. Em 1978 a NKK começou a desenvolver processo que empregava pré-redução de sinter-feed em leito fluidizado, com redução final e fusão em conversor com sopro superior de

oxigênio e sopro inferior de argonio, com adição no topo de carvão e fluxantes. Foi construída uma planta piloto com capacidade de 5 toneladas e a operação era efetuada com 50% de pós-combustão e 10% de pré-redução. Os principais problemas enfrentados foram a grande quantidade de carvão contida nos gases de saída e a transferencia de calor dos gases para a zona de reação.

Entre 1985 e 1988 a Nippon Steel realizou um programa de experiências em conversor de 5 ton, posteriormente extendido a um conversor industrial de 170 ton, empregando conceitos semelhantes aos da NKK. O produto obtido era ferro gusa, chegando-se a taxas de produção de 40 ton/h.

Em 1988 teve início o programa DIOS, de oito anos de duração. Este programa (DIOS = Direct Iron Ore Smelting) é um projeto conjunto de oito siderúrgicas japonesas (Nippon Steel, NKK, Sumitomo, Kawasaki, Kobe, Nisshin, Nakayama, Godo) e do Coal Mining Research Center, com subsídios do Ministério da Indústria e Comércio Internacional do Japão, com o objetivo de desenvolver um novo processo de produção de ferro sem as desvantagens do processo clássico.

O processo selecionado foi o de fusão redução em banho líquido, com pré-redução de finos em leito fluidizado. Outro critério fundamental adotado foi o de que o processo deve gerar um excesso de gás para ser usado como fonte de energia em outros setores de uma siderúrgica integrada. Deste modo, o desenvolvimento japonês ambiciona realmente a substituir os altos-fornos das usinas integradas, não sendo dirigido para as chamadas "mini-mills".

A Fig. 1 apresenta esquema do processo, que tem como características básicas: pré-redução em leito fluidizado, emprego de pós-combustão na zona superior do forno (grau de pós-combustão de 45%) com transferencia de calor ao banho através da escória contendo char (80 a 95% de rendimento térmico);

controle do peso e altura da escória espumante, mantendo-se em torno de 20% em peso de char na escória; sopro inferior de gás inerte como meio de manter o banho sob forte agitação. No conversor de 170 ton obteve-se produtividade em torno de 7 ton/m^3 dia, consumindo 1150 kg carvão/ton metal ou 820 kg coque/ton metal.

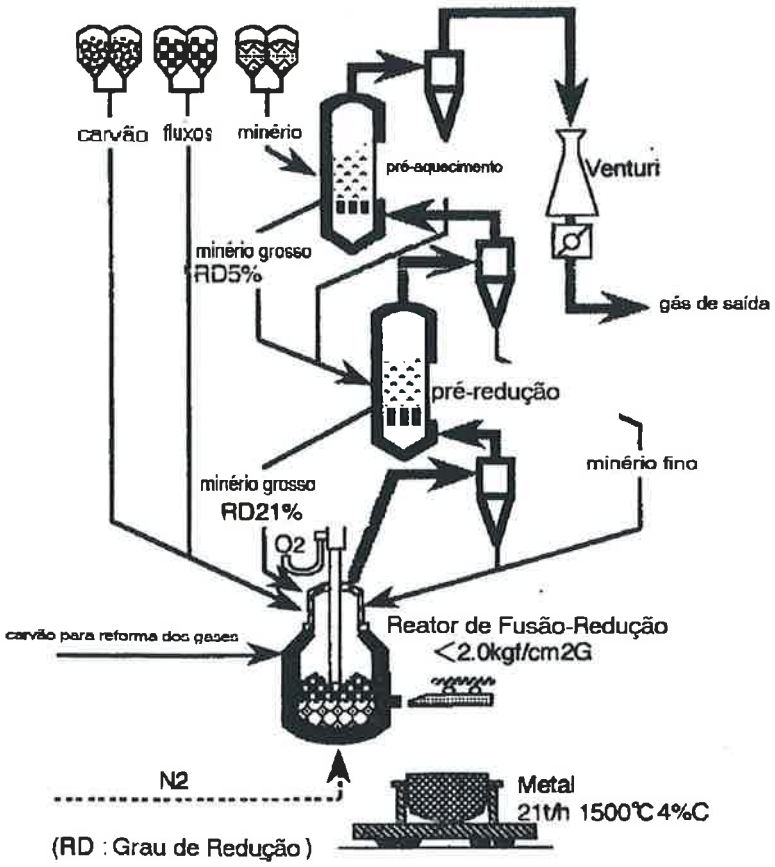


Fig. 1: Representação esquemática do processo DIOS [14].

I.2.2- A iniciativa americana [15-18]

Em 1984, o Congresso americano aprovou legislação ("Steel Initiative") com o objetivo de auxiliar a indústria do aço a desenvolver novas tecnologias. Com base nesta legislação, o AISI (American Iron and Steel Institute) formou

uma força-tarefa de 10 membros, da indústria e universidade, com a tarefa de avaliar as tecnologias emergentes e preparar um programa de pesquisa e desenvolvimento direcionado à tecnologia eventualmente escolhida. Após estudo dos processos em desenvolvimento e de visitas a várias companhias européias e japonesas, esta força-tarefa concluiu que a tecnologia mais promissora como alternativa ao processo clássico era a de fusão-redução em banho líquido. Como consequencia, foi criado um programa conjunto entre o Departamento de Energia e o AISI (AISI/DOE Direct Steelmaking Program) para desenvolver o processo.

O primeiro conceito de processo proposto era composto de uma série de reatores acoplados nos quais minério de ferro, carvão, fluxantes e oxigênio seriam usados para produzir continuamente um semi-aço. A etapa de fusão-redução seria realizada em um reator tipo conversor, produzindo ferro líquido de alto carbono, semelhante ao proposto pelo processo DIOS. Baseado neste conceito, foi iniciado programa de pesquisa e desenvolvimento, que constava dos seguintes sub-programas:

-construção e operação de planta piloto, com reator de fusão-redução de 15 ton, para estudar parâmetros operacionais, como pós-combustão, transferencia de calor, espumação de escória, dissolução de minério, etc.

-pesquisas de laboratório, com a finalidade de apoiar o desenvolvimento da unidade piloto, estudando as reações metalúrgicas entre os diversos componentes da carga, transferencia de calor, modelamento de refino contínuo, etc.

-estudo de pré-redução de hematita a wustita em conjunto com HYLSA.

-estudo de pós-combustão e transferencia de calor em reatores industriais em conjunto com a DOFASCO.

Após dois anos de execução do programa, concluiu-se que o processo no reator tipo conversor é viável e provavelmente eficiente em termos de custo (para operação com 40% de pós-combustão, obteve-se um consumo de carvão

de 706 kg/ton, com 477Nm^3/ton de oxigênio), mas que o objetivo de obter-se um semi-aço necessitaria de um reator de duas zonas, trabalhando em regime de contra-corrente. Um reator horizontal foi construído, no qual escória e metal fluiriam em contra-corrente, objetivando-se obter metal com 0.5 a 1.0% de carbono e 0.1 a 0.3% de enxôfre. Posteriormente, voltou-se a reator vertical, agora pressurizado, que aparentemente forneceu melhores resultados em termos de produtividade e menor arraste de partículas nos fumos [18].

I.2.3- O processo HISmelt [19-20]

O processo HISmelt tem sido desenvolvido desde 1981, inicialmente pela CRA e Klöckner Werke, posteriormente por CRA e Midrex, que formaram a HISmelt Corporation. O nome HISmelt vem de High Intensity Smelting, e baseia-se também no conceito de reações em banho líquido, usando diretamente finos de minério de ferro e carvão. Uma unidade piloto de 10 ton de capacidade foi construída e operada na Alemanha. A partir dos conhecimentos e experiência adquiridos, a HISmelt investiu US$ 100 milhões em uma unidade de pesquisa e desenvolvimento na Austrália, com capacidade nominal de 14 ton/hora.

O processo HISmelt, ilustrado na Fig. 2, tem como principais características:

-reator cilíndrico horizontal

-injeção por baixo de carvão, finos de minério, fluxantes e gases (nitrogênio, ar, metano)

-injeção superior de ar quente para pós-combustão

-pré-redução de finos de minério em leito fluidizado usando o gás de saída do reator de fusão-redução.

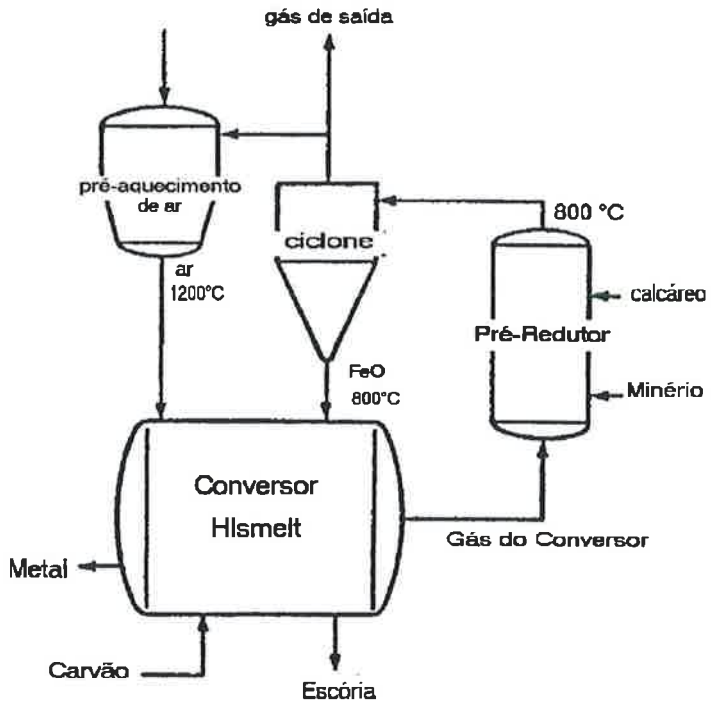


Fig. 2: Representação esquemática do processo HIsmelt[19].

I.3: Fundamentos dos Processos de Fusão-Redução em Banho Líquido

A Fig. 3 apresenta esquemáticamente as principais regiões de um reator de fusão-redução hipotético[26]. O esforço de desenvolvimento destes processos tem gerado diversos trabalhos técnico-científicos, nas áreas de reações metalúrgicas, espumação de escórias, pós-combustão e transferencia de calor. Os aspectos críticos deste tipo de processo são: altas velocidades de reação, alto grau de pós-combustão dos gases gerados, alta eficiência de transferência do calor gerado na pós-combustão, e habilidade de remover gás eficientemente sem excessiva espumação da escória[27].

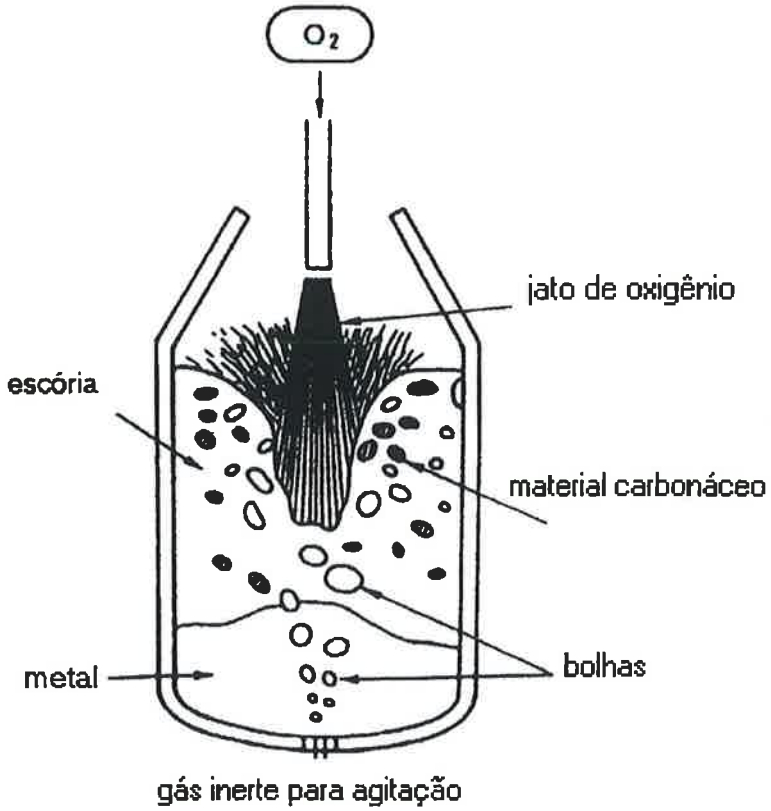


Fig. 3: Principais regiões de um reator de fusão-redução[26].

Alguns destes aspectos, sobre os quais já se tem um volume razoável de conhecimentos, são discutidos a seguir.

O balanço energético do processo de fusão-redução em banho líquido mostra que os parâmetros consumo de carvão, grau de pré-redução e grau de pós-combustão estão interrelacionados[27,28], como ilustrado na Fig. 4. Variações na eficiência de transferencia de calor e nas perdas térmicas acarretam variações correspondentes no consumo de carvão.

As principais reações ocorrendo nas diversas zonas do reator estão ilustradas na Fig. 5, para processo com adição superior de minério e carvão .

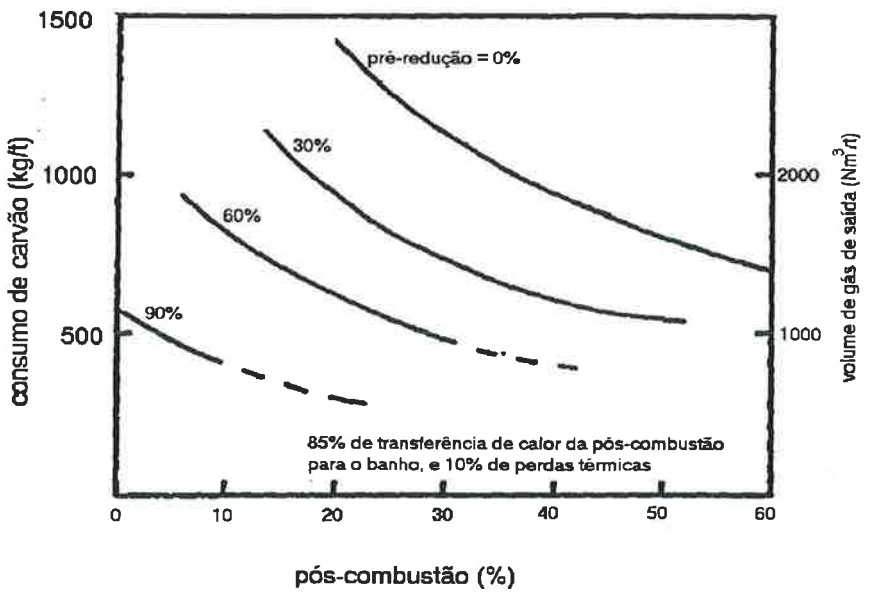


Fig. 4: Relação entre consumo de carvão, grau de pós-combustão e volume de gases gerados em processo de fusão-redução[28]

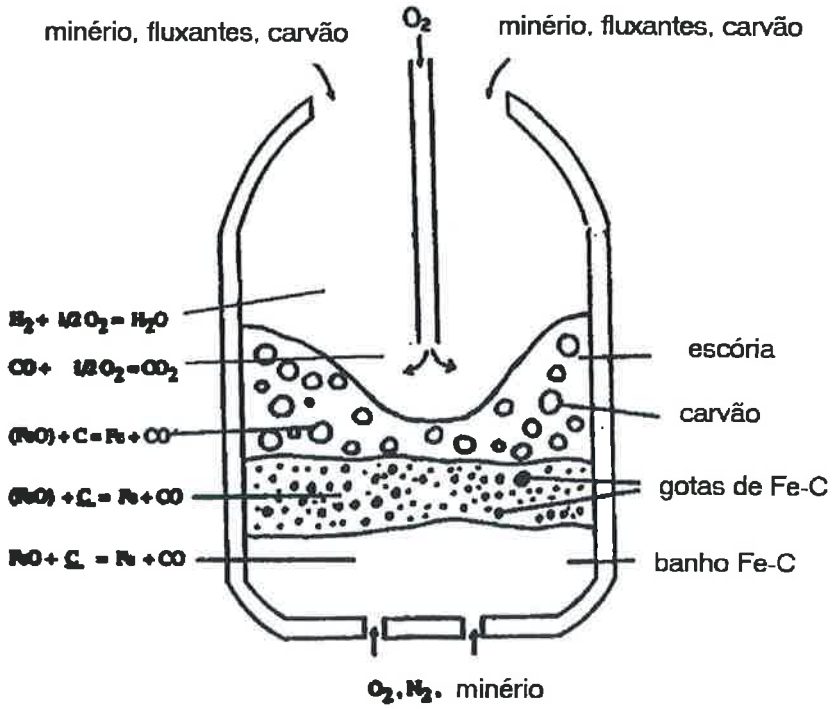


Fig. 5: Principais reações que ocorrem em um reator de fusão-redução [28]

O óxido de ferro adicionado dissolve-se na escória, e é reduzido por carbono presente no carvão, ou carbono dissolvido no ferro líquido, tanto na interface metal-escória como em gotas de Fe-C em suspensão na escória. A Fig. 6 mostra a variação do teor de carbono de gotas de ferro-carbono reagindo com escórias contendo 3,20 ou 7,50 % de FeO, a 1673 K. Observa-se que a velocidade de reação é maior para escórias com maior teor de FeO, e nota-se ainda que o teor de carbono da gota não chega aos valores de equilíbrio, estabilizando-se em um patamar que varia com o teor de FeO da escória.

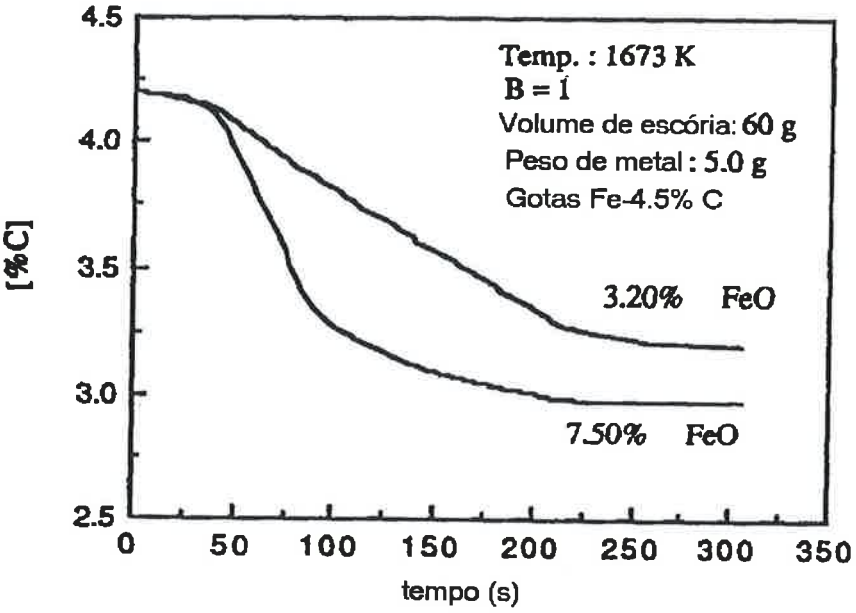


Fig. 6: Variação do teor de carbono com o tempo de reação entre gotas de ferro-carbono e escórias contendo FeO[28]

A Fig. 7 mostra o volume de CO que evolui quando carbono sólido (grafita) reage com escórias contendo FeO. Observa-se que também neste caso a velocidade de reação é função do teor de FeO da escória. Devido ao alto volumes de gases, forma-se uma emulsão acima do banho metálico, constituída de escória, gotas de Fe-C, carvão desvolatilizado e bolhas gasosas. Estima-se que a escória contenha de 2 a 7% de Fe total; a quantidade de Fe total na escória é função da taxa de carregamento de minério no reator[11].

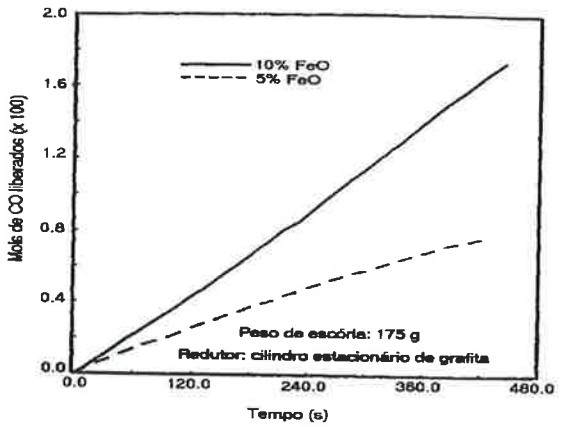


Fig. 7: Volume de CO liberado em função do tempo de reação entre escórias contendo FeO e grafita[28]

Além disso, a escória contém de 10 a 20% de gotas de Fe-C (chegando a mais de 50% próximo a interface metal-escória, Fig.8) e carvão desvolatilizado até 20% em peso[12].

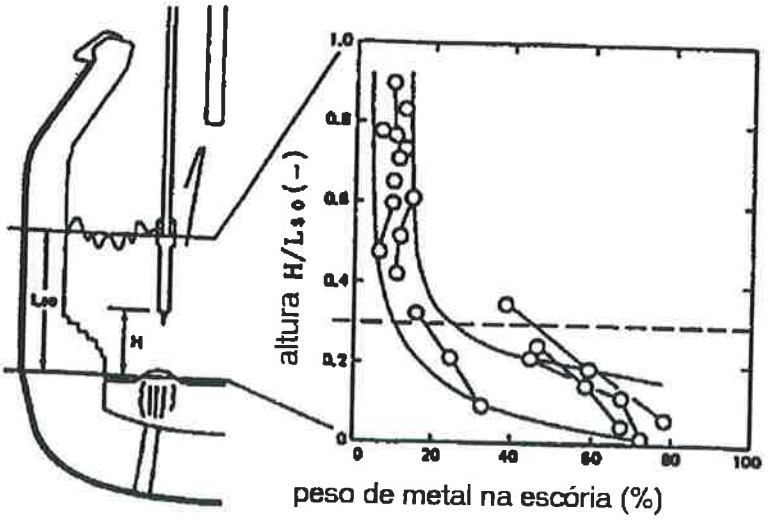


Fig. 8: Distribuição percentual de metal na escória em função da altura da escória em reator de fusão-redução[12]

A espumação da escória pode ser controlada pela quantidade de carvão presente na escória e pela taxa de carrregamento de minério de ferro[29-30]. Como

grande parte das reações ocorrem nesta escória emulsificada, a velocidade aparente de reação é função direta do peso da escória[12].

O grande volume de gases de saída carregam partículas sólidas, que são constituídas principalmente de carvão e óxidos de ferro, contendo quantidades menores de escória e metal. A porcentagem de carvão que sai nos gases é função da velocidade superficial dos gases de saída do reator podendo chegar a aproximadamente 15% do carvão carregado[12]. Neste aspecto, o processo HISmelt apresenta melhores rendimentos por empregar injeção submersa de finos de carvão.

A transferência do calor gerado na pós combustão para a zona de reação se dá através da escória. Quanto mais submersa na escória espumante ocorrer a pós-combustão, maior esta eficiência. Este fator é controlado pela altura da lança de oxigênio, isto é, quanto mais o sopro penetrar na escória, favorecendo a combustão submersa, melhor. Além disso, quanto maior a taxa de circulação da escória, maior a eficiência de transferência de calor; deste modo, a agitação do banho favorece a transferência de calor[31].

Em resumo, pode-se dizer que para o desenvolvimento de processos de fusão-redução em banho líquido são necessários conhecimentos básicos e tecnológicos que não estão ainda plenamente estabelecidos.

Dentre os conhecimentos básicos relevantes para o processo, podemos citar a fenomenologia e cinética das seguintes reações[32-33].

.carbono dissolvido em ferro líquido com óxido de ferro (puro ou dissolvido em escórias)

.dissolução e fusão de óxidos de ferro em escórias

. desvolatilização e dissolução de carvões em ferro líquido e escórias

.descarburação e dessulfuração contínua de ferro líquido

. carbono sólido com óxido de ferro dissolvido em escórias

. fenomenos interfaciais de ferro líquido e escórias

. espumação de escórias e seu controle.

I.4: Objetivo do Trabalho

O objetivo do presente trabalho é estudar a cinética e os mecanismos das reações entre óxidos de ferro e ligas ferro-carbono líquidas.

II REVISÃO TEÓRICA

II.1 Interações entre óxidos de ferro e carbono a altas temperaturas

Óxidos de ferro e carbono podem reagir entre si em ampla faixa de temperaturas e em diferentes estados, dependendo das condições do processo. A Tabela 1 a seguir apresenta possibilidades de interação.

Tabela 1: Possibilidades de interação entre óxidos de ferro e carbono.

óxido	redutor
sólido puro	carbono sólido
sólido puro	gasoso (CO)
sólido puro	carbono dissolvido em ferro líquido
líquido puro	carbono sólido
líquido puro	gasoso (CO)
líquido puro	carbono dissolvido em ferro líquido
dissolvido em escória líquida	carbono sólido
dissolvido em escória líquida	gasoso (CO)
dissolvido em escória líquida	carbono dissolvido em ferro líquido
composto sólido	carbono sólido
composto sólido	gasoso (CO)
composto sólido	carbono dissolvido em ferro líquido

A redução de óxidos de ferro sólidos a temperaturas inferiores a 1473K por CO ou por carbono sólido tem sido bastante estudada devido a sua importância nos processos convencionais de redução. Mais recentemente, a redução de óxidos de ferro a temperaturas mais altas, nas quais pelo menos uma das fases é líquida, tem recebido a atenção de pesquisadores motivados por processos de fusão-redução, nos quais o redutor é carbono sólido ou carbono dissolvido em ferro líquido. A Fig. 9 mostra compilação de resultados de várias investigações[34], onde fica evidenciado que as maiores velocidades de reação

são atingidas quando o óxido de ferro puro é reduzido por carbono dissolvido em ferro líquido.

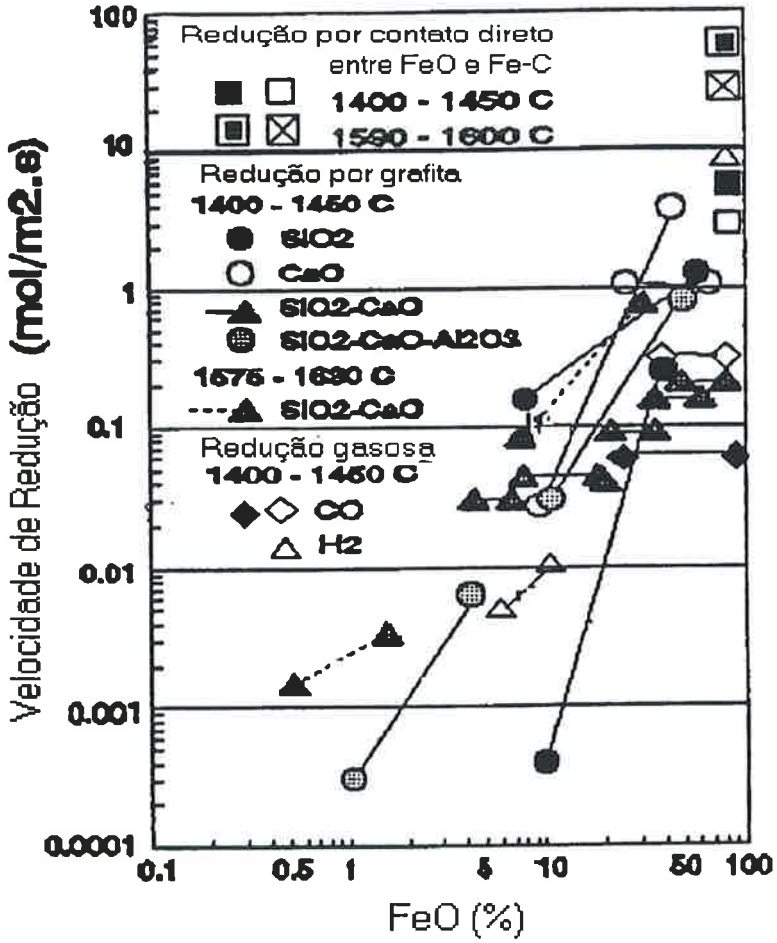


Fig. 9: Compilação de resultados sobre redução de óxidos de ferro a altas temperaturas[34].

II.2 Redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ferro líquido

A reação global no caso de adição de um óxido de ferro a um banho Fe-C pode ser representada por:

$$Fe_xO_{y(s,l)} + y\,\underline{C} = x\,Fe_{(s,l)} + y\,CO_{(g)} \qquad (II.1)$$

onde C representa carbono dissolvido no ferro líquido, e os pares (x,y) são (2,3) para hematita, (3,4) para magnetita e (1-z,1) para wustita, onde z é uma função da temperatura e P_{O2}, podendo ir de 0,07 a 1273 K até 0,12 a 1203 K para $P_{O2}= 10^{-14}$ atm [4]. O Apendice 1 apresenta dados termodinâmicos de interesse do sistemaFe-C-O.

Existem relativamente poucos trabalhos específicos acerca das reações acima; a Tabela 2 é uma tentativa de sumarizar as condições experimentais empregadas nestes trabalhos.

Tabela 2: Condições experimentais empregadas em estudos anteriores.

autor	condições experimentais							
	faixa de temperaturas	teor de carbono	tipo de óxido	massa banho	cadinho	massa óxido	pressão	método de medida
Dancy[35]	1573-2113	4,3% C	FeO sintético; minério magnetítico	50 g	MgO, rotativo	0,5 g	10 cm N2, inicial	aumento de pressão
Mac Rae[36]	1513-1723	saturado em C	Fe2O3	600 g	grafita	3 g	4 a 600 torr(ini), Ar	aumento de pressão
Lloyd et al[37]	1573-1873	0,06-4,17%C	FeO, Fe2O3	180-200g	grafita	0,33-0,71g	83-557 mm Hg	aumento de pressão
Sato et al[38]	1693-1893	0,3 %C a saturado em C	FeO, Fe3O4, Fe2O3	1500 g	grafita ou alumina	15 a 30 g	760 mm Hg	medida da evolução de CO
Sato et al[39]	1743-1893	3-4,5%C	FeO líquido	1500 g	alumina ou grafita	50 g	normal	vazão de gás
Krishna et al[40]	1473-1923	saturado em C	Fe2O3, FeO, Pelotas metalizadas		grafita	1,0-7,5 g	normal	vazão de gás ou aumento de pressão

Dancy[35] estudou a cinética de redução de FeO e magnetita por carbono dissolvido em ferro líquido. Empregou o método de aumento de pressão interna do reator para medir a velocidade de reação; o cadinho contendo o metal líquido era submetido a rotação (400 rpm) a fim de formar superfície côncava, na qual o óxido era adicionado, evitando-se o contato do óxido líquido com o refratário. Concluiu que a redução de óxido ferroso puro pelo carbono contido

em ferro saturado em carbono é muito rápida, obtendo tempos totais de reação entre 3 e 10 s para amostras de óxido em torno de 0,5 g, adicionadas a 50g de banho Fe-C; à mesma temperatura a redução de magnetita é mais lenta; o efeito da temperatura é similar para ambos materiais, e a energia de ativação aparente obtida apresentou valores entre 155,9 e 180,1 kJ/mol. Segundo análise deste autor, a redução de óxido ferroso tem cinética de primeira ordem até 80% de redução, ao passo que a redução de magnetita segue cinética de primeira ordem apenas até 30% de redução.

Mac Rae[36] estudou a cinética e mecanismo da redução de óxidos de ferro sólidos em banhos ferro-carbono entre 1513 K e 1723 K. A velocidade de redução foi medida a partir do aumento de pressão em função do tempo devido à evolução de monóxido de carbono como produto da reação. Empregou amostras de 3g em banhos de 600g. A pressão interna do sistema variou entre 4 e 500 torr. Verificou que acima de 1673 K a velocidade aumenta com o aumento de pressão, ao passo que a 1513 K a velocidade diminui com o aumento de pressão. A energia de ativação aparente determinada foi de 112,8 kJ/mol a 183,9 kJ/mol, dependendo da pressão do sistema (maiores valores para maiores pressões).

Lloyd et al[37] estudaram a reação entre amostras de óxidos de ferro sólidas ou líquidas com banhos de ferro-carbono puro, com os teores de carbono variando de 0.06 a 4.17 %, na faixa de temperaturas 1573-1873 K. A velocidade de reação foi medida também pelo método de aumento de pressão do reator, as pressões variando entre 83 e 557 mm Hg. Usou ainda fotografia de alta velocidade para observar a reação. A velocidade da reação entre Fe_2O_3 sólido e Fe-C líquido puro a 1873 K foi determinada como sendo 4.92 x 10^{-3} átomos-grama de C por cm^2 por segundo. Estes autores propuseram que para teores de carbono do banho inferiores a 0.2% em peso, a velocidade é controlada por difusão de carbono, ao passo que para teores maiores do que

este, o controle é misto, sendo que difusão de carbono e reação química (decomposição do FeO) são os fatores limitantes. A energia de ativação aparente determinada foi de 234 kJ/mol.

Krishna Murthy e Elliott[40] determinaram velocidades de reação entre pelotas de óxidos de ferro e banhos ferro-carbono através de medidas de aumento de pressão no reator ou por medição da vazão do gás gerado. A superfície do banho durante a reação foi visualizada através de fotografias obtidas com o uso de equipamento de raio-X, observando-se a formação de emulsão metal-gás durante a redução. Observaram que o tempo de reação depende da massa da pelota, mas é independente do tipo de pelota (wustita ou hematita). Notaram ainda que variações na forma ou no pré-aquecimento das pelotas também não influenciam o tempo de reação, ao passo que pelotas parcialmente reduzidas reagem mais rapidamente. A energia de ativação aparente obtida por estes autores foi de 76.2 +/- 27.7 kJ/mol, menor que as relatadas em trabalhos anteriores.

II.3 Efeito das principais variáveis sobre a cinética de reação de óxidos de ferro com carbono dissolvido em ferro líquido

II.3.1 Efeito do teor de carbono no banho

Lloyd et al[37] estudaram o efeito do teor de carbono no banho sobre a velocidade de reação com Fe_2O_3 a 1873 K. Estes autores verificaram que acima de 0,2 % em peso de carbono no banho as velocidades de reação são

independentes do teor de carbono, ao passo que para teores menores que aquele existe forte dependência da velocidade com o teor de carbono (Fig. 10).

Sato et al[39] mediram a velocidade de redução de FeO líquido na faixa de temperaturas 1693-1893 K, e verificaram que a velocidade de reação diminui com o aumento da atividade do carbono no banho, sendo que para atividades acima de 0,5 a velocidade de reação é práticamente constante. (Fig.11). Estes resultados são conflitantes com os de Lloyd et al[37], e a provável causa disto está nos diferentes arranjos experimentais: enquanto que Lloyd et al[37] adicionavam pequenas amostras de óxido sólido sobre o banho líquido, Sato et al[39] adicionavam 50 g de óxido de ferro líquido sobre o banho, cobrindo toda a sua superfície.

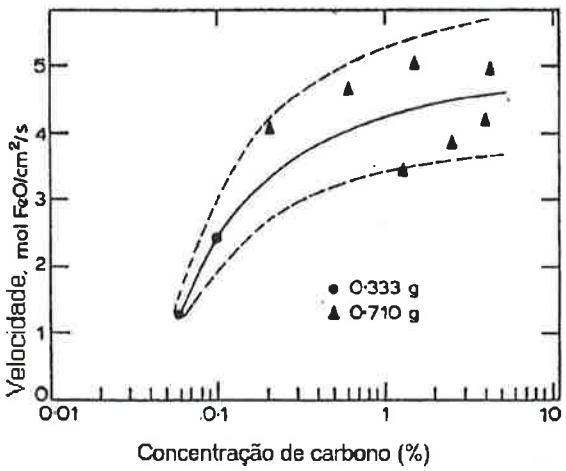


Fig. 10: Variação da velocidade de reação de pelotas de óxido de ferro com o teor de carbono do banho[37].

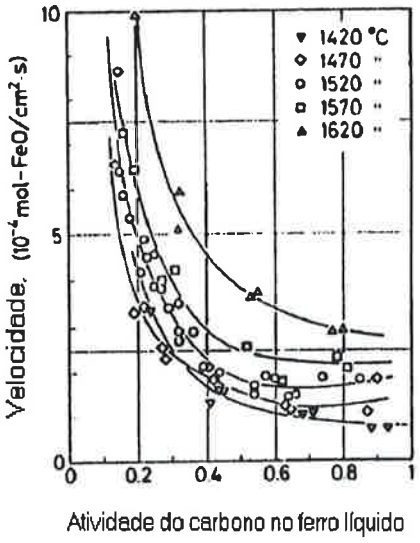


Fig. 11: Variação da velocidade de reação com a atividade de carbono do banho, para óxido de ferro líquido adiconado a banhos ferro-carbono[39].

II.3.2 Efeito da pressão

Mac Rae[36] verificou que o efeito da pressão na velocidade de reação depende da temperatura: a 1723 K, a velocidade aumenta com o aumento da pressão inicial de argônio, ao passo que a 1513 K a maior velocidade é atingida para a menor pressão; verificou ainda que se a pressão inicial é muito baixa (4 torr), existe um período inicial de velocidade práticamente nula (período de incubação).

Lloyd et al[37] efetuaram experiências com pressões iniciais de 83, 335 e 557 mm Hg, a 1773 K; os resultados obtidos indicaram que passando-se de 335 a 557 mm Hg a velocidade de reação aumenta de 1,91 x 10^{-3} a 2,39 x 10^{-3} mol FeO/ cm^2/s. Entretanto, para pressão inicial de 83 mm Hg a velocidade inicial é muito mais alta (não quantificada por falta de precisão); segundo os autores, isto é devido a um grande aumento na temperatura efetiva do gás do sistema, a qual produz uma velocidade maior por expandir rapidamente o gás no sistema.

II.3.3 Efeito da composição do gás no reator

Mac Rae[36] relata uma experiência feita a 1698 K e 484 torr, na qual empregou-se no reator uma atmosfera de monóxido de carbono ao invés de argônio, sendo que as velocidades obtidas em ambas foram iguais. Lloyd et al[37] mediram velocidades de reação a 1773 K em experiências realizadas sob 100% de argônio, 100% de monóxido de carbono e sob misturas 50% CO-50% Ar, obtendo respectivamente valores de 2,16; 1,74 e 1,78 x 10^{-3} mol FeO/cm^2/s. Estes valores são bastante próximos, e pode-se descartar que a presença de CO aumente a velocidade de reação.

II.3.4 Efeito do tipo de óxido adicionado

Dancy[35] realizou experiências com óxido ferroso puro e com minério magnetítico contendo acima de 98% de Fe_3O_4. Verificou que a redução do óxido ferroso é mais rápida que a do minério magnetítico a uma mesma temperatura, mas que o aumento da velocidade com o aumento de temperatura é similar para ambos os materiais. Postulou ainda que a redução do óxido ferroso obedece cinética de primeira ordem até 80% de redução, ao passo que a redução da magnetita é de primeira ordem apenas até 30% de redução, provavelmente, segundo o autor, porque a reação ocorre em estágios.

Sato et al[38] realizaram experiências de redução dos três óxidos de ferro por carbono dissolvido em ferro líquido; os resultados em termos de porcentagem de reação em função do tempo são mostrados na figura 12. No entanto, estes autores empregaram amostras de massas diferentes para cada óxido, introduzindo assim uma outra variável, tornando os resultados inconclusivos.

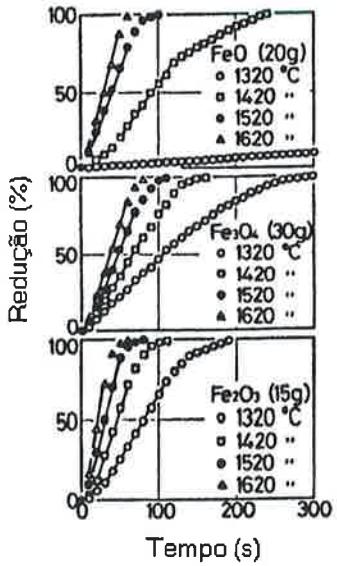


Fig. 12 : Porcentagem de redução em função do tempo e da temperatura para redução de óxidos de ferro por ferro saturado em carbono[38].

Lloyd et al[37] mediram velocidades de reação entre hematita, wustita e pelota metalizada contendo 7,5% de oxigênio com banhos de ferro contendo 0,6%, 0,8% ou 2,5% de carbono, a 1873 K. Verificaram que os resultados obtidos são muito próximos, e consideraram que não há variação significativa entre os tipos de pelotas ensaiadas.

Krishna Murthy e Elliott[40,41] realizaram experiências em banho saturado em carbono com pelotas de hematita e de wustita, bem como com pelotas metalizadas com diferentes teores de oxigênio, todas pesando 5 g, a 1723 K. Os resultados obtidos por estes autores são mostrados na Fig. 13, na qual se pode verificar que os tempos de reação para hematita e wustita são iguais, ao passo que para pelotas metalizadas o tempo de reação aumenta com o teor de oxigênio da pelota.

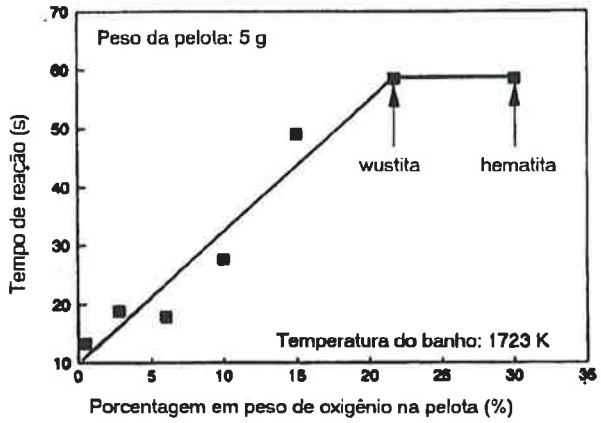


Fig. 13: Tempo de reação em função do teor de oxigênio de pelotas de óxidos de ferro, para reação com ferro saturado em carbono[41].

II.3.5 Efeito do peso de óxido

Tanto Sato el al[38] quanto Krishna Murthy e Elliott[40,41] verificaram que o tempo de reação varia linearmente com o peso da pelota ensaiada. Sato empregou briquetes cilíndricos de material parcialmente metalizado, contendo de 0% a 40% de Fe_2O_3. A Fig. 14 apresenta os resultados obtidos por estes autores. Observa-se que o aumento do teor de hematita no briquete aumenta o tempo de reação, e aumenta a inclinação da reta, isto é, há um aumento mais acentuado do tempo de reação com o aumento do peso do briquete. A taxa de reação, definida por estes autores em termos de peso por unidade de tempo, aumenta com o aumento do peso do briquete.

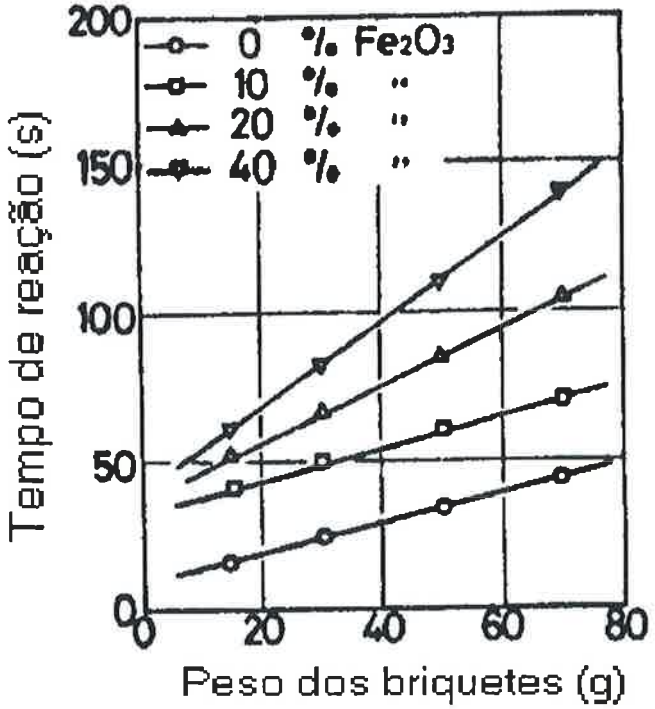


Fig. 14: Tempo de reação em função do peso e do teor de óxido de ferro de briquete, para reação com ferro saturado em carbono a 1520°C[38].

Os resultados de Krishnamurthy e Elliott[40,41] ,Fig. 15, mostram também que existe linearidade entre o peso da pelota e o tempo de reação. Aumento de temperatura torna o tempo de reação menos sensível ao aumento de peso da pelota. Observaram que calculando-se a velocidade de reação em termos de mols de oxigênio por segundo por área da superfície da pelota (tanto área total como área de contato com o banho), esta velocidade diminui conforme aumenta o peso da pelota; dos dados apresentados, pode-se ainda verificar que a taxa de reação como empregada por Sato et al[38] (peso por segundo) aumenta conforme aumenta o peso da pelota ensaiada.

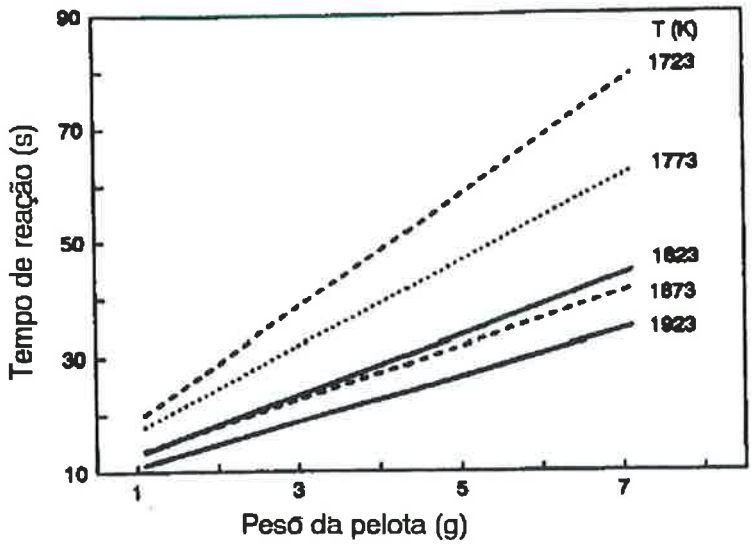


Fig. 15: Tempo de reação em função do peso da pelota e da temperatura, para reação com ferro saturado em carbono[41].

II.4 Redução de óxidos de ferro contidos em escórias líquidas por carbono dissolvido em ferro líquido

Bogdandy e Engell[4] apresentam uma revisão dos primeiros trabalhos envolvendo a redução de escórias contendo óxidos de ferro. Os resultados podem ser sumarizados como segue:

-para redução de escórias líquidas contendo óxidos de ferro por cadinhos de grafita ou coque, a reação química é a etapa controladora;

-escórias com 70% de FeO e relação CaO/SiO_2 igual a 1 são reduzidas 7 vezes mais rápido que fayalita, $2\ FeO.SiO_2$, que contém 70,5% de FeO;

-a redução de FeO líquido em cadinho de grafita é acelerada pelo aumento de pressão. Isto levou à conclusão que a fase gasosa participa da reação, que seria controlada pela reação de Boudouard. Energia de ativação apresentou o valor de 159,7 kJ/mol;

-autores russos propuseram que a redução de escórias contendo óxidos de ferro por banhos ferro-carbono é controlada por reação de interface abaixo de 1200 °C e por difusão a temperaturas acima de 1260°C.

Philbrook e Kirkbride[42] mediram a velocidade de reações entre escórias $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ contendo inicialmente 5% de FeO, em contato com ferro saturado em carbono, contido em cadinho de grafita. Verificaram que a redução ocorre tanto pelo carbono do banho como pelo carbono do cadinho. Quando não havia metal presente, e portanto apenas redução pelo cadinho, a reação era mais lenta, como mostrado na Fig. 16. Análise dos resultados indicou reação de segunda ordem em relação à concentração de FeO na escória, tanto com como sem a presença de metal, e também um baixo efeito do aumento de temperatura (entre 1430 e 1570°C) na velocidade. Concluíram que não tinham elementos suficientes para propor um mecanismo de reação.

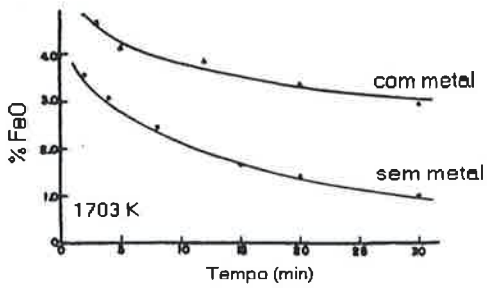


Fig. 16: Teor de FeO na escória em função do tempo de reação para experiências em cadinho de grafita contendo ou não ferro saturado em carbono.

Em trabalho sobre redução de escórias $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, contendo MnO ou FeO, por carbono contido em ferro líquido, Tarby e Philbrook[43] verificaram que, no caso de FeO, existem dois estágios de reação, o primeiro com violenta agitação da escória, atribuída à evolução de CO, ao passo que na segunda etapa, mais lenta, a agitação da escória é devida apenas a convecção natural. Segundo estes autores, a etapa controladora da reação é o transporte de massa dos óxidos (elétricamente neutros, isto é, na forma molecular) da escória para a interface metal-escória. Verificaram ainda que a redução do FeO é mais rápida em escórias de alta alumina do que naquelas de alta sílica.

Borgianni[44] estudou a redução de escórias $CaO-SiO_2-FeO$, com alto teor inicial de FeO (80%), por coque, sem a presença inicial do metal, na faixa de temperaturas 1523 K a 1723K. A reação foi acompanhada por termogravimetria. Verificou que a etapa controladora muda com o grau de redução: nucleação de ferro e reação química constituem as etapas controladoras até alto grau de redução ($\approx$ 75%), a partir do qual a etapa mais lenta passa a ser difusão do oxigênio na escória.

Sommerville et al[45] observaram que, nos trabalhos anteriores ao seu, os sistemas experimentais empregados continham sempre grafita no sistema, como material de cadinho ou redutor, e que contavam ou não com a presença de metal líquido; ainda, os sistemas empregados eram tais que a área da interface de reação variava com o decorrer da reação. Deste modo, planejaram estudo

experimental para estudar apenas a reação entre o FeO contido na escória e carbono dissolvido no metal.

No sistema proposto, liga Fe-C_{sat} era contida em cadinho de alumina inserido em cadinho de aço doce, de tal modo que o revestimento de alumina terminava na interface metal-escória, estando portanto a escória em contato apenas com o aço doce. A reação foi acompanhada através do aumento de pressão no reator; as leituras de pressão foram convertidas para volume de gás desprendido, conhecendo-se as características P-V do sistema. Os teores iniciais de FeO na escória variaram entre 2,5 e 3,2 % em peso. Observaram que a velocidade inicial de redução é dependente do teor de Feo na escória, mas a reação torna-se extremamente lenta quando o teor de FeO cai a 0,6% em peso da escória. Observaram ainda a formação de glóbulos de ferro na superfície da escória solidificada ao final da experiência. Os resultados foram analisados a partir do seguinte esquema para a reação global, proposto pelos autores:

Reação global:

$$(FeO) + \underline{C} = Fe + CO_{(g)} \qquad \text{II.2}$$

Esta reação ocorre com a intervenção da fase gasosa entre escória e metal, como a soma de duas reações ocorrendo em diferentes locais:

$$(FeO) + CO_{(g)} = Fe + CO_{2(g)} \qquad \text{II.3}$$

$$CO_{2(g)} + \underline{C} = 2\ CO_{(g)} \qquad \text{II.4}$$

A reação II.3 ocorre na interface escória/gás, e é subdividida em duas etapas:

$$\square_{esc} + (FeO) = Fe + \square^{\circ}_{esc} \qquad \text{II.3.a}$$

$$\square^{\circ}_{esc} + CO_{(g)} = CO_2 + \square_{esc} \qquad \text{II.3.b}$$

onde $\square_{esc}$ é um sítio vago disponível para a adsorção de oxigênio na superfície da escória.

A reação II.4 ocorre na interface gás/metal, e é a soma de:

$$\square_{met} + CO_2(g) = CO(g) + \square^{\circ}_{met} \qquad \text{II.4.a}$$

$$\square^{\circ}_{met} + C = CO(g) + \square_{met} \qquad \text{II.4.b}$$

onde $\square_{met}$ é um sítio vago disponível para adsorção de oxigênio na superfície do metal.

A análise feita a partir deste esquema indicou que a reação II.4 é a controladora do processo; esta afirmação é sustentada ainda por comparação dos valores das constantes de velocidade da reação II.4.a com valores obtidos em trabalho sobre descarburização de ferro por CO_2. Em experiências com teores acima de 2,5% de FeO na escória, observaram severo ataque por escória na parte superior do cadinho, de aço doce. Isto impediu que fosse feito um estudo mais profundo para escórias com teores maiores de FeO, mas levou os pesquisadores a proporem que há uma mudança no mecanismo controlador para teores maiores de FeO, podendo até haver três possíveis estágios, pois para baixos teores (0,6% ou menos de FeO) a reação é muito lenta.

Na segunda parte deste trabalho, Upadhya, Sommerville e Grieveson[46] estudaram, com o mesmo equipamento experimental, a influência do teor de carbono do metal e de sílica da escória. Observaram novamente a presença de glóbulos metálicos na parte superior da escória após resfriamento, constatando estrutura ferrítica na maioria dêles, sendo isto uma indicação de serem produtos de reação, e não projeções do banho. A velocidade de reação mostrou-se linear com o tempo até quase o final da redução, quando há queda acentuada de velocidade. Foi constatado que a variação do teor de carbono do metal na faixa

2,5-4,6% não afeta a velocidade de reação. Verificaram ainda que a presença de 7% de Si no metal diminui em 25% a velocidade de reação. Isto foi atribuído à competição entre silício e carbono pelos átomos de oxigênio. O aumento do teor de sílica na escória, na faixa 40-60 %, também reduz a velocidade de reação. A conclusão de que a etapa controladora é a descarburização de ferro por CO_2 foi reafirmada, com base na não-variação da velocidade de reação com o teor de carbono do banho, como também observado por Sain e Belton[47] na reação

$$CO_{2(g)} + \underline{C} = 2\ CO_{(g)} \qquad \text{II.4}$$

Estes autores estudaram a cinética da reação de interface na descarburização de ferro líquido por dióxido de carbono. A técnica experimental empregada, com altos valores de fluxo gasoso, garantiu que não houvesse limitação à velocidade de reação por transporte de massa, obtendo-se velocidades da etapa química da reação. Foi determinado experimentalmente que existe uma dependência linear da velocidade de reação com a pressão de CO_2, ao passo que a concentração de carbono no ferro (da saturação até a pelo menos 1% em peso) não afeta esta velocidade; a presença de CO na mistura gasosa também não afeta a velocidade de reação. Das diversas impurezas comumente encontradas em ferro (Si, P, Pb, Cu, Cr, B, Ag, Sn e S), apenas Sn e, em maior grau, S, diminuíram a velocidade de reação. Propuseram que as etapas de reação são:

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(ad)} \qquad \text{II.5}$$

$$CO_{2(ad)} \leftrightarrow O_{(ad)} + CO_{(ad)} \qquad \text{II.6}$$

$$\underline{C} = C_{(ad)} \qquad \text{II.7}$$

$$C_{(ad)} + O_{(ad)} = CO_{(ad)} \qquad \text{II.8}$$

$$2\ CO_{(ad)} = 2\ CO_{(g)} \qquad \text{II.9}$$

Segundo estes autores, a etapa controladora tem duas possibilidades: ou a adsorção química de CO_2 (etapa II.5) ou a dissociação do $CO_{2(ad)}$ (etapa II.6), pois a velocidade global é diretamente proporcional à pressão parcial de CO_2 e independe da pressão parcial de CO e da concentração de carbono no banho.

Mulholland et al[48] ressaltaram que apesar de haver vários estudos sobre descarburização de gotas de ferro por gases, na época (1973), um melhor entendimento das reações de descarburação em conversores a oxigênio demandava estudos de descarburação de gotas metálicas por escórias oxidantes. Deste modo, efetuaram extenso e pioneiro trabalho experimental de visualização de reações entre gotas de ferro, com teores variáveis de carbono, e escórias oxidantes, através de fluoroscopia de Raios-X. As observações qualitativas eram feitas continuamente através da gravação em fitas de vídeo da imagem obtida por fluoroscopia de Raios-X quando uma gota de liga Fe-C, contendo de 0,8 a 4,5% C era adicionada a escória líquida contendo de 10 a 30% de Fe_2O_3. Observaram que a gota adicionada aloja-se no fundo do cadinho e libera gás, inicialmente através da interface metal/escória, com formação de um halo em torno da gota. Os autores admitem que é provável que se a gota for liberada logo acima do banho, pode ficar na superfície da escória, devido a forças relacionadas com tensão interfacial, ou seja, o fato da gota alojar-se no fundo do cadinho é atribuído à energia cinética da queda da gota. Foi observado ainda que gotas maiores tem maior tendência de alojar-se no fundo do cadinho, mesmo durante a fase de reação intensa. Quanto maior a velocidade de reação, maior este halo. Conforme a reação aproxima-se do final, a emissão de gases deixa de ser contínua, passando a ocorrer por pulsos, nos quais o diâmetro da gota cresce em torno de 50% e colapsa quando o gás é liberado. Quando a evolução gasosa é intensa forma-se espuma entre a escória e a fase gasosa, podendo até transbordar do cadinho. Gotas situadas na espuma reagem mais rapidamente que aquelas situadas na escória densa. A espuma colapsa quando a velocidade de reação torna-se lenta. Comparando escórias nas quais foram

adicionados FeO, Fe_3O_4 ou Fe_2O_3, observaram que a intensidade da espumação da escória cresce naquela ordem. A adição de P_2O_5 à escória aparentemente não retardou a reação, mas fez com que a espumação durasse mais tempo (10 a 20% a mais). Escórias reais (não-sintéticas) de conversor LD, com 13,2% de Fe_2O_3 e 23,3% de FeO, reagiram muito mais violentamente que as sintéticas. A adição de 1% de enxofre retardou a reação, e o teor final de carbono da gota foi maior que quando o metal não continha enxofre. Descarburação lenta também foi observada quando 1% de fósforo era adicionado ao metal. A adição de silício ao metal (5%) retardou o início da reação, mas depois de iniciada, esta progrediu de maneira semelhante à de gotas sem silício. Adições de manganes (1%) apresentaram comportamento semelhante às de silício.

Em continuação a este trabalho, Gare e Hazeldean[49] realizaram medidas de velocidade de descarburação de gotas metálicas em escórias ferruginosas. A velocidade de reação foi medida através do regisro do aumento de pressão no reator selado em função do tempo; concomitantemente, a reação era visualizada através de fluoroscopia de Raios-X. A Fig. 17. é um diagrama típico baseado nas observações visuais. Em escórias contendo altos teores de Fe^{3+}, os autores identificaram que podem ocorrer até cinco diferentes períodos de descarburação.

O primeiro período, ou período de indução, com evolução gasosa muito pequena, é maior quando o teor inicial de carbono nas gotas é menor, sendo muito pequeno para gotas com mais de 4% de carbono. Segundo os autores, isto sugere que a nucleação de monóxido de carbono inibe o início da reação. A nucleação de monóxido de carbono vai ocorrer na fase metálica, na interface metal/escória, quando o produto carbono-oxigênio (%C x %O) atingir um determinado valor crítico suficientemente alto para vencer a barreira energética para nucleação. A etapa controladora pode então ser a velocidade de fornecimento de oxigênio dissolvido no metal.

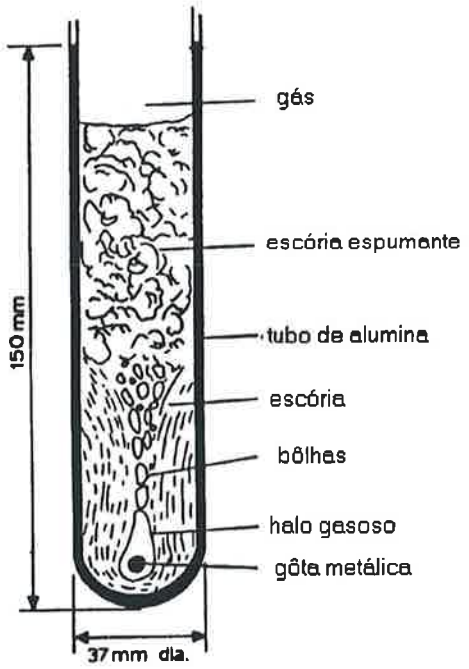


Fig. 17: Esquematização de reação de descarburação de gotas metálicas em escórias ferruginosas.

O segundo período, de reação rápida, é caracterizado pela presença de um envelope gasoso ao redor da gota. Deste modo, a maior parte da superfície da gota estará em contato com uma fase gasosa, o que torna desnecessária a nucleação do monóxido de carbono, que pode então dessorver diretamente no gás. O mecanismo nesta etapa é por intermediários gasosos, no qual o monóxido de carbono gerado na interface gás/metal difunde através do filme gasoso até atingir a interface escória/gás, na qual reage formando CO_2, que por sua vez difunde de volta para formar mais CO na interface gás/metal. Deste modo, a reação progride rapidamente até que a espessura do filme gasoso atinge espessura tal que a contra -difusão gasosa CO-CO_2 torna-se controladora do processo. Conforme o teor de carbono da gota cai, a velocidade de reação cai, diminuindo então a espessura do filme gasoso, até que o carbono da superfície da gota se esgota, e o controle da reação passa a ser difusão de

carbono na gota. O envelope gasoso colapsa, e a escória entra em contato direto com o metal, que é oxidado de acordo com a reação:

$$(CO_2) + [Fe] = [FeO] + (CO) \qquad \text{II.10}$$

com a formação de uma camada de óxido na superfície do metal, que perde contato com a fase gasosa, levando à transição do período de reação rápida para o período de calmaria.

No terceiro período, ou de calmaria, a reação é praticamente interrompida até que o produto oxigênio-carbono no interior da gota atinja um certo valor crítico em algum ponto, permitindo a nucleação de CO. A irrupção desta gota causa turbulência na interface escória/metal, permitindo melhor contato entre as fases, facilitando mais nucleação, e conduzindo ao quarto período.

No quarto período, chamado pelos autores de período de nucleação externa-interna, a nucleação de CO é mais favorável na interface metal-escória, que é onde o produto carbono-oxigênio vai primeiramente atingir o valor crítico para nucleação. Conforme mais CO é formado, a periferia da gota empobrece-se em carbono e oxigênio, e pode ocorrer nucleação interna à gota.

No quinto período, ou período de nucleação interna, conforme a descarburação prossegue, estabelece-se gradiente de concentração de carbono, de tal forma que os locais onde o produto carbono-oxigênio atinge o valor crítico deslocam-se para o centro da gota: assim, neste período a nucleação ocorre apenas no interior da gota, e o controle do processo é por difusão de carbono e oxigênio, até que é atingido o estágio no qual em nenhum local da gota há carbono e oxigênio suficiente para promover a nucleação do CO, instante no qual a reação cessa de ocorrer.

Para escórias com alta concentração de Fe^{2+}, as curvas de descarburação são significativamente diferentes daquelas obtidas com escórias de alta concentração de Fe^{3+}. Praticamente não existe período de indução, sendo que há um rápido estágio de descarburação seguido de estágio de descarburação lenta, e interrupção da reação para teores ainda altos de carbono na gota. Mesmo durante o período rápido, não há formação de um envelope gasoso, mas apenas bolhas isoladas, e a espumação da escória é apenas incipiente. Deste modo, há relativamente pouca agitação na escória, e como o processo deve ser controlado por difusão de oxigênio através de camada limite na escória, isto causa o fim do período rápido. Assim, no período lento, quando há nucleação de uma bolha de CO, esta consome o carbono e o oxigênio das vizinhanças, de modo que para que o produto %carbono x %oxigênio atinja novamente o valor crítico para nucleação é preciso de tempo para difusão, de modo que a descarburação ocorre por pulsos, até que o carbono da gota caia a valor tal que o valor crítico para o produto %carbono x %oxigênio não possa ser atingido, resultando na interrupção da reação. Observou-se ainda que não há perda de ferro por oxidação, que é alta para escórias de alto teor de Fe^{3+}.

Gaye e Riboud[50] também estudaram a influência do grau de oxidação da escória sobre a descarburação de gotas Fe-C. O grau de oxidação foi representado pelo parâmetro átomos-grama de oxigênio/átomos-grama de ferro, e variou de 1,17 a 1,43. Observaram também que para baixos graus de oxidação da escória a descarburação é interrompida quando a gota ainda contém teores elevados de carbono, como mostra a Fig. 18. A oxidação do ferro é maior para escórias mais oxidadas, como também observado em trabalhos anteriores. O autor estudou ainda o comportamento de enxofre, e encontrou os seguintes efeitos deste elemento: o enxofre diminui a velocidade específica de descarburação, mas aumenta a emulsificação do metal, o que pode aumentar a velocidade global do processo.

Argumentaram também que a variação da área de reação durante a

descarburação não permite uma conclusão inequívoca sobre o mecanismo de reação, mas há indicações de que a reação de interface limita a cinética durante os primeiros 5 a 10 segundos, e a partir daí etapas de transporte são as limitantes.

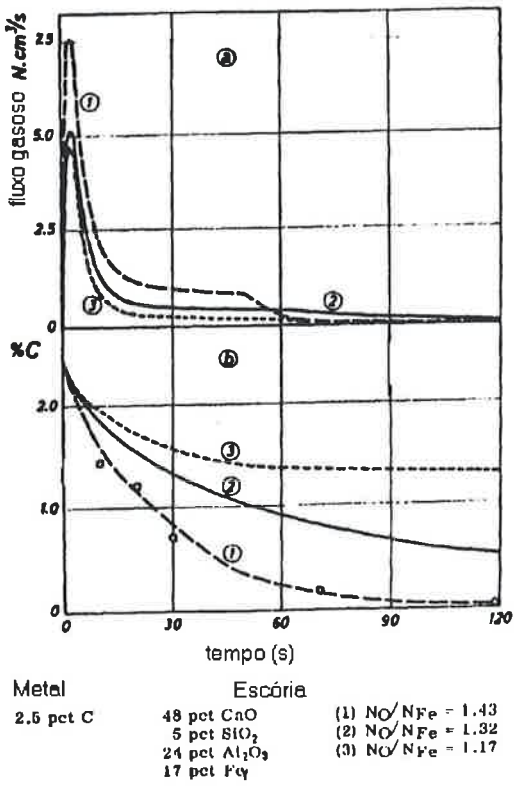


Fig. 18: Influência do grau de oxidação da escória sobre a velocidade de descarburação de gotas Fe-C.

Belton[51] analizou os resultados de Molholland[48] e de Gaye e Riboud[50] e através de cálculos da velocidade de reação interfacial na interface metal-gás, concluiu que na etapa de descarburação rápida o mecanismo controlador é a adsorção química dissociativa de CO_2 na interface, quando o teor de enxofre do metal é próximo dos valores comerciais. Aponta também para o fato de que a fragmentação da gota observada em alguns estudos, nos estágios finais da descarburação, ocorre quando a velocidade de suprimento de carbono para a

superfície da gota é menor que o fornecimento de oxigênio, ocorrendo então nucleação interna de CO.

Min e Fruehan[52] estudaram a velocidade de redução de FeO em escórias por gotas Fe-C, em condições relevantes para os processos de fusão-redução. As escórias (CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO) continham até 10% de FeO, e a velocidade foi medida em função do teor de FeO na escória, do teor de carbono e enxofre no metal e tamanho da gota. A velocidade de reação foi medida através da medida do fluxo instantâneo do gás produto da reação, e a reação foi ainda visualizada através de fluoroscopia de raios-X. Estas observações revelaram que a gota metálica mantém a forma esférica durante a reação, não se fragmentando; a gota permanece na superfície por pouco tempo (2 a 3 segundos) antes de penetrar na escória; forma-se um halo gasoso em torno da gota, e o gás agita a escória próxima à superfície da gota. A Fig. 19 apresenta um diagrama esquemático da reação.

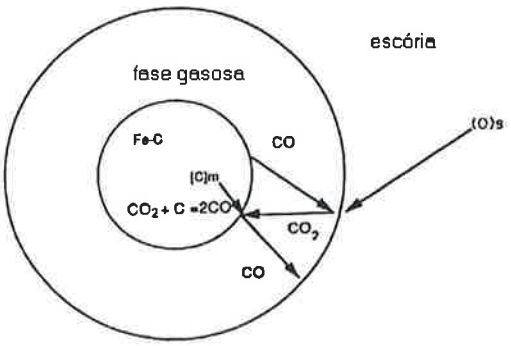


Fig. 19: Diagrama esquemático da reação entre gotas de Fe-C e escórias contendo FeO.

O período de reação rápida dura de 20 a 200 segundos, durante os quais a gota permanece suspensa na escória, envolta quase que completamente pelo halo gasoso; ao fim da etapa de reação rápida a gota vai ao fundo do cadinho e continua a reagir, mas com velocidade muito menor. A Fig. 20 mostra resultados cinéticos obtidos, indicando três etapas principais de reação:

inicialmente, há um curto período de incubação, seguido de etapa na qual a reação é rápida até que, com a diminuição do teor de carbono da gota, a reação desacelera fortemente; o teor de carbono no qual há a transição entre a etapa rápida e a lenta depende do teor de FeO da escória, diminuindo quanto maior este teor. A etapa rápida é aquela na qual ocorre a maior parte da reação, e a que foi analisada com maior profundidade neste trabalho.

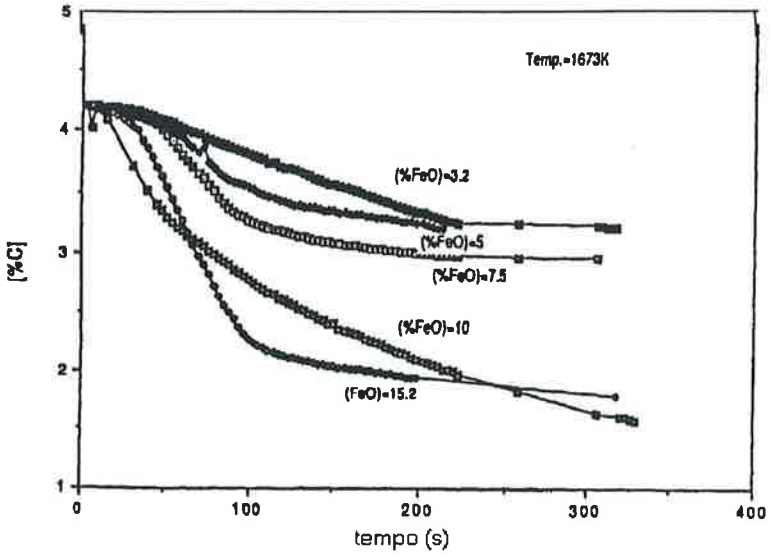


Fig. 20: Teor de carbono em função do tempo e teor de FeO da escória reagente com gotas Fe-C.

Observou-se que para gotas de tamanhos diferentes, a velocidade por unidade de área da gota é maior para as gotas maiores. Estes autores mediram também velocidades de reação em função do teor de enxôfre e de carbono das gotas; os resultados são mostrados nas Figs. 21 e 22..

Observa-se que a velocidade diminui com o teor de enxôfre, o que sugere que cinética química da reação na superfície do metal é uma das etapas controladoras. O aumento de velocidade com o aumento do teor inicial de

carbono, segundo os autores, é mais difícil de ser explicado, pois se a velocidade for controlada pela dissociação de CO_2 na superfície, ela deveria ser independente do teor de carbono. Como para estas experiências o teor de enxôfre foi baixo, a reação de superfície é rápida e pode não ser a controladora. Sugerem que para teores maiores de enxôfre a velocidade deve ser independente do teor de carbono. Através de modelação das possíveis etapas do processo, afirmaram que a velocidade pode ser controlada por três sub-processos: transferência de massa na fase gasosa no halo, transferência de massa na fase escória líquida, e dissociação de CO_2 na superfície do metal. Para teores altos de enxôfre, esta última é a etapa controladora, e para baixos teores, as duas primeiras.

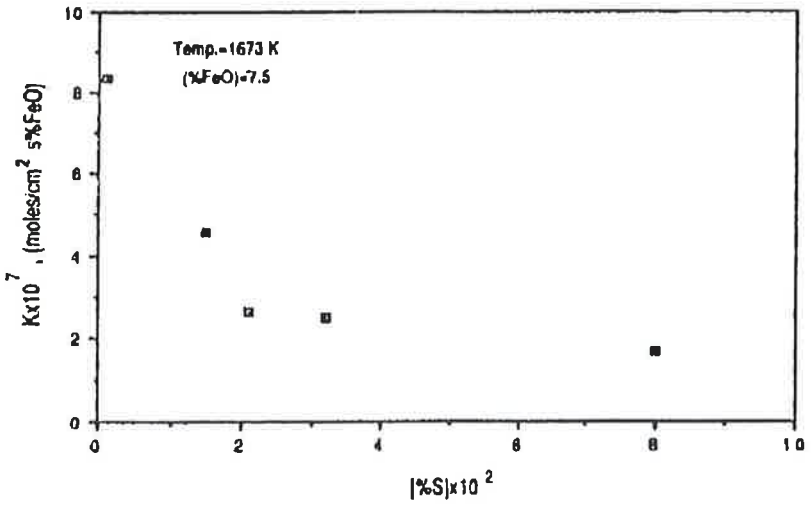


Fig. 21: Efeito do enxôfre contido no metal sobre a velocidade de reação entre Fe-C e escórias contendo FeO.

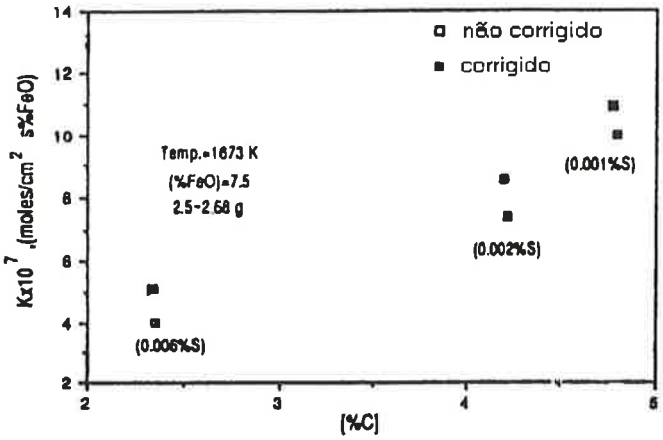


Fig. 22: Efeito do teor de carbono contido no metal sobre a velocidade de reação entre Fe-C e escórias contendo FeO.

Sawada[53] e Krishnamurthy el al[54-55] estudaram a redução de FeO contido em escórias de sistemas CaO-SiO_2-Al_2O_3 por gotas Fe-C, usando o método de aumento de pressão a volume constante do reator para medir tempos de reação, obtendo ainda imagens estáticas através de equipamento de Raios-X. Observaram que a velocidade de reação aumenta com o aumento do teor de FeO na escória (na faixa de 5 a 20%) e com o aumento da temperatura. A reação praticamente se interrompe quando o teor de carbono na gota cai abaixo de certo valor, no caso entre 2,0 e 2,5 % em peso. Realizaram experiências com gotas contendo teores de enxôfre de menos de 0,01%, 0,38% e 0,55%, não detectando diferenças na velocidade de reação. A adição de fósforo à escória (1,65% e 3,35%) diminui a velocidade de reação. Já a adição de óxidos de metais de transição (TiO_2 e Nb_2O_5) à escória aumenta a velocidade inicial. Isto fez os autores cogitarem que transporte eletrônico na escória (que é facilitado pela adição de metais de transição, pois $Me^{n+} = Me^{(n+1)+} + e^-$) pode estar controlando a reação. Realizaram experiência na qual uma folha de molibdênio foi colocada no cadinho, com parte projetando-se acima da escória, de modo a fechar circuito entre a gôta e a superfície da escória, verificando aumento na velocidade de reação e muito maior completação da reação, com o teor de

carbono final da gôta aproximando-se de zero. A Fig. 23 apresenta um esquema do arranjo experimental.

Fig. 23: Esquema do arranjo experimental empregado para o estudo do efeito do revestimento do cadinho com Mo sobre a velocidade de reação entre Fe-C e escórias contendo FeO.

Para explicar este fenômeno os autores afirmam que, apesar de não se compreender o exato mecanismo de reação, pode-se pensar em duas hipóteses: a primeira é que há uma barreira à nucleação de CO, e que a folha de Mo fornece de alguma maneira os locais favoráveis à nucleação necessária para a reação prosseguir até o final; a segunda, é que há uma barreira ao transporte eletroquímico, cuja origem pode ser explicada como segue: imagens da gota de Fe-C reagindo com a escória indicaram a formação de bolhas gasosas no interior da gota, o que só poderia ocorrer através da reação:

$$\underline{C} + \underline{O} = CO_{(g)} \qquad \text{II.11}$$

O oxigênio dissolvido na gota deve vir das reações:

$$O^{2-} = 1/2\ O_{2(\text{filme gasoso})} + 2\ e^- \qquad \text{II.12}$$

$$2\ Fe^{3+} + 2\ e^- = 2\ Fe^{2+} \quad \text{e/ou} \quad Fe^{2+} + 2\ e^- = 2\ Fe \quad \text{e} \qquad \text{II.13}$$

$$1/2\ O_{2(\text{filme gasoso})} = \underline{O} \qquad \text{II.14}$$

Se os elétrons liberados em II.12 não forem drenados e consumidos (em II.13) a reação se interromperá. A folha de Mo deve ter ajudado os elétrons a se transferirem para a escória e a superfície.

II.5 Modelos matemáticos de redução de FeO em escórias por banhos ferro-carbono

II.5.1 Modelo de Min e Fruehan

Min e Fruehan[52] propuseram um modelo para a reação entre gotas de Fe-C e escórias contendo FeO, que é descrito resumidamente a seguir:

As possíveis etapas da reação global são a reação gás-escória, o transporte de massa na escória, difusão gasosa, reação metal-gás e difusão de carbono no metal.

a. A reação gás-escória é formada por:

$CO_{(g)} = CO_{(superfície)}$ II.15

$(FeO) = Fe^{2+} + O^{2-}$ (na superfície) II.16

$CO + O^{2-} = CO_{2(g)} + 2\,e^-$ II.17

$Fe^{2+} + 2\,e^- = Fe$ II.18

A reação controladora é a II.17, e portanto

$R_{g\text{-}e} = k_{g\text{-}e}\,(P_{CO} \cdot a_{FeO} - P_{CO}^{eq} \cdot a_{FeO}^{eq})$ II.19

onde $R_{g\text{-}e}$ é a velocidade global, P_{CO} é a pressão parcial de CO, a_{FeO} é a atividade de FeO na escória, e $k_{g\text{-}e}$ é a constante de velocidade, adotada como sendo 2,6 x 10^{-5} mol/(cm^2.s) (pct FeO), valor derivado do trabalho de Sain e Belton[47]

b. Transporte de massa na escória

Óxido de ferro é transportado na escória como íons Fe^{2+} e O^{2-}, mas os autores trabalharam em termos de transporte de FeO, por razões matemáticas. Se o fluxo de FeO é controlador, então é igual à velocidade de redução:

$$J_{FeO} = m_s.(C_{FeO} - C^s_{FeO}) \qquad \text{II.20}$$

$$J_{FeO} = \frac{m_s.\rho}{(M)_{FeO}.100}(\%FeO - \%FeO^s) \qquad \text{II.21}$$

onde m_s é o coeficiente de transporte de massa na escória, $(M)_{FeO}$ é a massa molecular do FeO, ρ é a densidade da escória, % FeO é a porcentagem de FeO na escória e % FeO^s é a porcentagem de FeO na superfície, que é essencialmente zero, pois é a de equilíbrio para a reação

$$CO_{(g)} + (FeO) = Fe + CO_{2(g)}, \qquad \text{II.22}$$

com $P_{CO} = 1$ atm.

O valor de m_s não é conhecido, mas os autores admitem que está entre 10^{-2} e 10^{-3} cm/s; substituindo este e os valores de densidade e massa molecular do FeO na expressão II.21, obtem-se velocidades de reação de 4 x 10^{-6} a 4 x 10^{-7} mols/(cm^2.s) (% FeO).

c. Difusão gasosa

A velocidade de transporte de CO_2 no halo gasoso, representado por:

$$(CO_2)_{g\text{-}e} \rightarrow (CO_2)_{g\text{-}m} \qquad \text{II.23}$$

é dada por:

$$J_{CO_2} = \frac{m_g}{RT}\ln\left(\frac{1+P^s_{CO_2}}{1+P^m_{CO_2}}\right) \qquad \text{II.24}$$

onde $(CO_2)_{g\text{-}e}$ e $(CO_2)_{g\text{-}m}$ representam CO_2 nas interfaces gás-escória e gás-metal, respectivamente, P^s_{CO2} e P^m_{CO2} as pressões parciais de CO_2 junto à

escória e ao metal, e m_g é o coeficiente de transporte de massa na fase gasosa. Tem-se que m_g é dado aproximadamente por:

$$m_g = \frac{D_{CO-CO2}}{X} \qquad \text{II.25}$$

onde X é a espessura do halo e D_{CO-CO2} a difusividade da mistura CO-CO_2. X varia de 0,1 a 0,4 cm. Como P_{CO2} é pequena, a taxa para controle por transporte de massa na fase gasosa é dada simplesmente por:

$$R_g = \left(\frac{A_s + A_m}{2}\right)\frac{m_g}{RT}P_{CO_2} \qquad \text{II.26}$$

sendo A_s e A_m as áreas de escória e metal, respectivamente. Pode-se escrever:

$$R_g = \left(\frac{A_s + A_m}{2}\right)\frac{m_g}{RT}K_1C(\%FeO) \qquad \text{II.27}$$

Onde K_1 é a constante de equilíbrio de

$$CO + (FeO) = Fe + CO_2 \qquad \text{II.28}$$

e C é uma constante que relaciona a atividade de FeO a %FeO. Usando $D_{CO-CO2} = 2\ cm^2/s$, obtem-se: $R_g = 5 \times 10^{-7}$ a 10^{-6} mol/(cm^2.s) (%FeO). Esta é uma velocidade mínima, assumindo camada gasosa estagnada; qualquer turbulência irá aumentar a velocidade.

d. Reação metal-gás

A velocidade da reação metal-gás (R_{g-m}) é dada por:

$$R_{g-m} = k_{CO_2}A_m\left(P_{CO_2} - P_{CO_2}^{eq}\right) \qquad \text{II.29}$$

onde P_{CO2} é a pressão de CO_2 em equilíbrio para a reação de redução do FeO por CO e P_{CO2}^{eq} para a reação de gaseificação do carbono por CO_2, e portanto é essencialmente zero.

A velocidade pode ser expressa em termos de %FeO como:

$$R_{g-m} = k_{CO_2}A_mK_1C(\%FeO) \qquad \text{II.30}$$

ou

$$R_{g-m} = k_{g-m}(\%FeO) \qquad \text{II.31}$$

O valor de k_{CO2} depende do teor de enxôfre do metal, pois enxôfre bloqueia locais de dissociação do CO_2. Para %S<0,001, vale 10^{-6} mols/(cm^2.s) (%FeO) e para %S = 0,08 vale 2,5 x 10^{-7} mols/(cm^2.s) (%FeO).

e. Difusão de carbono no metal

Os autores descartam esta etapa como etapa controladora, porque em primeiro lugar a velocidade é dependente do teor de enxôfre no metal, o que não seria o caso se a difusão de carbono fosse a controladora, e ainda porque a velocidade não dependeria do teor de FeO da escória. Além disso, segundo os autores, as velocidades calculadas para difusão de carbono são maiores que aquelas observadas.

Segundo os autores, a comparação dos resultados experimentais com os possíveis mecanismos controladores mostrou que a reação gás-escória e transporte de massa no metal são bem mais rápidos que os outros, e propuseram mecanismo de controle misto, sendo as etapas significativas: reação metal-gás, transporte de massa na escória e transporte na fase gasosa. A sequencia de reações é:

$$(FeO) \rightarrow (FeO)_s \qquad \text{II.32}$$

$$(FeO)_s + CO_g = (CO_2)_{e\text{-}g} + Fe \qquad \text{II.33}$$

$$(CO_2)_{e\text{-}g} \rightarrow (CO_2)_{g\text{-}m} \qquad \text{II.34}$$

$$C = C_s \qquad \text{II.35}$$

$$(CO_2)_{g\text{-}m} + C = 2\ CO \qquad \text{II.36}$$

sendo II.33 e II.35 rápidas e II.32, II.34 e II.36 as controladoras.

Deste modo, pode-se representar a velocidade global (Vg) por:

$$V_g = k\ (\%FeO) \qquad \text{II.37}$$

com

$$k = \frac{1}{\dfrac{2RT}{K_1 C(A_s + A_m)m_g} + \dfrac{100M_{FeO}}{m_s \rho A_s} + \dfrac{1}{k_{CO_2} A_m K_1 C}} \qquad \text{II.38}$$

Os autores observaram que o modelo não leva em consideração a variação da velocidade com o teor de carbono do banho, o que contraria resultados experimentais para baixos teores de carbono. Assim, para altos teores de enxôfre, quando a velocidade é independente do teor de carbono, o modelo se aplica. Os autores afirmam não ter, à época do trabalho, explicação para o efeito do carbono na velocidade.

II.5.2 Modelo de Paul et al[56]

De acordo com Paul et al[56], a reação global entre FeO dissolvido em escória e carbono dissolvido em ferro é uma reação entre três fases envolvendo escória, metal líquido e gás, sendo formada pelas etapas: a. transporte de carbono no ferro líquido até a interface gás-metal; b. reação química na interface gás-metal; c. transporte gasoso da interface gás-metal à interface gás-escória, e vice-versa; d. transporte de óxido de ferro na escória para a interface gás-escória; e. reação química na interface gás-escória. Destas etapas, foram descartadas como controladoras o transporte de carbono (quando o metal está saturado em carbono) e transporte gasoso. Os autores equacionaram a velocidade de reação para três diferentes faixas de teor de FeO na escória:

a. Para teores de FeO na escória entre 5% e 40%, as etapas controladoras são reação química na interface gás-metal, transporte de óxido

de ferro na escória para a interface gás-escória e reação química na interface gás-escória. A expressão para a velocidade de reação é:

$$-\ln\left[\frac{FeO_t}{FeO_o}\right] = \frac{A.t}{V}\left[\frac{1,0}{\frac{1}{a.k_2}+\frac{1}{a.K.k_{3a}}+\frac{1}{k_{FeO}}}\right] \qquad \text{II.39}$$

onde FeO_o e FeO_t são os teores inicial e após um tempo *t*, respectivamente, na escória; A é a área de reação; *t* o tempo em segundos; V o volume de escória, k_2 a constante de velocidade da reação II.22; K a constante de equilíbrio da reação II.22, k_{3a} a constante de velocidade para a adsorção química dissociativa de CO_2; k_{FeO} o coeficiente de transporte de massa do FeO na escória; e o parâmetro *a* é dado por:

$$a = \frac{P_{CO}\gamma_{FeO}V}{n_{tot}} \qquad \text{II.40}$$

com γ_{FeO} sendo o coeficiente de atividade do FeO na escória e n_{tot} o número de mols total da escória.

b. para teores de FeO inferiores a 5% na escória, consideraram que as etapas controladoras são a reação química dissociativa de CO_2 na interface gás-metal e transporte de massa de FeO na escória. Deste modo, a expressão II.39 é modificada suprimindo-se o primeiro termo do denominador da parcela entre colchetes do lado direito.

c. para teores de FeO acima de 40%, as etapas controladoras são a reação química na interface gás-metal e reação gás-escória, de forma que na expressão II.39 suprime-se o último termo do denominador da parcela entre colchetes do lado direito.

Os autores usaram dados de literatura para estimar os valores dos diversos parâmetros empregados no equacionamento, e verificaram boa concordância entre o modelo proposto e os resultados experimentais de Sato et al[57].

III MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Os óxidos de ferro

As fontes de óxidos de ferro empregadas nas experiências foram pelotas preparadas com diferentes matérias primas, a saber, dois minérios de ferro, provenientes das minas Cauê e Carajás, hematita sintética preparada por oxidação de ferro atomizado, e hematita pura de grau químico (P.A.).

O minério de ferro da mina Cauê foi recebido na forma de "pellet feed", cuja distribuição granulométrica é dada na Tabela 3, sendo usado diretamente na fabricação das pelotas. O minério de ferro Carajás foi recebido na forma de "sinter feed", sendo então moído em moinho de bolas, preparando-se um lote suficiente para todas as experiências; a distribuição granulométrica deste material é também fornecida na Tabela 3.

Tabela 3: Distribuição granulométrica dos minérios Cauê e Carajás, como empregados na fabricação das pelotas; em porcentagem por faixa granulométrica, em microns.

material	> 149	<149 >106	<106 >75	<75 >63	<63 >44	<44 >37	<37
Cauê	4,4	5,5	24,5	11,3	28,6	13,9	11,8
Carajás	18,7	16,3	17,4	4,2	21,4	10,9	11,1

A composição química destes dois minérios é fornecida na Tabela 4.. As análises químicas foram efetuadas nos laboratórios da Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) que executa rotineiramente este tipo de análise. Merece menção o alto teor de MgO do minério Carajás, cuja análise foi confirmada por via úmida. Deve-se salientar que esta análise restringe-se a uma parte do material que foi separada do lote originalmente recebido, foi submetida a moagem e armazenada para toda a série experimental.

Tabela 4:Composição química dos minérios utilizados

(porcentagem em peso)

	Fe (t)	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	MnO	P. F.
Cauê	68,99	0,94	0,35	0,044	0,013	0,014	0,071	0,24
Carajás	60,74	0,60	0,80	0,057	7,45	0,039	0,365	3,85

A hematita sintética usada nas experiências foi preparada oxidando-se ferro atomizado, a 1373 K, em forno elétrico de resistência, ao ar. A formação de Fe_2O_3 foi comprovada por ensaio de difração de Raios-X. O óxido de ferro de grau analítico (chamado neste trabalho de hematita pura) foi adquirido no mercado nacional.

Foram feitas determinações de área de superfície específica dos minérios Cauê e Carajás, e do óxido de ferro de grau analítico, na forma em que foram usados na fabricação das pelotas. Empregou-se para isto equipamento marca Strolehein, fazendo-se três determinações para cada tipo de material. Os resultados obtidos foram:

Cauê: 0,27 +/- 0,03 m^2/g

Carajás: 2,96 +/- 0,17 m^2/g

Óxido puro: 11,63 +/- 0,17 m^2/g

Foram obtidas micrografias em microscópio eletrônico de varredura (Cambridge Stereoscan 240) dos minérios Cauê e Carajás, mostradas nas Fig. 24 e Fig. 25, que evidenciam as diferenças entre as partículas destes dois minérios: o Cauê apresenta-se em forma lamelar, enquanto que o Carajás apresenta grãos poligonais.

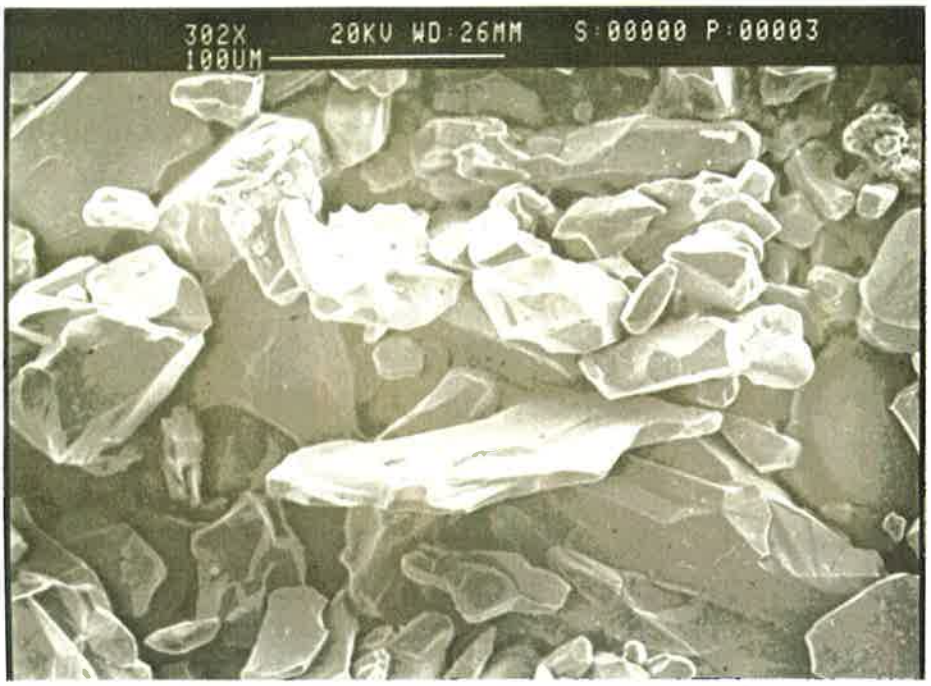


Fig. 24: Microfotografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de minério de ferro Cauê (imagem de elétrons secundários).

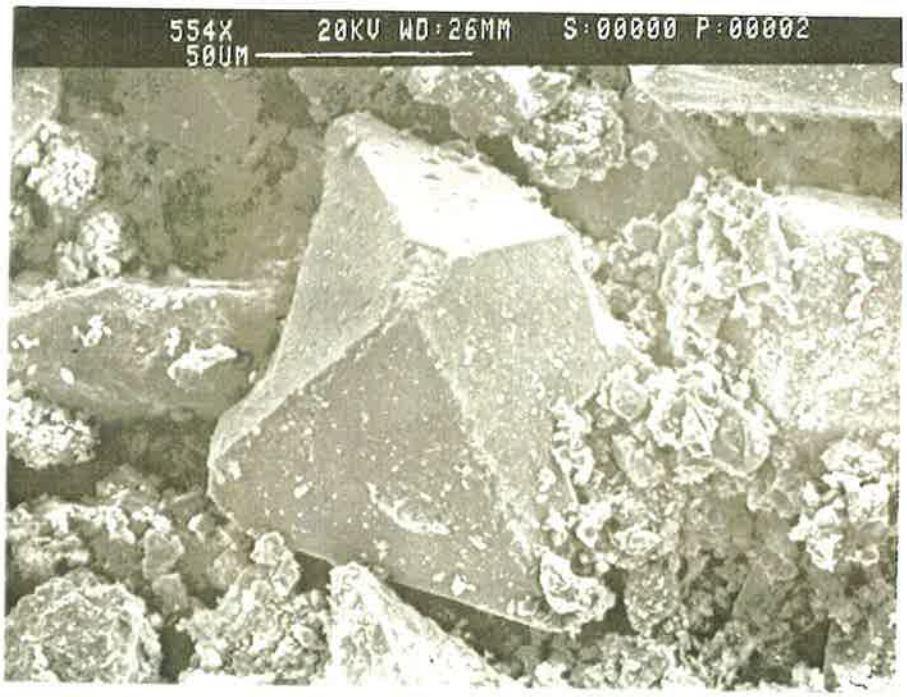


Fig. 25: Microfotografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de minério de ferro Carajás (imagem de elétrons secundários).

Os minérios Cauê e Carajás, na forma em que foram empregados na fabricação das pelotas, foram ainda submetidos a análise por difração de Raios-X, em equipamento marca Phillips tipo PW1710, com anodo de Cu, e spinner. Os resultados indicaram, em minério Cauê, a presença de hematita e quartzo. Em minério Carajás, foi detectada a presença de hematita, goetita e magnetita. Como o minério Carajás tem alto teor de Mg, poderia haver a formação de magnesio-ferrita. Ocorre que este composto apresenta picos de difração praticamente coincidentes com os de magnetita. Para melhor caracterizar o

material a ser usado nas experiências a altas temperaturas, nas quais pelotas sinterizadas de minério são empregadas, foram fabricadas pelotas com o minério Carajás; essas pelotas foram submetidas a duas diferentes temperaturas de sinterização (1433K e 1553 K) e posteriormente foram moídas e o material enviado para análise por difração de Raios-X. Os resultados obtidos foram: para material sinterizado a 1433 K, predominância de hematita com presença de magnetita (ou magnesio-ferrita); para material sinterizado a 1553 K, predominância de magnesio-ferrita, hematita e wustita, e ainda presença de forsterita $(Mg, Fe)_2 SiO_4$. Como a presença de magnésio no minério Carajás foi confirmada por análise química (como visto anteriormente) e por análise por EDS de amostras parcialmente reduzidas (como será visto no próximo capítulo), pode-se afirmar que é certa a presença de magnesio-ferrita na pelota sinterizada de minério Carajás. O Apendice 2 apresenta os resultados dos ensaios de difração.

II.2 Os cadinhos e o banho metálico

Os cadinhos de grafita empregados nas experiências foram obtidos por usinagem de tarugos com diâmetro igual ao diâmetro externo do cadinho. Os tarugos foram adquiridos de empresa importadora, com as seguintes especificações técnicas: grafita isostática, com densidade 1,85 g/cm^3,

porosidade 13 %, condutividade térmica 110 kcal/ mh°C. O teor de cinzas é de 0,07% em peso, e a soma das impurezas metálicas é de 280 ppm, sendo 100 ppm de Ca e Si e 40 de Fe. O pó resultante da usinagem foi usado, quando necessário, na formação do banho saturado em carbono.

O ferro empregado na formação do banho foi de duas origens. Nas primeiras experiências empregou-se aço extra-doce, com teores máximos dos diversos elementos como segue: C: 0,03; Si: 0,03; Mn: 0,03; P: 0,02; S: 0,02, em porcentagem em peso. Após a realização de série experimental de medidas cinéticas com este material, uma amostra foi enviada para análise e contatou-se a presença de 0,017% em peso de enxofre.

A partir da série experimental que determinou o efeito da área da pelota, passou-se a empregar ferro eletrolítico (importado na forma de arame). Análise do metal do banho após uma série experimental revelou a seguinte composição, em porcentagem em peso: C: 6,2; Si:0,09; Mn: 0,03; P:0,005 e S: 0,002.

III.3 Preparação e Caracterização das Pelotas

Pelotas das diversas fontes de ferro foram obtidas através de pelotização manual do material com adição de água., seguida de secagem ao ar por 24 horas e sinterização em forno elétrico de resistência.. A maior parte das pelotas foi submetida às seguintes condições de sinterização: aquecimento a 200 K/h até 1523 K, permanência por uma hora à temperatura e resfriamento lento (no

forno). As densidades aparentes médias de cada tipo de pelota foram determinadas, apresentando os seguintes valores:

Tabela 5: Densidades aparentes médias dos tipos de pelotas empregados neste trabalho.

Tipo de Pelota	Densidade aparente (kg/m^3)
Carajás	3074
Cauê	2753
Hematita Sintética	2800
Óxido Puro	3285

Em alguns casos os tempos e temperaturas de sinterização foram alterados, com a finalidade de obterem-se pelotas com diferentes densidades.

Pelotas sinterizadas foram fraturadas e a superfície de fratura foi observada em microscópio eletrônico de varredura. A Fig. 26 apresenta imagens obtidas para pelotas Carajás, Cauê e de óxido puro. Observa-se que as pelotas Cauê apresentam baixo grau de sinterização, com partículas internas não sinterizadas; pelotas Carajás e, principalmente, pelotas de óxido puro apresentam-se com pouca porosidade e alto grau de sinterização, com as partículas perdendo a sua identidade inicial.

Fig. 26: Imagens de regiões internas de pelotas sinterizadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: a) Cauê, b) Carajás, c) hematita pura.

Amostras de pelotas sinterizadas foram ainda submetidas a análise térmica diferencial, em equipamento marca Netzch (Differential Thermoanalyzer DTA 404), sob as seguintes condições: velocidade de aquecimento de 20 K/min, temperatura final de 1550 °C, ao ar, em cadinhos de alumina, usando platina como referência. As curvas obtidas são mostradas no Apendice 3, e mostram grande similaridade de comportamento entre as amostras de pelotas Cauê e de hematita pura, apresentando um pico endotérmico no aquecimento com início a 1395°C e máximo em torno de 1450°C, ao passo que a curva para pelotas Carajás apresenta um pico endotérmico no aquecimento com início a 1308°C e máximo em torno de 1400°C. Deve-se ressaltar que a temperatura de decomposição térmica da hematita é de 1456°C.

III.4 O Equipamento

O equipamento de medida de tempo de reação foi projetado e montado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (E.P.USP). Consiste básicamente de um tubo de silica fundida, de 1,0 m de comprimento, diâmetro interno de 0,155 m e externo de 0,180 m, revestido internamente com manta isolante de grafite; a manta de grafite tem 0,05 m de espessura, e o revestimento é feito de forma que a manta é enrolada formando três camadas, com espessura inicial em torno de 0,15 m; o revestimento é feito em todo o comprimento do tubo. Para sustentar o tubo, foi construída bancada de cantoneiras de aço, com duas plataformas de madeira (de espessura 0,05m), conforme a Fig. 27. O tubo de silica é vedado nas duas extremidades por tampas circulares de latão; estas tampas são chanfradas de modo que o contato entre a tampa e o tubo de silica é feito através de anel de borracha inserido no chanfro, a vedação é garantida com o uso de pasta de silicone entre o anel de borracha e o tubo.

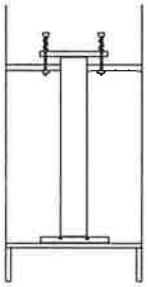


Fig. 27: Esquema do suporte do equipamento.

Na região central do tubo de silica este é circundado por bobina de indução, de 0,30 m de altura e 0,20 m de diâmetro interno, acoplada a gerador de corrente alternada. Este gerador, de 10 kHz de frequencia (Inductotherm), tem potência máxima nominal de 30 kW. Na altura da bobina, na parte interna do tubo, é colocado susceptor de grafite, de diâmetro externo 0,12 m, diâmetro interno 0,104 m e altura 0,17 m. Este susceptor é apoiado sobre empilhamento de tijolos isolantes e camada de manta de grafita.

Durante a operação do equipamento, este susceptor é então aquecido por indução magnética, e funciona como fonte de calor. No interior do susceptor é colocado cadinho de trabalho, também de grafita, sendo o susceptor forrado com folhas de grafoil para evitar que eventuais respingos ou falhas no cadinho de trabalho possam danificar o susceptor. A tampa superior do tubo, de latão, é refrigerada a água corrente em bobina de cobre soldada na tampa, e tem orifícios em várias posições, com as funções de permitir visualização do banho (através de visor de cristal), carregamento de pelotas (através de válvula de esfera), entrada e saída de gases, e medição de temperatura tanto através de termopar como através de pirômetro ótico. A Fig. 28 apresenta esquema do reator experimental, enquanto que a Fig. 29 apresenta as ligações com os diversos equipamentos periféricos.

Os seguintes equipamentos auxiliares foram usados

-pirômetro ótico marca Minolta,

-transdutor de pressão

-medidor de vazão de gases

-microcomputador

-ventiladores

-interface e software de aquisição de dados: DAS-8 Data Acquisition and Control Board, Omega Engineering, Inc.

-termopares tipo S (Pt/Pt-Rd 10%) e tipo B (Pt/Pt-Rd 30%)

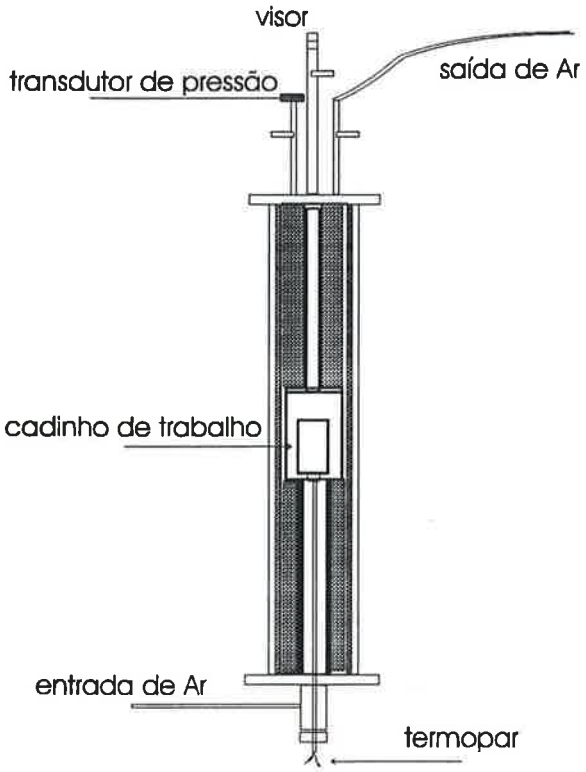


Fig. 28: Esquema do reator experimental.

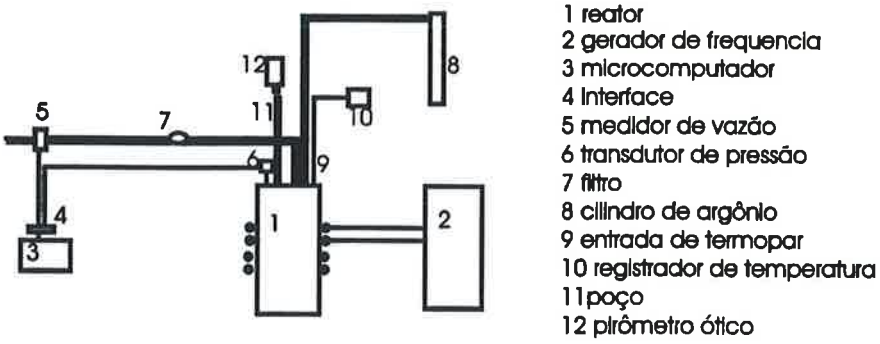


Fig. 29: Conexões entre o equipamento experimental e equipamentos auxiliares.

O transdutor de pressão e o medidor de vazão são conectados, através de interface e placa de aquisição, a um microcomputador que registra, em milivoltagem, as saídas destes medidores em função do tempo; empregou-se a taxa de aquisição de 1 medida/segundo. O medidor de vazão foi pré-calibrado pelo fabricante; a relação milivoltagem/vazão foi obtida com o próprio equipamento, obtendo-se correlação linear através da equação:

Vazão (l/min) = 0,0024 x (milivoltagem) + 0,0266

O transdutor de pressão foi calibrado relacionando-se a milivoltagem de saída com a pressão manométrica indicada por manômetro de mercúrio em U, também acoplado ao equipamento experimental. Obteve-se correlação linear (R^2= 0,999) através da seguinte equação:

Pressão (mm Hg) = 0,2261 x (milivoltagem) - 60,362

As fotografias das Fig. 30 e Fig. 31 mostram vistas do equipamento experimental no Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

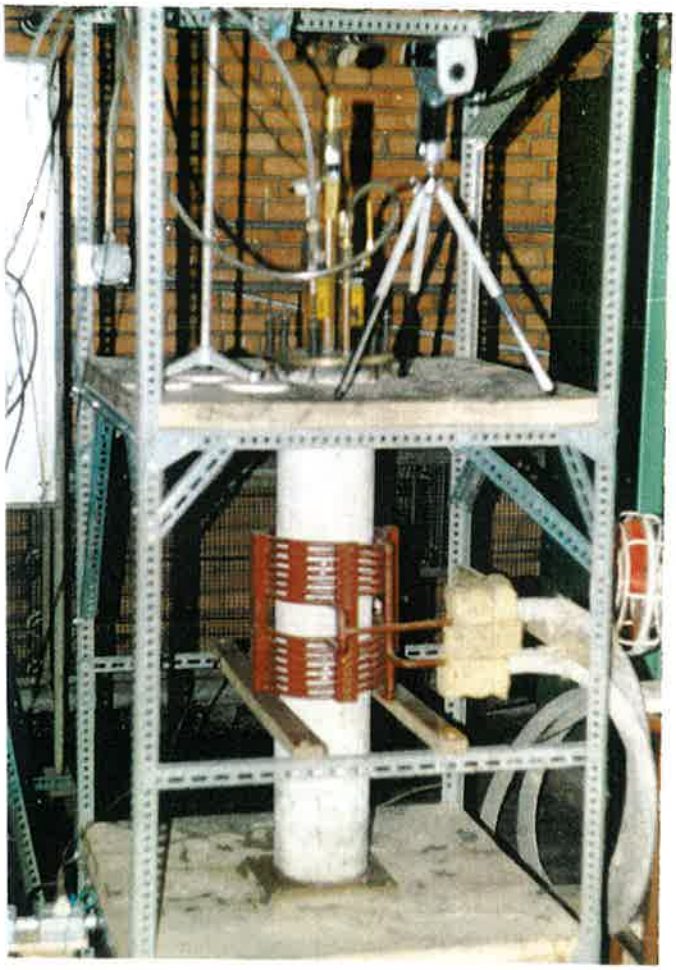


Fig. 30: Vista do reator experimental.

Fig. 31: Vista geral do conjunto experimental.

III.5 O procedimento experimental

III.5.1 Experiências cinéticas

Para a realização de uma experiência típica, inicialmente o cadinho de grafita era carregado com ferro puro e grafita suficiente para a saturação. Sob fluxo de argônio, o reator era aquecido a 1873 K para fusão da liga Fe-C. Diversas calibrações de temperatura foram efetuadas empregando-se o pirômetro ótico e o termopar. Verificou-se que o campo magnético gerado pelas bobinas de indução pode afetar a precisão das medidas quando o termopar não está exatamente no centro do cadinho, de modo que a temperatura real foi admitida como sendo aquela medida pelo termopar quando a fonte de potência era desligada. Após a fusão, a temperatura era ajustada para a temperatura experimental desejada através de controle da potência da fonte; foi possível controlar a variação de temperatura em torno da desejada numa faixa de 5°C para mais ou para menos.

A determinação do tempo de reação entre pelota de minério e o carbono dissolvido no banho era efetuada da seguinte maneira: pelota préviamente pesada era colocada dentro do tubo central, acima da tampa de latão, fechando-se a válvula de esfera de modo que a pelota não caisse no banho; a seguir fechava-se a tampa do tubo com o visor e também fechavam-se as válvulas dos tubos de entrada e saída dos gases, de modo que todo o sistema ficava estanque. A seguir abria-se a válvula do tubo central, permitindo que a pelota caísse no banho. A reação de redução gera CO que não escapa do reator, e portanto aumenta a pressão interna; este aumento de pressão é medido pelo transdutor de pressão, e a variação de pressão com o tempo é registrada no microcomputador.

A partir deste dado é possível obter-se o tempo de reação para cada pelota. Com um mesmo banho é possível efetuarem-se diversas medições, tomando-se o cuidado de purgar o reator com argônio entre as medidas.

A Fig. 32 apresenta curva típica de pressão versus tempo, ilustrando o método de obtenção dos tempos de reação.

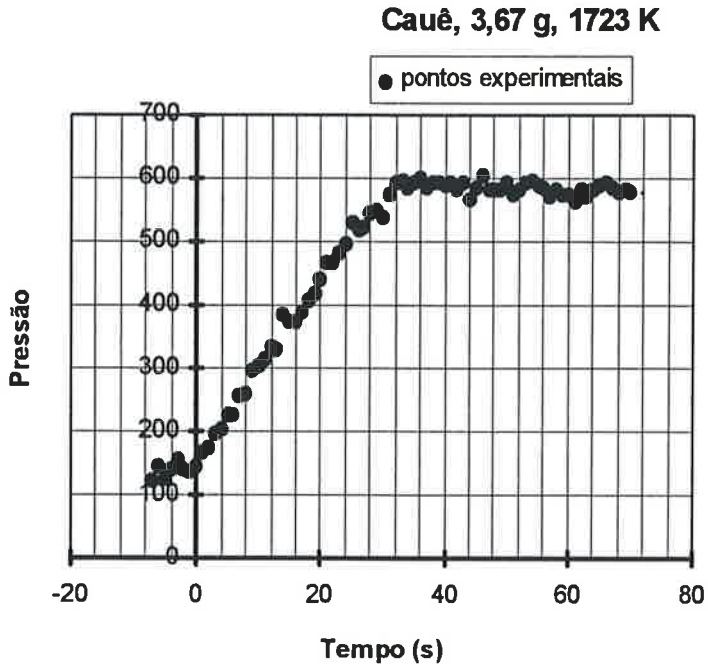


Fig. 32: Curva típica pressão *versus* tempo obtida em uma das experiências.

III.5.2 Experiências de interrupção da reação

O objetivo deste tipo de experiência é interromper a reação entre pelota de óxido de ferro e banho ferro-carbono, obtendo-se amostra de pelota parcialmente reduzida para observação microestrutural e eventual análise dos teores de ferro e oxigênio. Para tanto, dois procedimentos foram adotados.

No primeiro procedimento, a reação era efetuada em cadinho de grafita menor que o normalmente usado, medindo 0,020 m de diâmetro interno e 0,15 m de altura, no qual fundia-se 0,045 kg de liga ferro-carbono, dentro de susceptor de grafita, em forno de indução sob argônio. Adicionava-se a pelota de óxido de ferro no cadinho e após um intervalo de tempo pré-determinado o cadinho contendo o banho e a pelota era retirado do forno com tenaz e resfriado mergulhando-se o cadinho parcialmente em água de modo que esta não penetrasse em seu interior. Após o resfriamento, o cadinho era quebrado recuperando-se o banho e a pelota parcialmente reagida. Este método mostrou-se pouco eficaz por dois motivos: perda de diversas experiências por quebra do cadinho no resfriamento e dificuldade de evitar reoxidação da pelota parcialmente reduzida. Além disso, como o diâmetro dos cadinhos era pequeno, a pelota permanecia praticamente estática durante a reação, ao contrário do observado quando das experiências cinéticas, nas quais a pelota se movimenta continuamente percorrendo a superfície do banho. Em vista disto, desenvolveu-se a metodologia descrita abaixo.

O segundo procedimento consistiu em efetuar a reação entre o banho e a pelota em cadinho grande de grafita, de 0,07 m de diâmetro interno, colocado no interior de susceptor de grafita, aquecido por indução sob argônio. A pelota era adicionada ao banho e, após intervalo de tempo pré-determinado, retirava-se a pelota do banho com o auxílio de uma "colher" de grafita; a pelota parcialmente reduzida era então colocada em recipiente refratário e resfriada com jato de argônio. Este método mostrou-se mais produtivo, com poucas perdas, e com comportamento semelhante aos ensaios cinéticos. A desvantagem seria que o banho não é "congelado". A idéia de "congelar" o banho tem o intuito de observar se apareceria um gradiente de concentração de carbono entre regiões próximas e afastadas da superfície. Exame metalográfico dos "banhos congelados" obtidos empregando-se a primeira metodologia descrita

não revelou a presença destes gradientes; supõe-se que banhos maiores terão ainda menor tendência a apresentarem este fenômeno, de forma que o fato dos banhos dos cadinhos grandes não serem examinados não deve prejudicar a discussão dos resultados obtidos.

III.5.3 Experiências Preliminares

A fim de melhor estabelecer o procedimento experimental envolvido nos ensaios cinéticos foram realizadas cinco experiências preliminares de redução de óxidos de ferro por banhos ferro-carbono. As condições empregadas foram as seguintes:

-temperatura medida por pirômetro ótico através de poço de grafita, com medição junto à parede lateral do cadinho; foi realizada calibração medindo-se simultâneamente a temperatura através de termopar tipo S em posição análoga;

-os óxidos de ferro empregados foram pelotas de minérios Cauê e Carajás;

-a faixa de temperaturas utilizada foi de 1746 K a 1928 K;

-empregou-se cadinho de grafita de 0,04 m de diâmetro interno e 0,06 m de diâmetro externo; o banho inicial foi formado fundindo-se neste cadinho aço extra-doce com grafita em pó.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos. Estas experiências preliminares mostraram que é possível medir-se o tempo de reação a altas temperaturas, e deixaram claro que o tempo de reação depende da temperatura, do peso da pelota e do tipo de pelota. Mostraram ainda que em uma mesma experiência é possível determinar-se tempos de reação para diversas pelotas adicionadas ao mesmo banho. Foi visualmente observada alguma formação de

escória, cobrindo parcialmente o banho, na experiência número 4, mas aparentemente isto não afetou significativamente as medidas subsequentes. Observou-se ainda que a temperatura do banho podia ser controlada em +/- 5 K na faixa de temperaturas empregada.

Tabela 6: Resultados das experiências preliminares.

Experiência	Tipo de pelota	Peso (g)	Tempo (s)	Temperatura (K)
1	-	-	s.m.	s.m.
2	Carajás	5,42	120	1803
	Cauê	5,30	s.m.	1746
3	Carajás	8,40	200	1860
	Carajás	8,80	65	1905
	Carajás	9,60	80	1973
	Cauê	8,10	100	1928
4	Carajás	5,10	70	1860
	Cauê	3,51	90	1873
	Carajás	5,01	80	1873
	Cauê	3,89	160	1913
	Carajás	4,75	90	1913
	Carajás	5,00	100	1924
5	Carajás	5,07	70	1873
	Carajás	5,33	s.m.	s.m.
	Cauê	4,25	60	1888
	Carajás	5,78	64	1860
	Carajás	5,85	62	1773

s.m. significa sem medida

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Introdução

Apresenta-se inicialmente uma descrição fenomenológica do processo, seguida de resultados dos ensaios cinéticos. Parte dos resultados cinéticos aqui apresentados foram já publicados anteriormente[58-60] . Os resultados de cada série experimental serão apresentados e discutidos em seguida.. Além dos ensaios cinéticos foi também realizada série experimental de interrupção da reação e observação microestrutural das pelotas parcialmente reduzidas, que é também apresentada e discutida neste capítulo, seguida de análise quantitativa com o objetivo de fornecer subsídios para a discussão sobre velocidades de reação. Ao final do capítulo, os principais aspectos discutidos são resumidos em um sumário.

IV.2 Ensaios cinéticos

IV.2.1 Descrição fenomenológica

O equipamento de medidas cinéticas possui um visor de vidro resistente ao calor no tubo central da tampa superior que permite a observação visual da superfície do banho e da pelota reagente durante a reação. Em experiências de interrupção de reação, realizadas em sistema de indução com susceptor de grafita, mas sem o tubo de sílica, esta observação também foi possível. A descrição que se segue foi baseada na observação de um grande número de experiências.

Assim que se deixa uma pelota cair sobre a superfície do banho metálico, observa-se a evolução de uma fumaça preta que se dissipa rapidamente. Após a dissipação destes fumos é possível a visualização da pelota; na grande maioria dos casos, observa-se intensa reação entre a pelota e o banho, com a pelota movimentando-se constantemente e aparente fervura do banho junto à pelota. Este processo continua até o desaparecimento da pelota; o instante de desaparecimento parece coincidir com o instante em que a pressão no reator cessa de subir. Com certa frequencia observou-se a quebra da pelota em 2 ou 3 pedaços logo após entrar em contato com o banho. Sempre que se detectou este fenômeno, o tempo de reação não foi considerado. Este fenômeno foi mais comum em pelotas de óxido puro e, em menor intensidade, em pelotas Cauê, sendo raro em pelotas Carajás. Observou-se algumas vezes, exclusivamente para pelotas Carajás, um retardamento no início da reação, isto é, a pelota permanecia parada na superfície do banho sem geração de gases. Neste "período de indução" havia pouco ou nenhum aumento de pressão interna no reator, e não foi considerado como tempo de reação na análise cinética.

Para pelotas Cauê, observou-se algumas vezes o desprendimento de material, na forma de partículas, como se a pelota estivesse desmanchando-se na interface pelota-banho. Por fim, observou-se ao final das experiências, quando o cadinho era tirado de dentro do equipamento, a presença de inúmeras gotículas esféricas e metálicas aderidas à parede lateral do cadinho, em toda a sua altura. Exame metalográfico revelou que estas gotículas são formadas de ferro saturado em carbono.

IV.2.2 Medidas de tempo de reação em função do tipo e peso das pelotas

Nesta série, mediu-se o tempo de reação entre banhos saturados em carbono e pelotas de três tipos (hematita sintética, Cauê e Carajás) nas mesmas condições experimentais das experiências preliminares, variando-se o peso das pelotas. Foram feitas medidas a duas temperaturas, 1860 K e 1973 K, escolhidas por estarem na faixa de melhor controle para este arranjo experimental, e por serem superiores ao ponto de fusão da wustita (1651K para $Fe_{0,95}$ O) e da temperatura de decomposição da hematita (1730 K). O ponto de fusão da magnetita é 1870 K, acima da menor temperatura empregada, de modo a não se ter dúvida sobre a possibilidade da magnetita fundir na temperatura empregada, isto é, ela permanecerá sólida a 1860 K.. Nesta série, foram efetuadas três experiências, e os resultados estão listados na Tabela 7 e são ainda mostrados nas Figs. 33, 34 e 35, em termos de tempo de reação em função do peso da pelota e da temperatura.

Tabela 7: Resultados de tempo de reação em função do peso da pelota, da temperatura e do tipo de pelota.

Carajás			Cauê			Hematita sintética		
peso (g)	tempo de reação (s)	Temper atura (K)	peso (g)	tempo de reação (s)	Temper atura (K)	peso (g)	tempo de reação (s)	Temper atura (K)
2,54	34	1860	2,45	18	1860	4,8	33	1860
2,51	48	1860	2,52	26	1860	6,2	40	1860
5,02	73	1860	5,2	34	1860	6,0	45	1860
5,08	79	1860	5,1	34	1860	3,9	35	1860
8,07	100	1860	7,99	47	1860	1,6	21	1860
8,14	121	1860	8,2	48	1860	4,34	19	1973
5,24	67	1973	2,44	13	1973	4,48	24	1973
2,17	59	1973	2,65	13	1973	1,57	14	1973
7,85	80	1973	5,0	19	1973	3,66	21	1973
4,71	39	1973	4,84	23	1973	3,0	21	1973
2,78	38	1973	6,74	20	1973			
5,2	46	1973	6,57	25	1973			

Estes resultados mostram que para um mesmo tipo de pelota o tempo de reação aumenta com o peso da pelota e diminui com o aumento da temperatura. Estes resultados são análogos aos obtidos por Krishnamurthy e Elliott[40], como mostra a Fig. 36. Comparando-se as Fig. **33**, Fig. 34 e Fig. 35, observa-se que os tempos de reação para pelotas Cauê e de hematita sintética são semelhantes, ao passo que os tempos de reação para pelotas Carajás são maiores, além de apresentarem menor variação com a temperatura, e uma maior dispersão dos resultados.

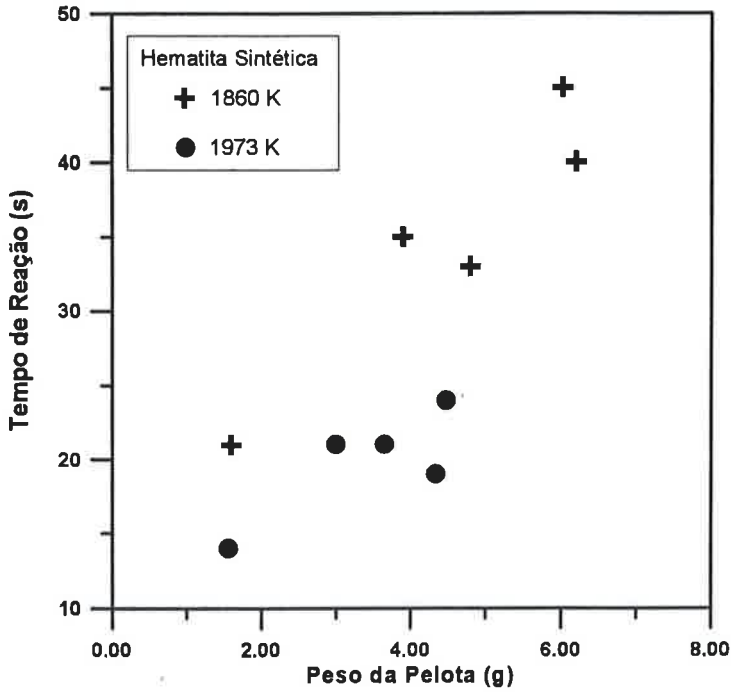


Fig. 33: Tempo de reação em função do peso da pelota e da temperatura, para pelotas de hematita sintética.

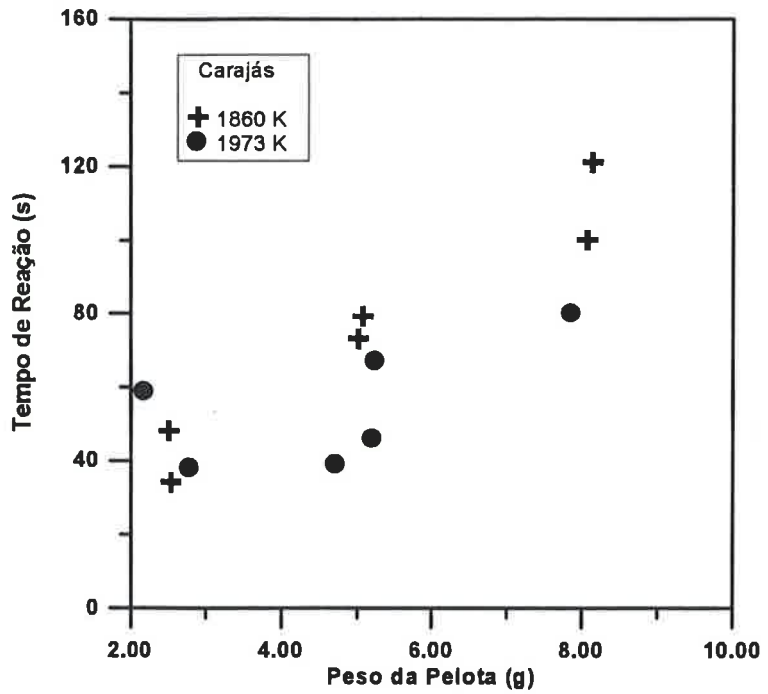


Fig. 34: Tempo de reação em função do peso da pelota e da temperatura, para pelotas de minério Carajás.

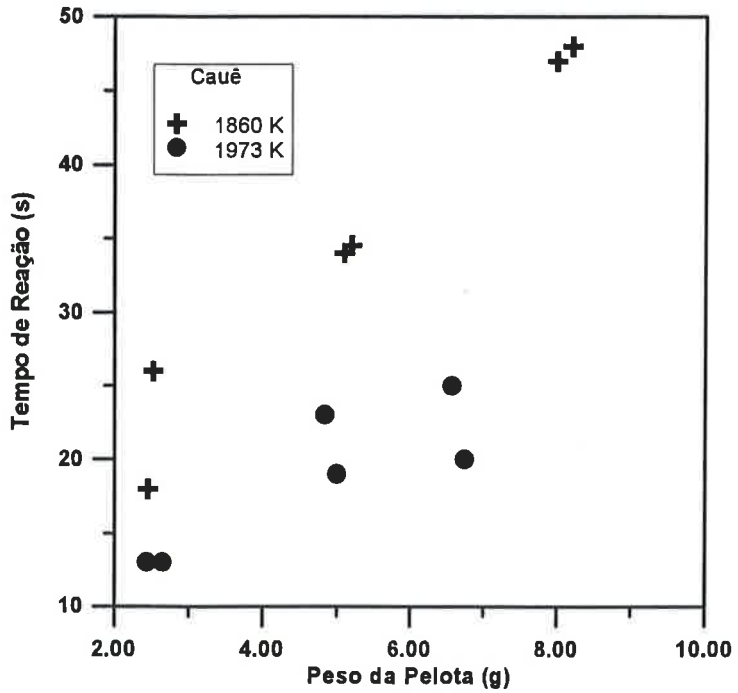


Fig. 35: Tempo de reação em função do peso da pelota e da temperatura, para pelotas de minério Cauê.

A variação do tempo de reação com o peso da pelota aparenta ser linear, e por regressão obtiveram-se equações do tipo:

$t_r = A + B.\ W,$ IV.1

onde t_r é o tempo de reação em segundos, W o peso da pelota em gramas, e os coeficientes A e B são dados na Tabela 8, juntamente com os valores de coeficiente de regressão linear. Apresenta-se também, para comparação, resultados obtidos por Krishnamurthy e Elliott[40]. A Fig. 36 apresenta estes resultados em forma de gráfico.

Tabela 8: Coeficientes da equação de tempo de reação em função do peso da pelota.

Tipo	Temperatura (K)	A	B	R^2
Cauê	1860	10,70	4,55	0,96
Carajás	1860	13,32	11,37	0,85
Hematita Sintética	1860	14,39	4,53	0,89
Cauâ	1973	7,89	2,32	0,74
Carajás	1973	30,99	5,26	0,35
Hematita Sintética	1973	11,17	2,52	0,66
Hematita (ref.40)	1773	9,73	7,41	0,76
Hematita (ref.40)	1873	8,69	4,63	0,93
Hematita (ref.40)	1923	6,88	3,95	0,83

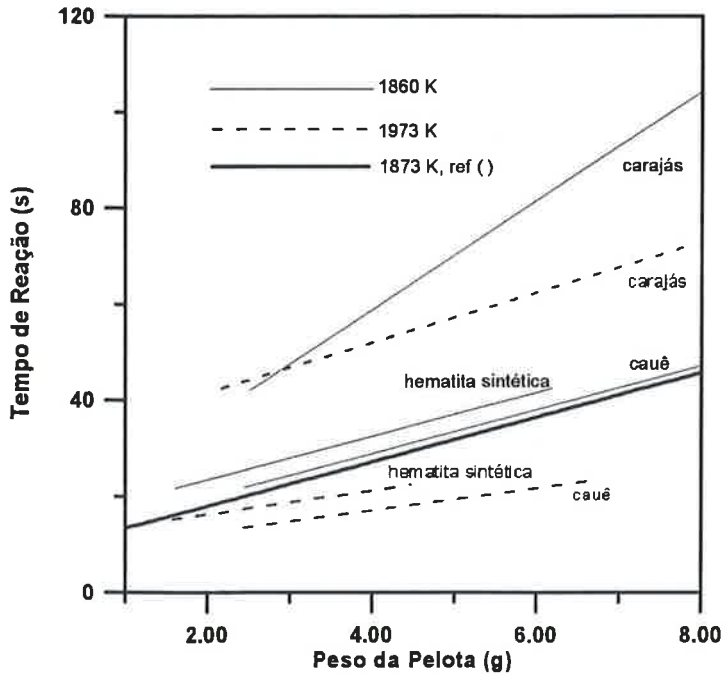


Fig. 36: Tempos de reação em função do peso da pelota, calculados de acordo com as correlações obtidas.

Observa-se destes resultados que aqueles obtidos no presente trabalho apresentam boa concordância com resultados do trabalho de Krishnamurthy e Elliott[40], o que é uma indicação de que a técnica experimental empregada é adequada, capaz de gerar resultados confiáveis e reprodutíveis. O baixo coeficiente de correlação apresentado em várias das retas é um reflexo da velocidade do processo, o que se evidencia na tendência deste ser menor quanto maior a temperatura, e portanto maior a velocidade. Fica também evidente que pelotas Carajás apresentam comportamento bastante diferente em relação às pelotas Cauê e de hematita sintética.

IV.2.3 Efeito da Temperatura

Foram realizadas experiências de determinação de tempo de reação com os três tipos de pelotas (Carajás, Cauê e hematita sintética), variando-se a temperatura do ensaio e procurando-se manter o peso das pelotas aproximadamente constante para cada tipo de pelota, a fim de determinar-se o efeito da temperatura no tempo de reação.

O efeito da temperatura sobre a velocidade de reações é tradicionalmente avaliado através da determinação da energia de ativação aparente do processo, assumindo *a priori* a validade da lei de Arrhenius para o processo, isto é;

$$k = k_o \exp(-Q/RT) \qquad \text{IV.2}$$

onde k é a constante de velocidade, k_o um fator de frequência (também chamado fator pré-exponencial), R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e Q a energia de ativação aparente.

A equação de velocidade é uma equação empírica que relaciona a velocidade à concentração dos reagentes, de forma geral:

$$V_i = k \quad C_i^n \qquad \text{IV.3}$$

onde C_i é a concentração do reagente *i*, e *n* é um expoente empírico chamado de ordem de reação em relação a *i*.

Das expressões IV.2 e IV.3 nota-se que, supondo que a ordem de reação não varie com a temperatura, tem-se que a variação da velocidade com a temperatura é a mesma da constante de velocidade, ou seja, através de curvas de $ln\ V$ em função de $1/T$ é possível obter-se a energia de ativação aparente do processo pela inclinação da reta.

Para o caso presente, em que as experiências foram realizadas em cadinho de mesmo diâmetro interno (0,04 m) e as pelotas tinham aproximadamente o mesmo tamanho e densidade para cada tipo de óxido, pode-se definir velocidade simplesmente em termos de mols de oxigênio reagidos por unidade de tempo de reação, pois qualquer que fosse a área de reação adotada para a definição de velocidade, seria constante para cada tipo de pelota. Os resultados de tempo de reação em função da temperatura são mostrados na Tabela 9, e a Fig. 37 apresenta gráficos de $ln\ V^*$ em função de $1/T$, onde V^* é a velocidade em mols de oxigênio por segundo.

Tabela 9: Tempos de reação em função da temperatura.

Carajás		Cauê		Hematita Sintética	
temperatura (K)	tempo (s)	temperat. (K)	tempo (s)	temperat. (K)	tempo (s)
1768	130	1720	110	1803	34
1803	120	1768	50	1823	28
1836	118	1836	37	1860	21
1858	70	1859	34	1973	14
1871	86	1859	35		
1883	80	1894	23		
1883	70	1973	23		
1913	90	1973	19		
1918	65				
1923	77				
1973	67				

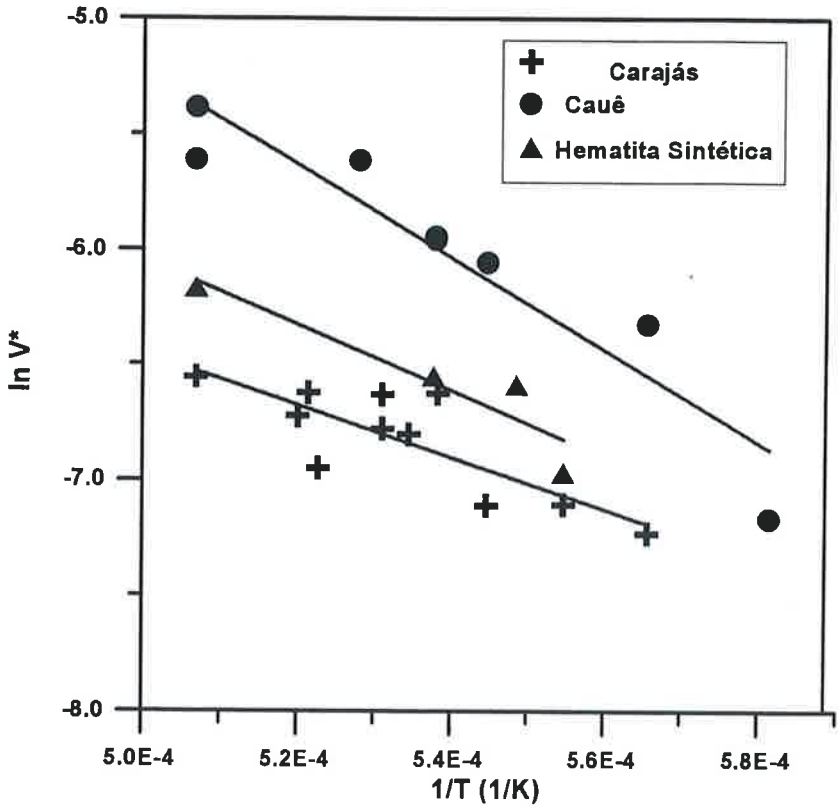


Fig. 37:Curvas de ln da velocidade absoluta em função da temperatura absoluta para os três tipos de pelota.

As equações obtidas ajustando-se os pontos experimentais foram:

Para pelotas Carajás:

$\ln V^* = -0{,}834426 - 11234{,}4\ 1/T$ IV.4

$R^2 = 0{,}65$

Para pelotas Cauê:

$\ln V^* = 4{,}79986 - 20065{,}1\ 1/T$ IV.5

$R^2 = 0{,}89$

Para pelotas de hematita sintética:

$\ln V^* = 1{,}14273 - 14361{,}7\ 1/T$ IV.6

$R^2 = 0{,}87$

As energias de ativação aparente obtidas são, portanto, de:

Para pelotas Carajás: Q = 93.408 J/mol
Para pelotas Cauê: Q = 166.831 J/mol
Para pelotas de hematita sintética: Q = 119.410 J/mol

IV.2.4 Considerações sobre velocidades específicas de reação

Para que uma análise cinética mais detalhada possa ser feita, é necessário que se defina como expressar a velocidade específica de reação. Em sistemas heterogêneos, multifásicos, como o presente, a troca de massa entre as diversas fases ocorre apenas em interfaces entre duas fases. Como é provável que exista mais de uma etapa de reação, etapas consecutivas de troca de massa podem ocorrer em interfaces de áreas diferentes. Deste modo, é impossível determinar-se a área efetiva de reação sem conhecimento dos mecanismos de reação. Como a determinação dos mecanismos de reação demanda uma análise cinética, e portanto o conhecimento da velocidade específica de reação, cai-se num círculo vicioso.

Este problema foi tratado de duas maneiras na literatura: de modo indireto ou direto. No primeiro caso, usa-se para a análise cinética uma medida do progresso de reação que seja proporcional à constante de velocidade.

Dancy[35] empregou como parâmetro cinético a inclinação da curva de porcentagem de redução em função do tempo, enquanto que MacRae[36] usou curvas de aumento de pressão no reator em função do tempo (em torr/s). Sato et al[38] empregaram o parâmetro massa reagida em função do tempo (em g/s) como medida de velocidade . No capítulo anterior, calculou-se energias de ativação com base em velocidades absolutas (mols/s), obtidas em experiências nas quais procurou-se manter constantes as áreas de reação (do cadinho e da pelota).

No tratamento direto, define-se uma área de reação e calcula-se uma velocidade específica de reação, por exemplo em termos de mols de oxigênio por unidade de área de reação e por unidade de tempo. Assim, Lloyd et al[37] definiram velocidade de reação em termos de mols de $FeO/cm^2/s$, sendo a área de reação estimada através de medidas planimétricas feitas em fotografias de alta velocidade obtidas da superfície do banho, durante a reação. Para redução de "FeO" líquido por banhos ferro-carbono, Sato et al[38] consideraram que a área de contato (e portanto de reação) era a área da superfície do banho, e para redução de "FeO" líquido por carbono sólido, era a área do cilindro de carbono imerso no líquido. Para redução de pelotas de óxidos de ferro adicionadas a banho ferro-carbono, Krishnamurthy e Elliott[40] consideraram também que a área de reação era a área da superfície do banho, pois verificaram que não havia variação do tempo de reação quando para uma mesma massa de óxido a área de contato óxido-banho era variada, adicionando-se uma ou várias pelotas menores, mas de mesma massa total que a pelota única.

A transferência de oxigênio da fase óxido para a fase gasosa pode ocorrer através de diferentes caminhos, envolvendo toda a superfície externa da pelota e/ou a superfície da pelota em contato com o banho líquido e/ou a superfície livre do banho líquido. Deste modo, pode ocorrer transferência de massa entre as fases presentes através das seguintes superfícies: na pelota, em toda a superfície externa (interface pelota-gás) ou na região da superfície

externa submersa no banho (interface pelota-gás se o mecanismo for por intermediários gasosos, ou interface pelota-banho se o mecanismo for por reação direta entre o óxido e o metal); no banho, em toda a superfície livre do banho (interface banho-gás) ou na região da superfície correspondente ao contato banho-pelota (interface banho-gás se o mecanismo for por intermediários gasosos ou interface banho-pelota se a reação for direta).

A fim de fornecer subsídios para discussão sobre áera de reação, foram realizadas as seguintes séries experimentais: variação da área do óxido, comparando-se tempos de reação para adição de um mesmo peso de óxido na forma de uma ou várias pelotas, item IV.2.5 , ou variando-se a densidade da pelota, item IV.2.6 , e variação da área da superfície livre do banho, variando-se o diâmetro do cadinho, item IV.2.7.

IV.2.5 Efeito da área externa da pelota

Realizou-se série experimental com a finalidade de verificar o efeito da área de óxido sobre o tempo de reação. Para esta série experimental empregou-se o mesmo arranjo que nas experiências preliminares, com algumas modificações: o termopar foi introduzido por baixo do tubo de sílica, através de capilar de alumina, passando por furo no fundo do susceptor e tendo sua ponta encostada no fundo do cadinho de trabalho. Também a entrada do gás inerte passou a ser feita pelo fundo do tubo de silica. Estas modificações tiveram o objetivo de aumentar a precisão na medida da temperatura. Avaliações feitas por medidas simultâneas através do termopar e de pirômetro ótico (por cima, na superfície do banho) mostraram muito boa concordância na faixa de temperaturas empregada nas experiências. Passou-se também a usar termopar

tipo B (Pt, Pt 30% Rd), com maior temperatura máxima de operação que o termopar tipo S até então empregado.

Os resultados obtidos nesta série experimental estão listados na Tabela 10; o número de pelotas refere-se a quantas pelotas eram adicionadas simultâneamente ao banho, e o peso total é a soma dos pesos de cada pelota. Observa-se que, ao contrário dos resultados de Krishnamurthy e Elliott[40], sempre que houve um aumento da área externa de óxido, para um mesmo peso total, houve significativa diminuição do tempo de reação, indicando que nas condições experimentais empregadas esta área desempenha papel importante na determinação da cinética global.

Tabela 10:Tempos de reação em função do número de pelotas adicionadas simultâneamente no banho.

Tipo de Pelota	Número de Pelotas	Peso total (g)	Temperatura (K)	Tempo de Reação (s)
Hematita Sintética	1	3,58	1823	33
	3	3,56	1823	19
	1	3,47	1823	32
	6	3,40	1823	17
	1	1,53	1823	21
	6	1,48	1823	12
Carajás	1	7,41	1860	99
	3	7,42	1860	86
	1	7,06	1973	88
	3	7,03	1973	55

IV.2.6 Efeito da densidade da pelota

Como foi evidenciada influência da área externa do óxido sobre a velocidade global de reação, decidiu-se investigar o possível efeito da densidade sobre esta velocidade: pelotas de mesmo material mas com

densidades diferentes apresentam diferentes áreas externas. Além disso, diferenças na densidade podem afetar condições de transporte de calor e de massa no interior da pelota, o que poderia estar relacionado às diferentes velocidades obtidas com pelotas de óxidos de diferentes origens.

A influência da densidade da pelota foi estudada realizando-se experiências nas quais pelotas de mesmo tipo (hematita pura) foram submetidas a diferentes ciclos de sinterização, obtendo-se densidades significativamente diferentes. Os resultados obtidos são fornecidos na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados de tempo de reação em função da densidade das pelotas.

peso (g)	temperatura (K)	densidade (kg/m^3)	tempo (s)
4,08	1813	2057	53
4,09	1813	3062	50
4,17	1823	1953	37
4,24	1823	2947	37

Observa-se que, para pelotas de peso semelhante, à mesma temperatura, mas com variação substancial de densidade, os tempos de reação são praticamente os mesmos. Obviamente, um aumento de densidade implica em menor área externa; se a velocidade absoluta permanece constante, a velocidade por unidade de área externa aumenta com a diminuição da área. Deste modo, estas experiências indicam que a densidade, por si, não afeta os tempos de reação. É claro que velocidades baseadas na área externa das pelotas serão afetadas, apresentando maiores velocidades para pelotas mais densas, que possuem menor área de superfície externa. O efeito do aumento da densidade da pelota sobre a sua área submersa não é óbvio; cálculos efetuados com base no equacionamento do Apendice 4 mostram que o aumento da densidade da pelota diminui sua área submersa, mantidos os demais fatores constantes.

IV.2.7 Efeito da área da superfície do banho

Com a finalidade de estudar-se o efeito da área da superfície livre do banho sobre o tempo de reação, foi realizada série experimental na qual empregou-se cadinho de grafita de 0,070 m de diâmetro interno, ao invés do cadinho normalmente usado de 0,040 m de diâmetro interno. Usou-se um peso de metal tal que a altura do banho nos dois cadinhos fosse a mesma (banho de 0,300 kg no cadinho de 0,040 m e 0,918 g no cadinho de 0,070 g). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Tempo de reação em função do peso das pelotas e da temperatura do banho contido em cadinho de 0,070 m de diâmetro.

Cauê			Carajás			Hematita pura		
peso (g)	tempo (s)	temperatura (K)	peso (g)	tempo (s)	temperatura (K)	peso (g).	tempo (s)	temperatura (K)
3,64	21	1873	4,37	28	1873	1,68	8	1823
3,66	20	1823	3,88	60	1873	1,5	8	1823
2,61	20	1773	3,73	48	1823	1,29	10	1773
3,67	32	1723	4,66	64	1773	1,37	19	1773
4,97	44	1673	4,22	115	1723	1,84	8	1773
3,94	48	1673	3,47	270	1673	2,12	9	1723
4,48	65	1623	4,12	520	1623	1,42	11	1723
4,12	233	1573				1,59	7	1673
						1,63	9	1673
						1,38	19	1623
						1,51	13	1623
						1,37	25	1573
						1,08	16	1573
						1,15	44	1523
						1,22	57	1523

O tempo de reação esperado pode ser calculado empregando-se as relações obtidas anteriormente entre peso da pelota e tempo de reação (Tabela 8 e equação IV.1), e levando em conta o efeito da temperatura, quantificado através das energias de ativação aparente, obtidas no item IV.2.3. Pode-se demonstrar que:

$$t_R = \frac{A + B.W}{e^{\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]}} \qquad \text{IV.7}$$

onde W é o peso da pelota, T_2 a temperatura do ensaio, T_1 a temperatura na qual foram determinados os coeficientes A e B, e Q a energia de ativação aparente para o tipo de pelota de interesse. Assim, t_r representa o tempo de reação esperado em cadinho de 0,04 m de diâmetro, pois os dados experimentais foram obtidos em experiências nas quais aquele cadinho foi empregado. A Tabela 13 abaixo fornece os tempos reais obtidos e os esperados de acordo com a expressão acima.

Tabela 13: Tempos de reação reais e previstos.

Peso (g)	temperatura	previsao	real
Cauê	(K)	tempo (s)	tempo (s)
3,6	1873,0	25,0	21,0
3,7	1823,0	33,6	20,0
2,6	1773,0	37,9	20,0
3,7	1723,0	63,8	32,0
5,0	1673,0	109,7	44,0
3,9	1673,0	94,4	48,0
4,5	1623,0	148,3	65,0
4,1	1573,0	208,2	233,0
Carajás			
4,4	1873,0	60,4	28,0
3,9	1873,0	55,1	60,0
3,7	1823,0	63,0	48,0
4,7	1773,0	89,2	64,0
4,2	1723,0	99,1	115,0
3,5	1673,0	103,7	270,0
4,1	1623,0	145,4	520,0
H pura			
1,7	1823,0	25,7	8,0
1,5	1823,0	24,8	8,0
1,3	1773,0	29,6	10,0
1,4	1773,0	30,1	19,0
1,8	1773,0	33,2	8,0
2,1	1723,0	44,3	9,0
1,4	1723,0	38,5	11,0
1,6	1673,0	51,2	7,0
1,6	1673,0	51,6	9,0
1,4	1623,0	63,8	19,0
1,5	1623,0	65,6	13,0
1,4	1573,0	84,3	25,0
1,1	1573,0	78,9	16,0
1,2	1523,0	108,3	44,0
1,2	1523,0	110,1	57,0

Observa-se nitidamente uma diminuição dos tempos de reação para pelotas Cauê e de hematita pura, enquanto que para as pelotas Carajás o efeito

é pouco pronunciado, indicando que este tipo de pelota pode apresentar mecanismos de reação diferentes dos outros tipos. Nota-se ainda que para temperaturas inferiores a 1720 K, que foi a mínima temperatura empregada nas experiências com cadinhos de 0,04 m de diâmetro, a discrepância é maior.

IV.2.8 Cálculo de velocidades específicas e absoluta de reação

Neste item serão calculadas as velocidades de reação para cada série experimental em que se variou alguma das possíveis áreas de reação, ou seja, item IV.2.5, no qual variou-se o número de pelotas para uma mesma massa, item IV.2.6, no qual a área externa da pelota foi alterada por variação na densidade da pelota, e o item IV.2.7, no qual variou-se a área da superfície livre do banho. Serão calculadas as seguintes velocidades:

Vpel = velocidade em termos de mols de oxigênio por unidade de tempo e por unidade de área externa da pelota (mols/(m^2.s))

Vcad = velocidade em termos de mols de oxigênio por unidade de tempo e por unidade de área da superfície livre do banho (mols/(m^2.s))

Vsub = velocidade em termos de mols de oxigênio por unidade de tempo e por unidade de área da superfície submersa da pelota no banho (mols/(m^2.s))

Vabs = velocidade absoluta em termos de mols de oxigênio por unidade de tempo (mols/s).

A Tabela 14 apresenta as velocidades de reação calculadas para a série experimental na qual variou-se o número de pelotas adicionadas, mantendo-se constante o peso total.

Observa-se destes resultados que há um significativo aumento na velocidade absoluta quando se adiciona um certo peso de óxido na forma de mais de uma pelota; isto se reflete, como já visto, em menores tempos de reação. Como nestas experiências empregou-se sempre cadinhos iguais, a velocidade por unidade de área da superfície livre do banho (Vcad) aumenta quando aumenta a velocidade absoluta. Porém, as velocidades baseadas em

áreas da pelota (Vpel e Vsub) não apresentam tendência de aumento, oscilando dentro das varições observadas nos resultados experimentais. Deste modo, pode-se concluir que o aumento na velocidade absoluta, e consequente diminuição dos tempos de reação, foi devido ao aumento da área externa da pelota, pois os pesos e área do cadinho foram mantidos constantes. Não é possível aqui determinar a importância relativa das áreas total e submersa das pelotas.

Tabela 14: Velocidade absoluta e velocidades específicas em função do número de pelotas adicionadas simultâneamente ao banho.

Tipo de Pelota	Número de Pelotas	Vpel (mol/m^2s)	Vcad (mol/m^2s)	Vsub (mol/m^2s)	Vabs (mol/s)
Hematita Sintética	1	3,79	1,57	10,51	0,00197
	3	4,55	2,70	12,61	0,00339
	1	3,87	1,57	10,72	0,00197
	6	3,97	2,86	10,94	0,00360
	1	4,49	1,05	12,44	0,00132
	6	4,27	1,78	11,84	0,00224
Carajás	1	1,57	1,08	4,40	0,00136
	3	1,25	1,24	3,52	0,00157
	1	1,73	1,16	4,83	0,00146
	3	1,92	1,85	5,35	0,00232

A Tabela 15 apresenta as velocidades calculadas para a série experimental com pelotas de mesmo material (hematita pura) mas de densidades diferentes.

Tabela 15: Velocidade absoluta e velocidades relativas em função da densidade das pelotas.

temperatura (K)	densidade (kg/m^3)	Vpel ($mol/m^2/s$)	Vcad ($mol/m^2/s$)	Vsub ($mol/m^2/s$)	Vabs (mol/s)
1813	2057	1,83	1,11	6,24	0,00140
1813	3062	2,54	1,18	7,19	0,00149
1823	1953	2,56	1,63	8,90	0,00205
1823	2947	3,39	1,66	9,74	0,00208

Estes resultados indicam que não houve variação da velocidade absoluta e portanto nem daquela baseada na área do cadinho, ao passo que as velocidades baseadas na área da pelota (total e submersa) aumentaram com o aumento da densidade da pelota, pois estas áreas diminuem com o aumento da densidade. Fica claro portanto que as velocidades por área da pelota não tinham ainda atingido o seu limite, e suportaram o aumento, não sendo portanto a transferência de massa na superfície da pelota a controladora da reação, pelo menos a menores densidades.

A Fig. 38 apresenta as velocidades absolutas obtidas com os três tipos de pelotas, em função da temperatura, em cadinhos de dois diâmetros diferentes. Os pontos representam medidas experimentais e as linhas contínuas, traçadas apenas como indicação de tendência de evolução, foram obtidas através de aproximação por polinômio do 3° grau. Observa-se que as velocidades absolutas são maiores em cadinhos de maior diâmetro para pelotas do mesmo tipo, e que há uma queda sensível de velocidade para temperaturas menores que aproximadamente 1650 K. Esta queda é mais acentuada em pelotas de hematita pura e de Cauê. A velocidade de reação para pelotas Carajás, que é a menor das três em ambos os cadinhos, também diminui com o abaixamento da temperatura, mas aparentemente não apresenta um ponto de transição muito

definido. No cadinho maior pelotas de hematita pura apresentam velocidades absolutas maiores que pelotas Cauê, ao passo que no cadinho menor esta relação se altera. Com o aumento de temperatura as velocidades para os três tipos de pelotas tendem a se aproximar, e a taxa de aumento de velocidade diminui.

A Fig. 39 apresenta as velocidades específicas de reação calculadas com base na área externa total das pelotas, em termos de mols de oxigênio por unidade de área externa por unidade de tempo.

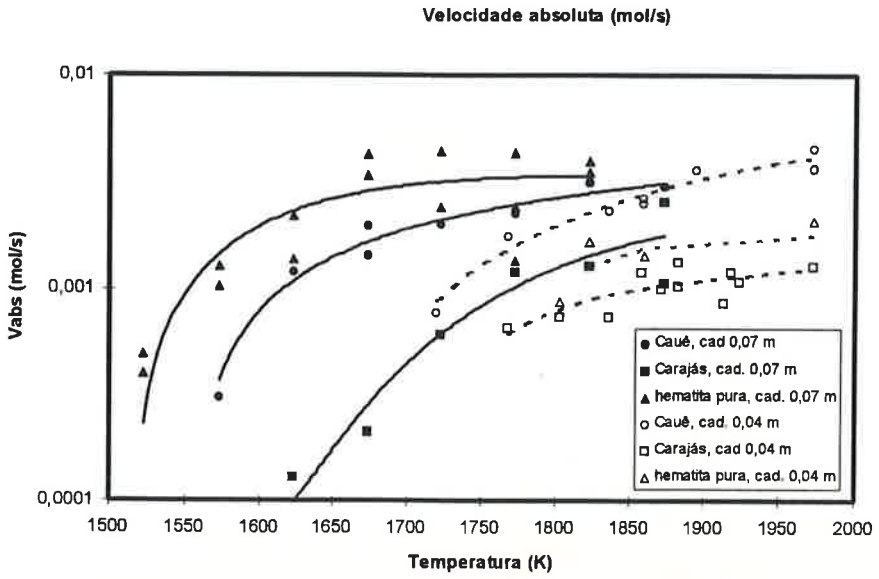


Fig. 38: Velocidades absolutas de reação.

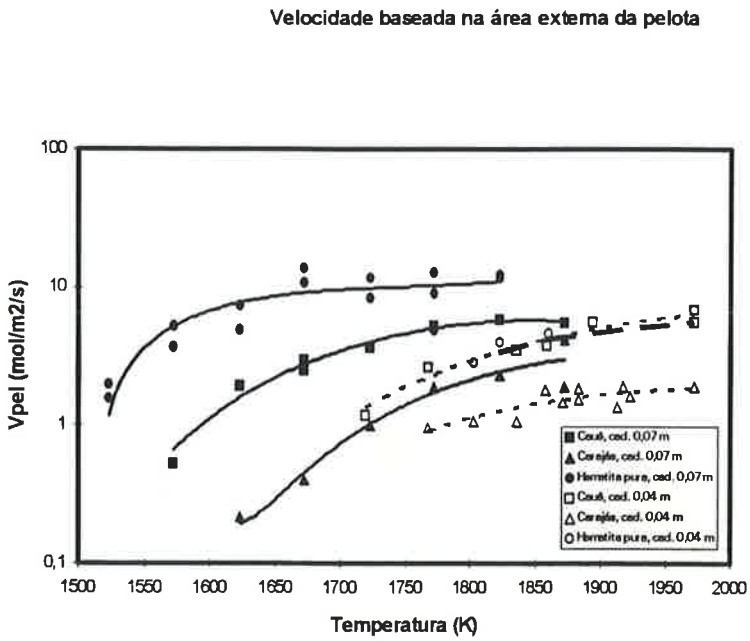


Fig. 39: Velocidades específicas baseadas na área externa da pelota.

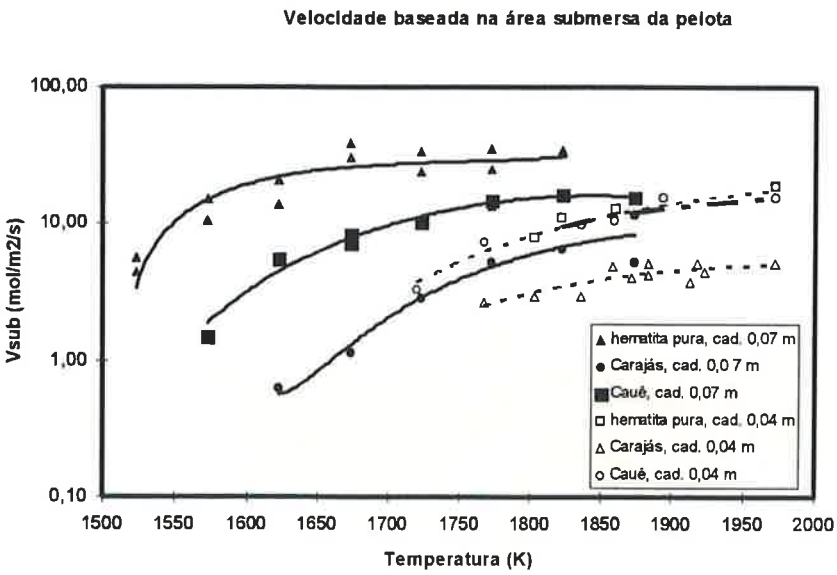


Fig. 40: Velocidades específicas baseadas na área submersa da pelota.

Observa-se o mesmo formato geral das curvas de velocidade absoluta; no cadinho maior, a ordem das velocidades é a mesma, porém no cadinho menor as velocidades específicas de pelotas de hematita pura e Cauê são praticamente coincidentes. O mesmo ocorre com a velocidade específica baseada na área submersa da pelota cujas curvas, mostradas na Fig. 40, são idênticas às de velocidade baseada na área externa, com a diferença que os valores de velocidade são evidentemente mais altos.

Comportamento diferente apresentam as curvas de velocidade específica baseadas na área do cadinho; a Fig. 41 mostra que não há diferença sensível entre essas velocidades nos dois cadinhos empregados, isto é, a velocidade de reação expressa em mols de oxigênio por unidade de tempo e por unidade de área da seção transversal do cadinho (que se supõe coincidente com a área da superfície livre do banho metálico) não varia com a variação desta área. Como a variação da área da seção transversal do cadinho faz com que haja variação na velocidade absoluta de reação (necessariamente, caso contrário o aumento da área do cadinho implicaria na diminuição da velocidade por unidade de área), fica evidenciada a importância da área da superfície livre do banho na determinação das velocidades de reação.

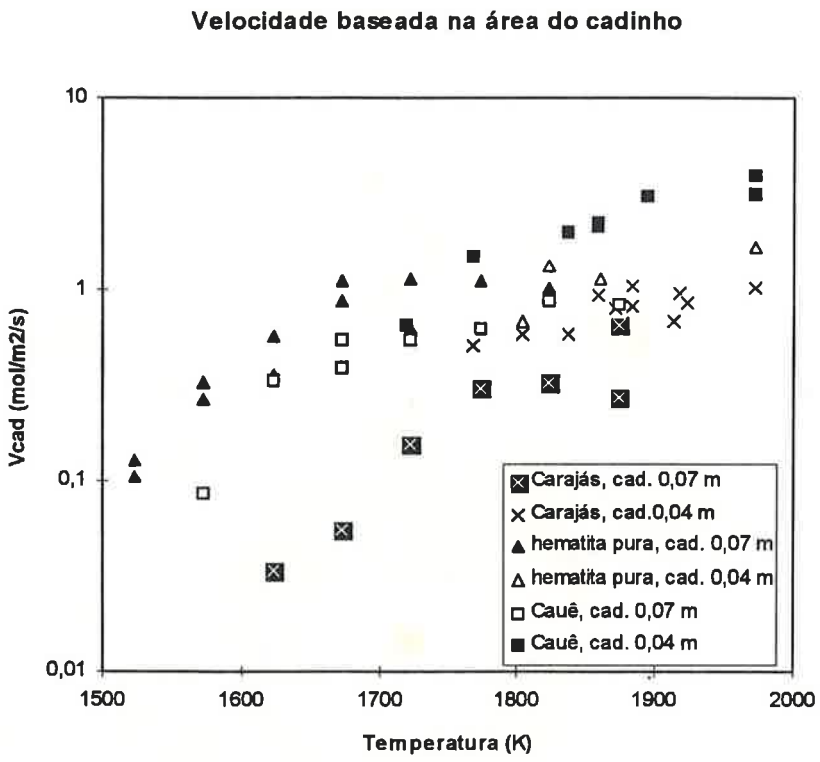


Fig. 41: Velocidades específicas baseadas na área da seção do cadinho.

VI.3 Experiências de interrupção da reação

Como descrito no item III.5.2, foram realizadas experiências nas quais uma pelota de óxido de ferro era adicionada a banho ferro-carbono e antes do fim da reação esta era interrompida e a pelota parcialmente reduzida recuperada para exame. As primeiras tentativas foram realizadas com pelotas de óxido de ferro puro, adicionadas a cadinhos pequenos que eram retirados do forno e resfriados em água.

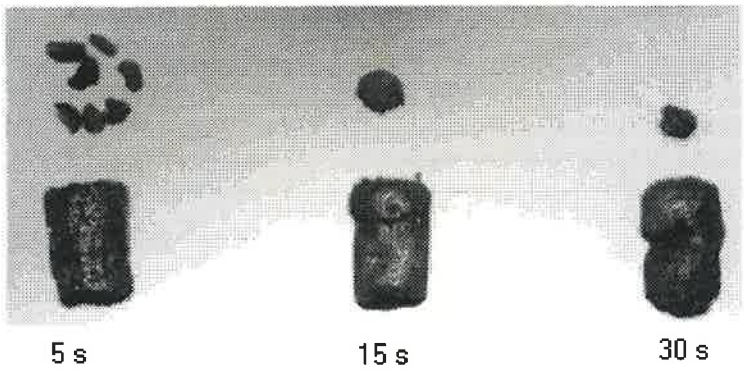


Fig.42: Aspecto das pelotas recuperadas e do banho metálico correspondente para três tempos de reação.

A Fig. 42 mostra fotografia do metal que formava o banho e da pelota recuperada para três tempos de reação (5, 15 e 30 segundos). A pelota retirada no começo da reação (5 s) mostrou-se quebradiça e fragmentou-se no manuseio. A pelota retirada após 30 s está já bem menor, indicando que parte do material já foi incorporado ao banho. A pelota retirada após 15 s mostra que a região em contato com o banho é consumida, como mostra em mais detalhes a Fig. 43; aparentemente a reação ocorre na superfície de contato entre a pelota e o banho.

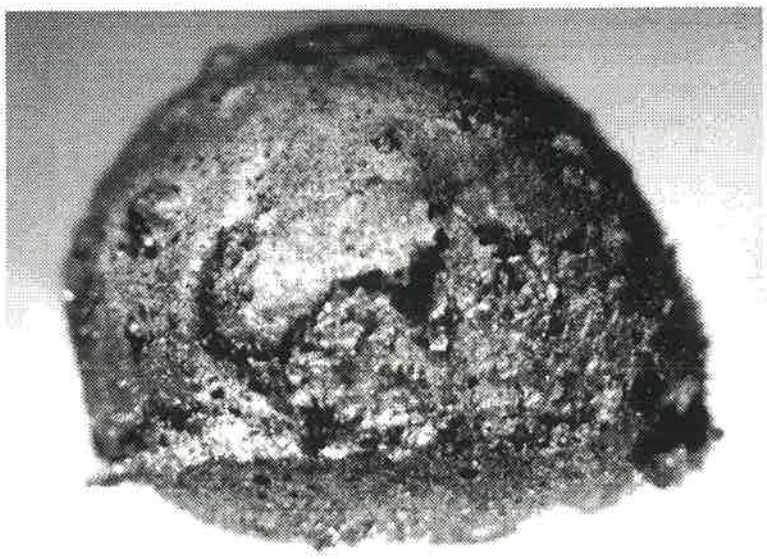


Fig. 43: Pelota retirada do banho após 15 s de reação.

Exame metalográfico de seção longitudinal do metal do banho não revelou gradiente pronunciado de carbono junto à superfície; a microestrutura revelada por ataque com nital é ledeburítica, com grafita. Observou-se a presença de poros junto à superfície livre do metal, como mostra a Fig.44.

Isto é uma indicação de que há nucleação sub-superficial de CO; observa-se que a superfície apresenta concavidade para cima, com aumento de volume aparente, devido à presença dos poros; nota-se ainda que estes estão presentes em toda a superfície, e mesmo alguns junto à lateral, indicando que a nucleação do CO não ocorre apenas na região da superfície do banho correspondente à pelota.

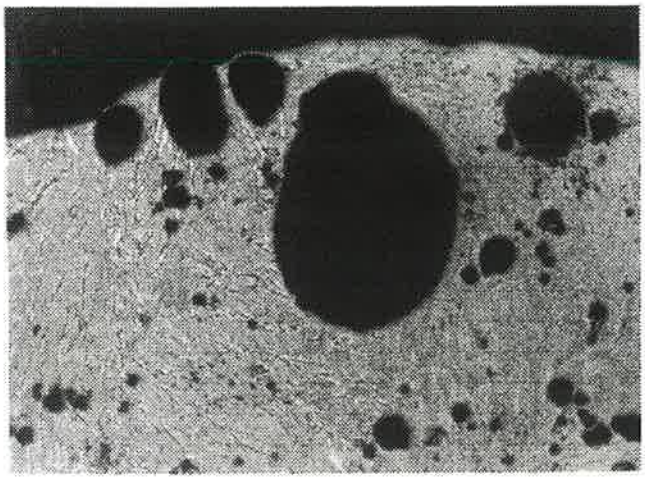


Fig. 44: Micrografia de região junto à superfície do metal que formava o banho, resfriado após 15 s de reação. Aumento 20 x, ataque de nital.

As Figs. 45 e 46 apresentam microfotografias obtidas através de elétrons retroespalhados em Microcópio Eletrônico de Varredura (marca Leica Cambridge modelo S440) de pelotas de Fe_2O_3 puro submetidas a redução parcial em banho ferro-carbono. Ambas as experiências foram realizadas a 1723 K; a pelota da Fig. 45, inicialmente pesando 1,45 g, foi retirada após 28 segundos de reação, e a da Fig. 46, de 1,90 g, após 32 segundos.

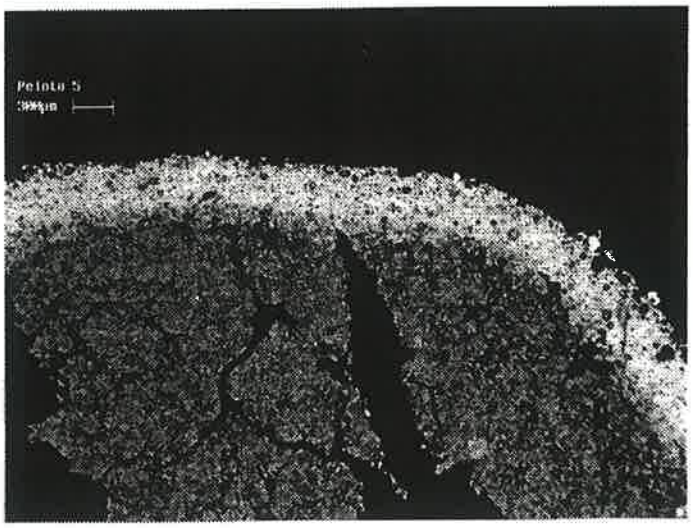


Fig. 45: Microfotografia de pelota de hematita pura após reação por 28 s com banho ferro-carbono a 1723 K (MEV, elétrons retroespalhados).

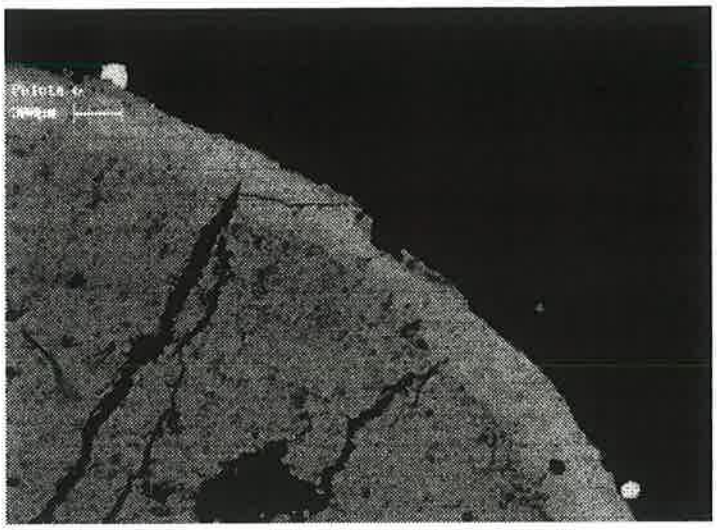


Fig. 46 Microfotografia de pelota de hematita pura após reação por 32 s com banho ferro-carbono a 1723 K (MEV, elétrons retroespalhados).

O aspecto de ambas é muito parecido, mostrando uma camada externa mais clara em relação a regiões internas; esta camada é menos porosa e apresenta menos falhas (trincas) que a região interna. Pode-se observar que o material da camada externa sofreu sinterização e/ou fusão parcial, pois não existe mais a estrutura original da pelota, que é mantida mais internamente. Observa-se ainda junto à superfície externa algumas gotas brancas. Análise por dispersão de energia nas duas amostras apresentou os resultados fornecidos na Tabela 16; as gotas brancas são formadas por ferro metálico.

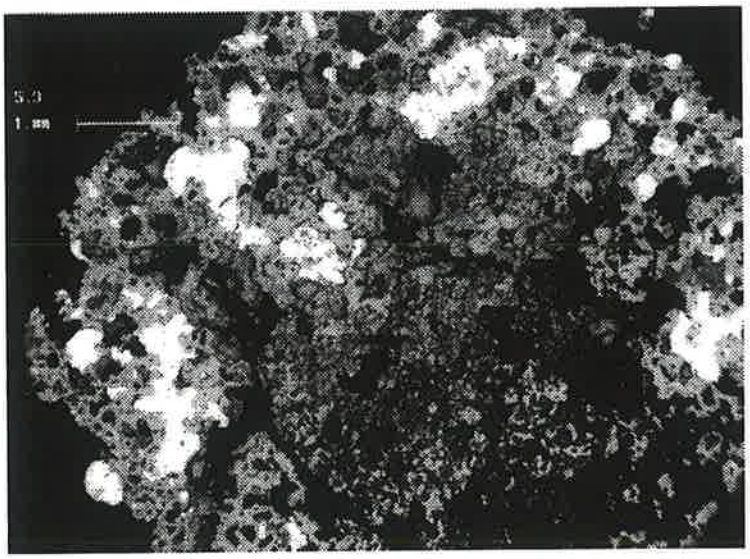
Tabel 16: Teores de ferro e oxigênio em amostras parcialmente reagidas

	amostra da Fig. 45		amostra da Fig. 46	
região	átomos %		átomos %	
	Ferro	Oxigênio	Ferro	Oxigênio
central	37,1	60,6	36,9	60,4
borda	48,5	49,9	38,9	54,6
gota	96,7	2,8	-	-

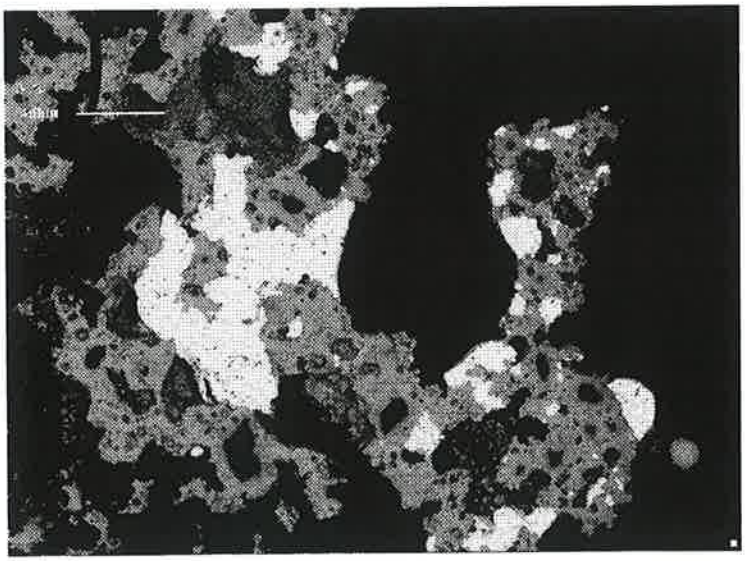
Pode-se notar a redução no teor de oxigênio conforme se vai do centro à superfície da amostra; percebe-se ainda que não há formação de camada contínua de ferro metálico na superfície.

Observou-se em amostra do mesmo material, na mesma série experimental, estrutura um pouco diferente, como mostra a Fig. 47 (a) para pelota que foi obtida retirando-se o cadinho do forno a aproximadamente 1773 K e resfriando-se em água 10 segundos após a adição da pelota ao banho. Observa-se a formação de ferro metálico em regiões mais internas; a camada externa é irregular, mais porosa que nas amostras das Figs. 45 e 46. Um maior aumento, Fig. 47 (b) permite verificar que o ferro cresce a partir da wustita, em diversos locais junto à superfície.

Foram também realizadas experiências nas quais as pelotas eram adicionadas e depois retiradas de banho contido em cadinho de 0,07 m de diâmetro, como descrito no item III.5.2. Neste tipo de experiência, não se consegue boa precisão na determinação do tempo de reação. Deste modo, dividiu-se a duração da reação em três faixas, para tempos curtos (até 10s), médios (10 a 30 s) e longos (acima de 30 s). A Fig. 48 mostra fotografia de algumas das pelotas após serem retiradas do banho.



(a)



(b)

Fig. 47: Microfotografias de pelota de hematita pura após reação por 10 s com banho ferro-carbono a 1773 K (MEV, elétrons retroespalhados).

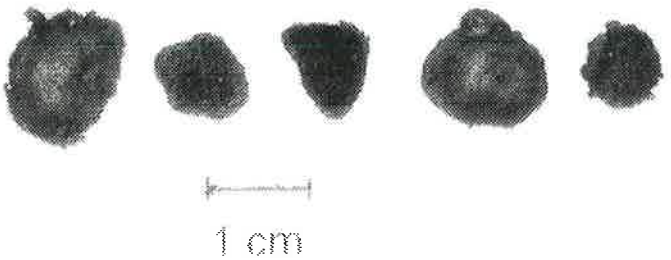


Fig. 48: Aspecto macroscópico de pelotas de óxido de ferro parcialmente reagidas com banho ferro-carbono.

A Fig. 49 apresenta micrografia obtida em MEV por elétrons retroespalhados de pelota de Fe_2O_3 puro que permaneceu por tempo médio em banho Fe-C mantido a 1743 K. Observam-se células contendo no seu interior (cinza mais escuro) óxido que mantém a textura original da pelota, cuja análise por EDS indicou 44,7 atm% Fe e 55,2 atm% de oxigênio (relação O/Fe = 1,23). A camada externa das células (cinza mais claro) apresentou 52,5 atm% Fe e 47,3 atm% de oxigênio (relação O/Fe = 0,90). Para comparação, as relações O/Fe dos óxidos de ferro são: para hematita, 1,5; para magnetita, 1,33 e para wustita, entre 1,056 e 1,22. As bordas desta camada apresentam maior porosidade e aspecto que sugere início de liquefação. As regiões brancas são constituídas de ferro metálico, e estão sempre em contato com regiões cinza-claro.

As Figs. 50, 51 e 52 apresentam amostras parcialmente reduzidas de pelotas fabricadas com minério Cauê. Observa-se que o interior da pelota mantém a identidade inicial, com partículas de minério arranjadas básicamente como na pelota não reagida. Junto à superfície existe uma camada mais clara de material transformado, isto é, que não tem a forma inicial, originada de sinterização e/ou fusão parcial com redução do teor de oxigênio. Análise por EDS em partícula interna na amostra da Fig. 50 revelou 41,2 atm% Fe e 58,7 atm% de oxigênio, com relação O/Fe = 1,42; na borda cinza-claro, obteve-se 52,7 atm% Fe e 47,3 atm% de oxigênio, com relação O/Fe = 0,90.

O núcleo na borda da Fig. 51 apresentou 83,0 atm% Fe e 17,0 atm % de oxigênio, isto é, estava ocorrendo a transformação do óxido em ferro metálico.

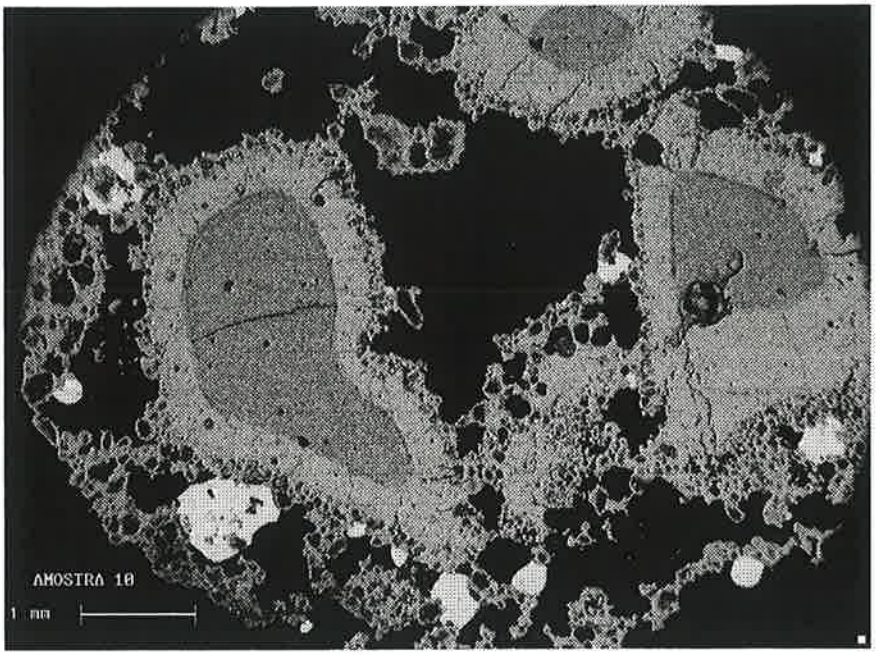


Fig. 49: Microfotografia de pelota de hematita pura parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1743 K. (MEV, elétrons retroespalhados).

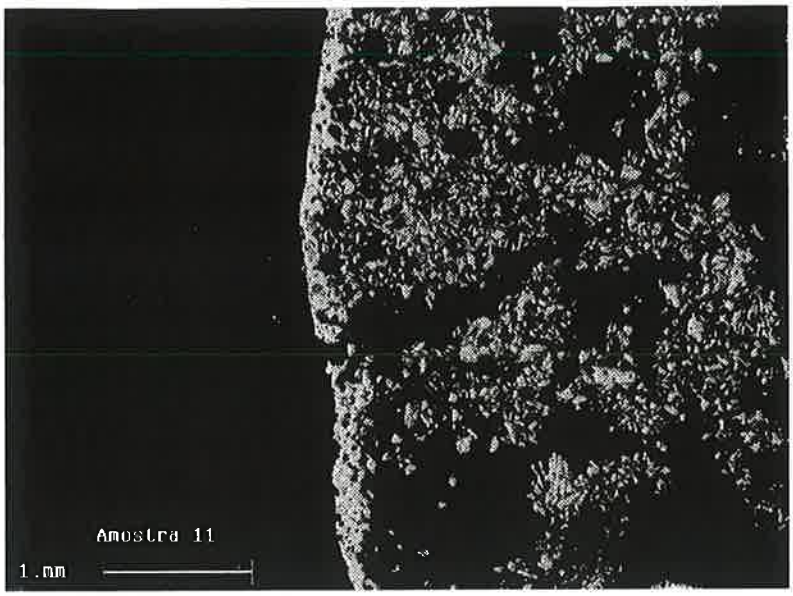


Fig. 50: Micrografia de pelota Cauê parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1743 K, por tempo médio (MEV, elétrons retroespalhados).

Fig. 51: Detalhe da mesma amostra da figura anterior (pelota Cauê parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1743 K, por tempo médio MEV, elétrons retroespalhados).

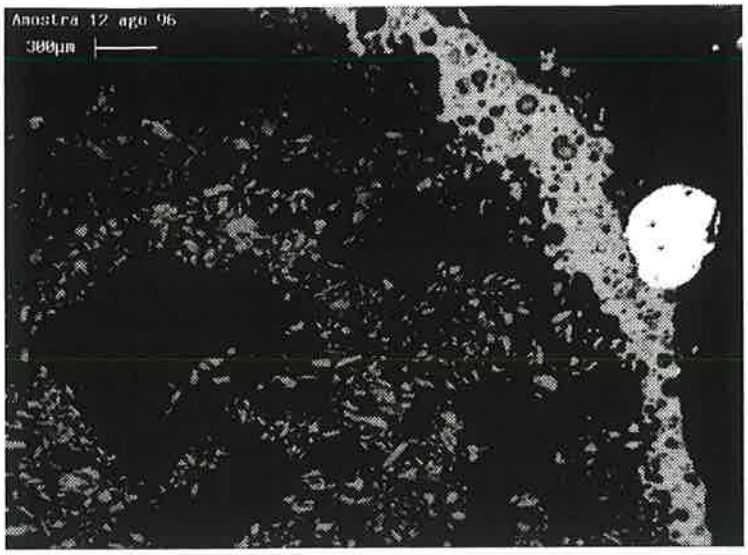


Fig. 52: Micrografia de pelota Cauê parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1713 K, por tempo curto (MEV, elétrons retroespalhados).

Observa-se ainda naFig. 52, amostra 12, a presença de gôta de ferro que ainda não se desprendeu da pelota; nota-se que a superfície externa vai se "dissolvendo" por fusão.

As Figs. 53, 54 e 55 apresentam micrografias obtidas em MEV de amostras parcialmente reduzidas de pelotas fabricadas com o minério Carajás. Como no caso das pelotas Cauê, o interior da pelota mantém a identidade inicial, com as partículas de minério apresentando a mesma forma original. A camada externa, porém, apresenta significativas diferenças em relação às pelotas Cauê e de hematita pura. A interface camada externa/camada interna é menos definida, e há uma presença de ferro metálico muito maior, tanto para tempos médios como para tempos longos de redução. Aparentemente, é mais difícil para a camada externa fundir e se dispersar no banho do que nos outros tipos de pelota. Análise por EDS das amostras das Figs, 53 e 54 mostrou presença significativa de magnésio, em teores compatíveis com a análise química do lote empregado na fabricação das pelotas (7,45% em peso de MgO), com mostra a Tabela 17, considerando um enriquecimento de MgO na fase não reduzida.

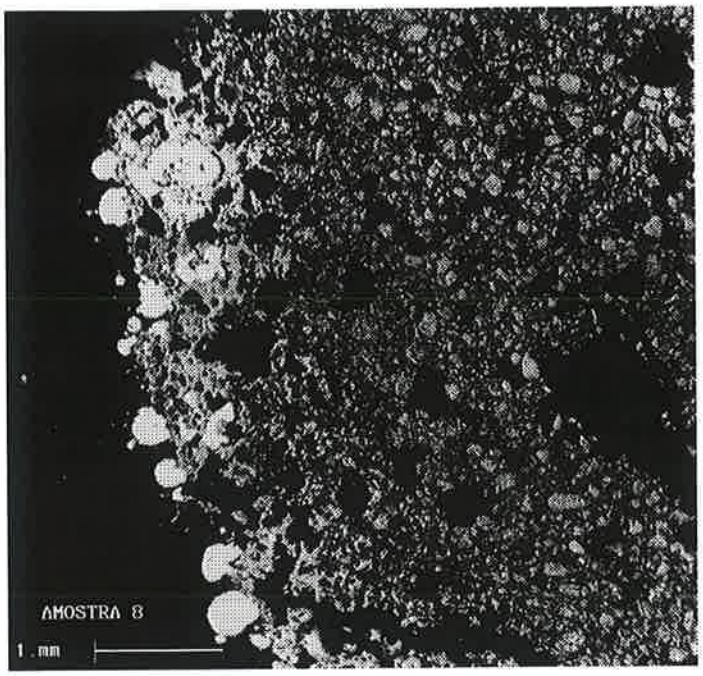


Fig. 53: Micrografia de pelota Carajás parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1793 K, tempo médio (MEV, elétrons retroespalhados)

Fig. 54: Micrografia de pelota Carajás parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1793 K, tempo longo (MEV, elétrons retroespalhados).

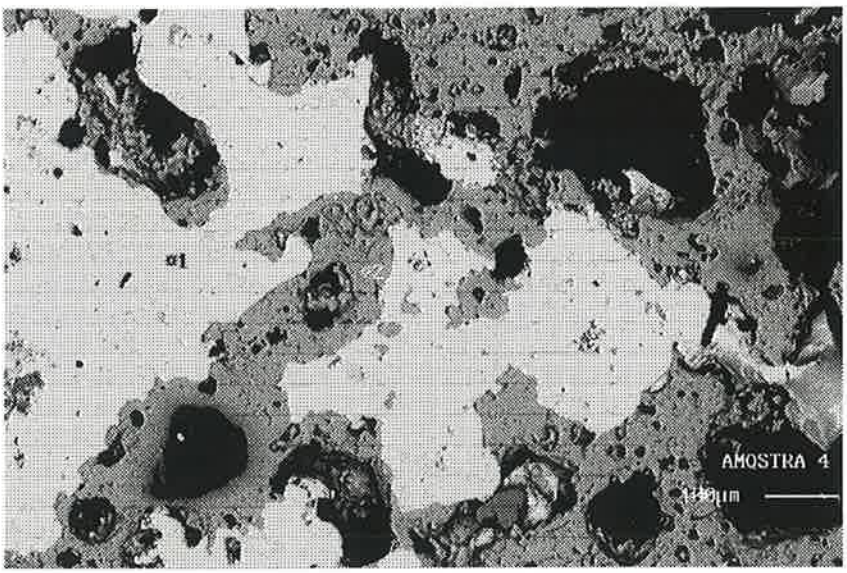


Fig. 55: Detalhe da amostra da figura anterior (pelota Carajás parcialmente reagida com banho ferro-carbono a 1793 K, tempo médio MEV, elétrons retroespalhados).

Tabela 17: Resultados das análises por dispersão de energia nas amostras das Figs. 53 e 54.

amostra	Análise em átomos %			Porcentagem em peso (calculada)
	Fe	O	Mg	MgO
Fig. 53, amostra 8, região cinza na borda	36,9	50,9	11,9	10,6
Fig. 54, amostra 4, região cinza	45,3	45,6	8,0	16,0
Fig. 54, amostra 4, região branca	99,5	0,5	-	-

A presença de magnésio no minério Carajás implica que durante a sinterização da pelota e posterior aquecimento durante a redução haverá a interação entre os óxidos de ferro e magnésio. A Fig. 56 apresenta o diagrama de equilíbrio FeO-MgO. Os teores de MgO calculados com base na análise de EDS, entre 10% e 16% em peso, indicam que soluções FeO-MgO nesta faixa de composição apresentam temperaturas *solidus* entre 1700 K e 1760 K e temperaturas *liquidus* entre 1990 K e 2070 K.

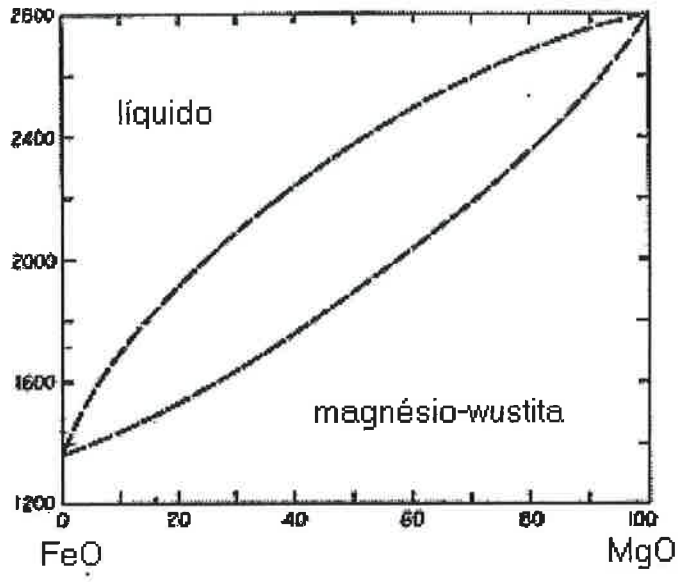


Fig. 56 : Diagrama de equilíbrio FeO-MgO[61]

IV.4 Análise Quantitativa dos Resultados

IV.3.1 Análise baseada no mecanismo por intermediários gasosos

Já está bem estabelecido que a redução de óxidos de ferro por carbono sólido ocorre através dos intermediários gasosos CO e CO_2[62-65], com as reações de redução do óxido pelo CO e a gaseificação do carbono por CO_2 ocorrendo de forma simultânea e acoplada. Também para a reação entre gotas de Fe-C e escórias contendo FeO, como visto no item II.4, considera-se que a transferência de oxigênio da escória para a fase gasosa ocorre através de reações gás-escória e gás-metal. Assim, parece natural que também no caso de reação entre óxido de ferro adicionado na forma sólida a banhos ferro-carbono investigue-se a possibilidade da reação ocorrer através de intermediários gasosos. Neste caso, as possíveis etapas de reação seriam:

1-Transporte de oxigênio do interior para a superfície da pelota, incluindo transformação de hematita em wustita.

2- Reação gás-óxido na superfície da pelota.

3-Transporte gasoso entre a superfície da pelota e a superfície do banho.

4-Reação gás-metal na superfície do banho.

5-Transporte de carbono do interior para a superfície do banho.

A primeira etapa, que envolve fenômenos ocorrendo no interior da pelota, provavelmente tem influência na cinética global, pois foi determinado experimentalmente que pelotas constituídas de materiais diferentes apresentam velocidades diferentes. No entanto, como o óxido puro foi o que apresentou maior velocidade, e portanto aparentemente as impurezas contidas nos outros óxidos retardaram a reação, é razoável não se levar em conta esta etapa em uma primeira análise. A etapa de transporte gasoso entre as superfícies reagentes

(etapa 3) não deve ser controladora, como observado por Paul et al[56], devido à turbulência intrínseca ao fenômeno, que aumenta muito o coeficiente de transporte de massa. A etapa 5, transporte de carbono no banho, pode ser ignorada com base na inexistencia de variação da velocidade com o teor de carbono do banho até teores bem baixos (0,2 %)(), e ainda à alta velocidade de difusão do carbono em ferro líquido. Deste modo, vamos primeiramente considerar apenas as etapas 2 e 4, desprezando as etapas de transporte.

A seguir serão feitas estimativas de tempo de reação entre pelotas de óxido de ferro e banhos ferro-carbono, através de cálculo do tempo das reações individuais que podem estar ocorrendo no processo. Como demonstrado na literatura[66] o tempo gasto em uma etapa de uma reação formada por diferentes etapas em série é igual ao tempo desta etapa se ela fosse a controladora exclusiva da reação. Sabe-se ainda que quando uma etapa não é controladora, esta etapa tende ao equilíbrio.

IV.4.1.1 Reação gás-óxido como etapa controladora

A reação gás-óxido ocorre na superfície da pelota. Considera-se que a superfície externa é formada por FeO, como observado nas experiências de interrupção da reação. Deste modo, a reação correspondente é:

$$FeO_{(s,l)} + CO_{(g)} = Fe_{(s,l)} + CO_{2(g)} \qquad \text{IV.8}$$

A velocidade desta reação pode ser representada por:

$$-\frac{dn_o}{dt} = -\frac{dn_{FeO}}{dt} = A_1\left(k_1 P_{CO} - k_2 P_{CO_2}\right) \qquad \text{IV.9}$$

Onde $n_o = n_{FeO}$ = número de mols de oxigênio na pelota; t o tempo, k_1 e k_2 são as constantes cinéticas direta e inversa da reação, e P_{CO} e P_{CO2} as pressões parciais de CO e CO_2 reinantes junto à superfície. Como se supõe que a reação gás-óxido é a controladora, a reação gás-metal ($CO_2 + \underline{C} = 2\ CO$) tende ao equilíbrio, ou seja, as pressões parciais dos gases reagentes são dadas pelas pressões de equilíbrio da reação gás-metal, que na faixa de temperaturas empregada podem ser adotadas como: $P_{CO2} = 0$ e $P_{CO} = 1$.

Deste modo, a expressão de velocidade fica:

$$-\frac{dn_o}{dt} = A_1.k_1 \qquad \text{IV.10}$$

Integrando, e chamando de n_{Oi} o número inicial de mols de oxigênio na pelota, e t_1 o tempo total de reação, obtém-se para o tempo de reação, quando o controle é exclusivamente pela reação gás-óxido, a expressão:

$$t_1 = \frac{n_{Oi}}{A_1.k_1} \qquad \text{IV.11}$$

IV.4.1.2 Reação gás-metal como etapa controladora

A reação gás-metal pode ser representada por:

$$CO_{2(g)} + \underline{C} = 2\ CO_{(g)} \qquad \text{IV.12}$$

onde $\underline{C}$ é carbono dissolvido no ferro.

Assumindo que esta é a etapa controladora exclusiva da reação global, então a reação gás-óxido estará em equilíbrio, e as pressões parciais dos gases reagentes ficam determinadas pelo equilíbrio da reação IV.8. Admite-se que a reação IV.12 ocorra em duas etapas: adsorção dissociativa de CO_2 e formação de CO, de acordo com:

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + O_{ad} \qquad \text{IV.13}$$

$$O_{ad} + \underline{C} \rightarrow CO_{(g)} \qquad \text{IV.14}$$

Esta reação é considerada irreversível pois assim que ocorre a adsorção de oxigênio, este reage com o carbono do banho.

A velocidade da reação IV.12 é então expressa por:

$$-\frac{dn_{CO_2}}{dt} = -\frac{dn_O}{dt} = A_2 . k_2 . P_{CO_2} \qquad \text{IV.15}$$

Onde A_2 é a área de reação, k_2 a constante cinética da reação IV.12 e P_{CO2} a pressão de CO_2 dada pelo equilíbrio da reação IV.8. Integrando como anteriormente, obtem-se para o tempo de reação:

$$t_2 = \frac{n_{Oi}}{A_2 . k_2 . P_{CO_2}} \qquad \text{IV.16}$$

Assim, o tempo total de reação é dado por:

$$t_t = t_1 + t_2 = n_{oi} . \left(\frac{1}{A_1 . k_1} + \frac{1}{A_2 . k_2 . P_{CO_2}} \right) \qquad \text{IV.17}$$

A velocidade absoluta de reação, em mols/s, é então dada por:

$$V_{abs} = \frac{1}{\frac{1}{A_1.k_1} + \frac{1}{A_2.k_2.P_{CO_2}}} \qquad IV.18$$

e velocidades específicas podem ser obtidas fazendo-se as considerações pertinentes em relação às áreas de reação, por exemplo, considerando-se $A_1=A_2=1$.

*P*ara efetuarem-se os cálculos do modelo é necessário avaliar-se o valor das constantes cinéticas k_1 e k_2. *A* Tabela 18 abaixo fornece os valores disponíveis na literatura.

Tabela 18: Valores das constantes cinéticas disponíveis na literatura.

reação	referência
$FeO + CO = Fe + CO_2$	
$\ln k_1 = -32\,345{,}4/T + 19{,}0$ mol/m^2.s.bar (1693 K-1893 K)	*P*aul et al[56]
$k_1 = 10^{-5}$ mol/cm^2.s	Graenzdoerffer et al[67]
$k_1 = 1{,}75 \times 10^{-5}$ mol/cm^2.s	Tsu*k*iashi et al[68]
$k_1 = 2{,}6 \times 10^{-5}$ mol/cm^2.s (%FeO)	Sun e Belton apud Min e Fruehan[52]
reacão	referência
$CO_2 + \underline{C} = 2\,CO$	
$k_2 = 9{,}87 \times 10^3 \exp(-11700/T - 0{,}48)$ mol/m^2.s.bar	Sain e Belton[47]
$k_2 = 11{,}84$ mol/m^2.s.bar	Sato et al[57]
$k_2 = 10^{-6}$ mol/cm^2.s (%FeO) p/ S <0,001	Min e Fruehan[52]
$k_2 = 2{,}5 \times 10^{-7}$ mol/cm^2. s (%FeO) p/ S = 0,08	

Neste trabalho serão adotados os valores propostos por Paul et al para k_1 e aqueles de Sain e Belton para k_2, pois são os únicos em função da temperatura.

IV.4.1.3 Aplicação

Foram calculadas as velocidades absolutas de reação em função da temperatura, tipo de pelota e diâmetro do cadinho. Os cálculos foram feitos considerando-se todas as possíveis áreas de reação tanto para a reação gás-óxido (A_1) como para a reação gás-metal (A_2). A legenda das figuras indica as áreas adotadas, na forma A_1/A_2 , sendo *cad* a área da superfície livre do cadinho, *pel* a área externa da pelota, e *sub* a área submersa da pelota.

Para a reação gás-óxido, esta poderia ocorrer em toda a superfície externa da pelota, ou na superfície correspondente à sua área submersa no banho líquido ou em toda a superfície do banho. Neste último caso, isto poderia ocorrer se o óxido se tornasse líquido e se espalhasse sobre a superfície do metal.

Para a reação gás-metal as possíveis superfícies de reação são a região em contato com a pelota, que corresponde então à area submersa da pelota, ou em toda a superfície livre do banho. Assim, as combinações possíveis são: pel/cad, pel/sub, sub/cad, sub/sub, cad/cad. Não se consideram as combinações cad/pel e cad/sub, isto é, se a área da reação óxido-gás é a área do cadinho, então também para a reação metal-gás esta será a área da reação. As simulações foram feitas empregando-se pelotas que foram efetivamente testadas; as

Fig. 59 e Fig. 62 apresentam as simulações, como curvas contínuas para facilitar a visualização, e os resultados reais correspondentes das velocidades absolutas.

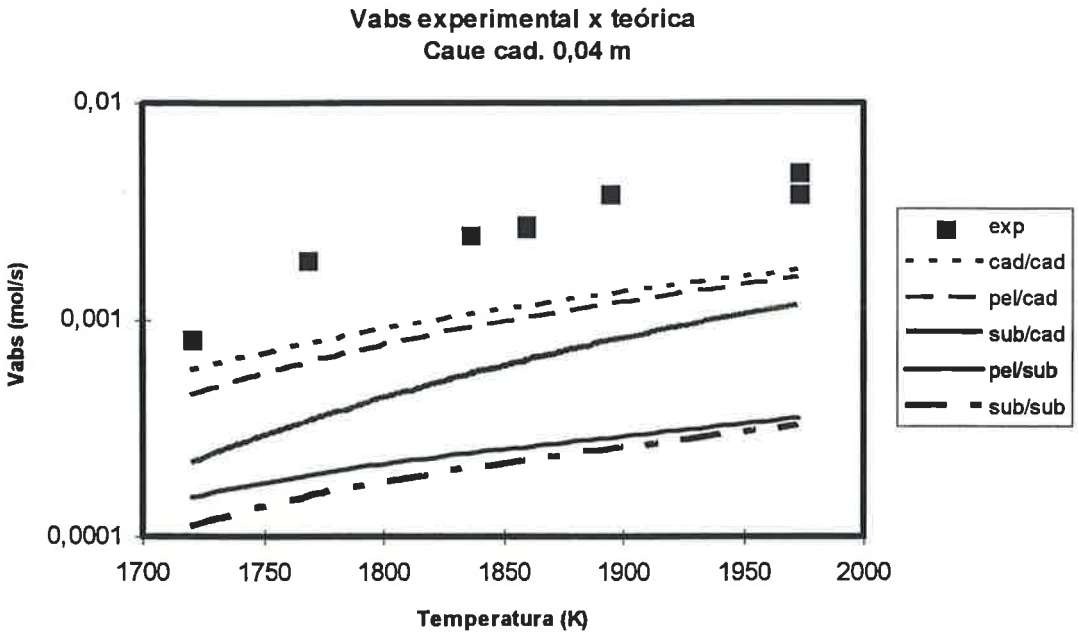


Fig. 57: Velocidades absolutas experimentais e calculadas para pelotas Cauê em cadinho de 0,04 m de diâmetro.

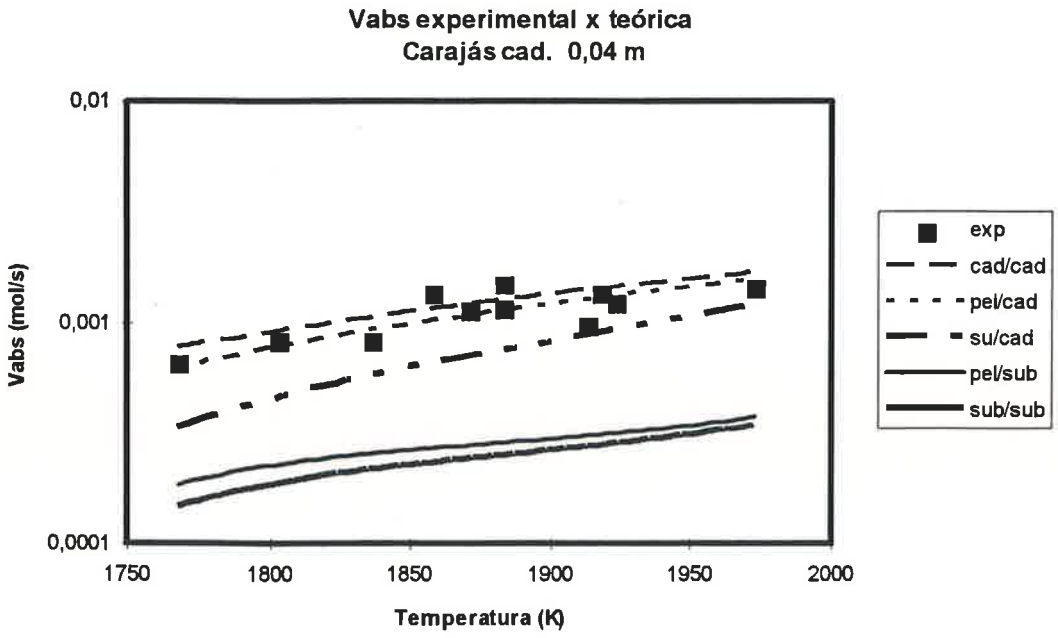


Fig. 58 Velocidades absolutas experimentais e calculadas para pelotas Carajás em cadinho de 0,04 m de diâmetro.

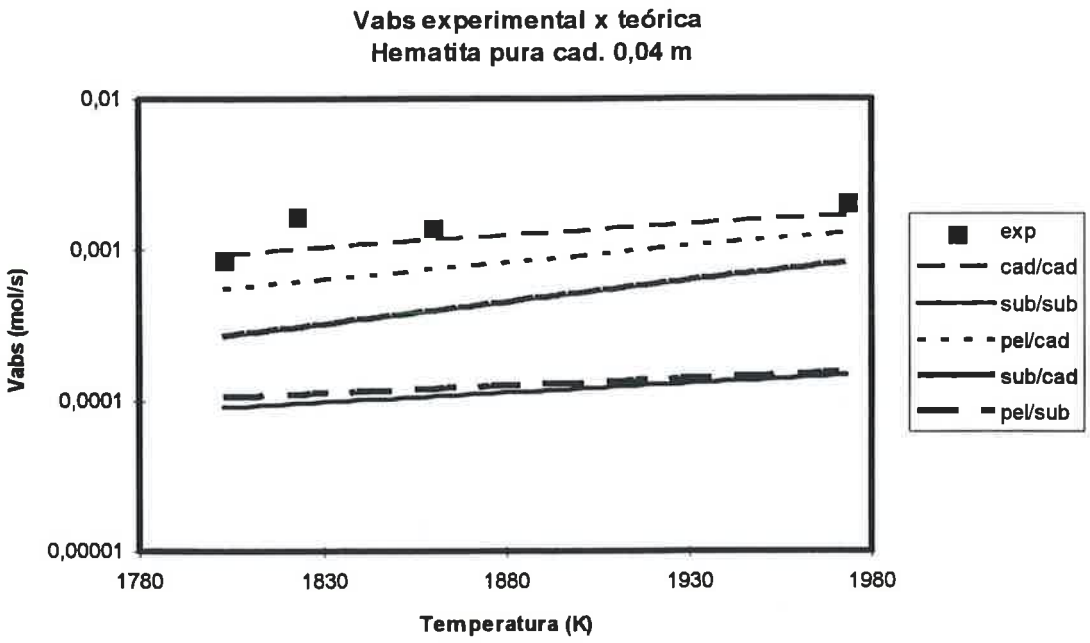


Fig. 59: Velocidades absolutas experimentais e calculadas para pelotas de Hematita Pura em cadinho de 0,04 m de diâmetro.

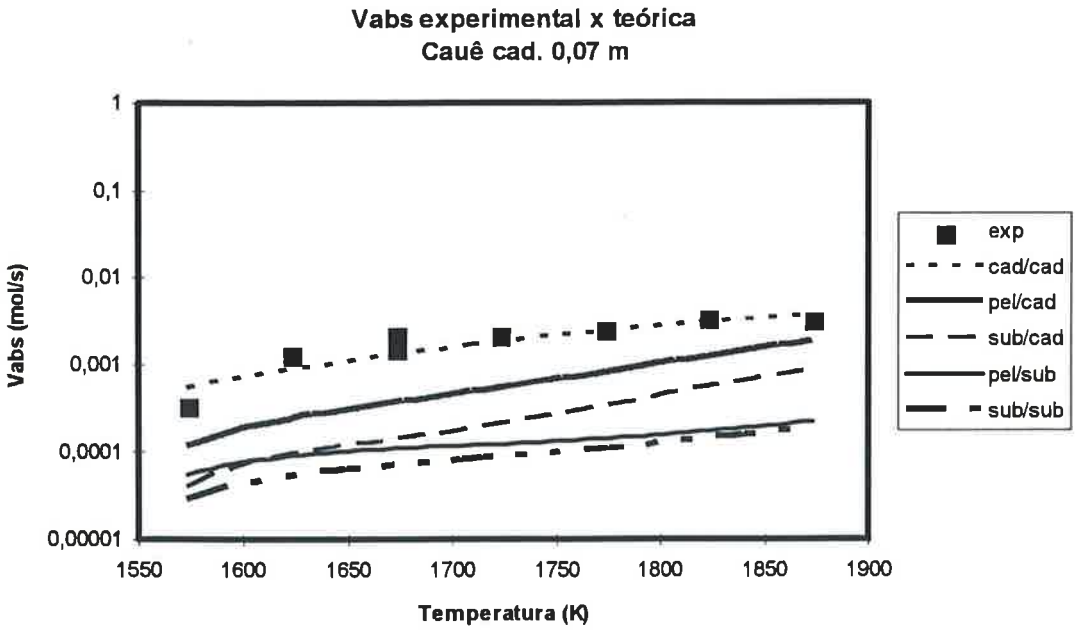


Fig. 60: Velocidades absolutas experimentais e calculadas para pelotas Cauê em cadinho de 0,07m de diâmetro.

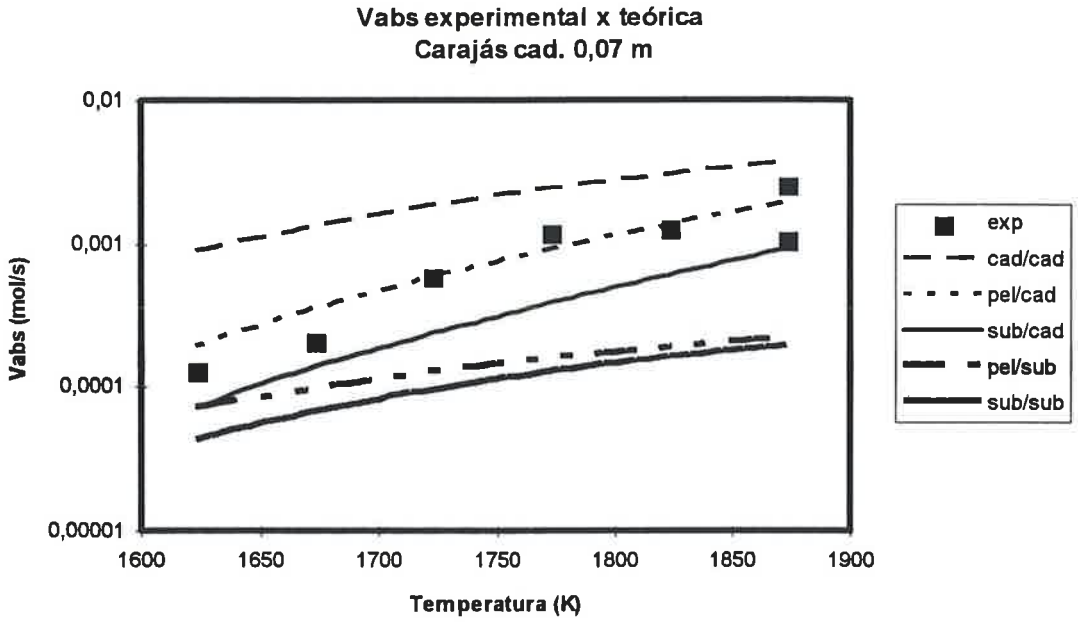


Fig. 61: Velocidades absolutas experimentais e calculadas para pelotas Carajás em cadinho de 0,07m de diâmetro.

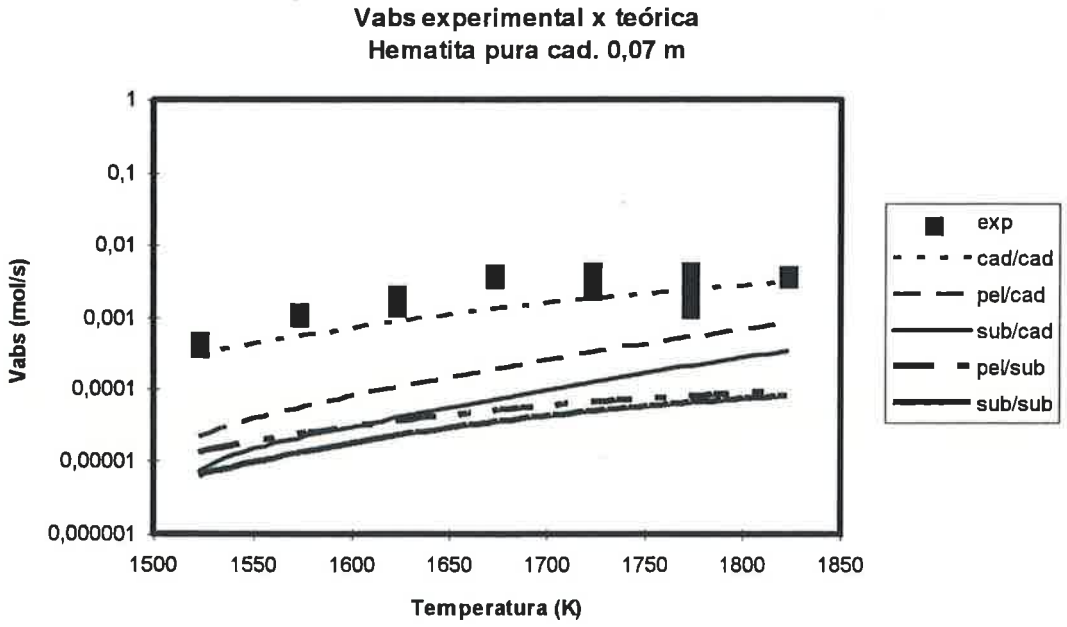


Fig. 62: Velocidades absolutas experimentais e calculadas para pelotas de Hematita Pura em cadinho de 0,07m de diâmetro.

Observa-se que, evidentemente, os maiores valores de velocidade absoluta são obtidos quando se considera que as duas reações ocorrem na maior superfície possível, a do cadinho. Os resultados experimentais para pelotas de hematita pura, em ambos os cadinhos, são pouco superiores à velocidade absoluta teórica máxima, calculada supondo-se que as duas reações parciais ocorrem com área máxima. Para pelotas Cauê, no cadinho maior os valores experimentais praticamente coincidem com a velocidade cad/cad, ao passo que no cadinho menor as velocidades experimentais são bem mais altas que as calculadas teóricamente. Já pelotas Carajás apresentam, nos dois cadinhos, resultados experimentais mais dispersos, que parecem indicar uma maior coincidência com a velocidade teórica calculada com base nas áreas da pelota para a reação óxido-gás e do cadinho para a reação metal-gás, principalmente no cadinho maior. No cadinho menor, as diferenças entre as velocidades teóricas calculadas com base nas áreas tipo cad/cad e tipo pel/cad são pequenas, pois a diferença entre a área externa da pelota e a área do cadinho é sensivelmente menor que no cadinho maior. Os resultados obtidos com pelotas Carajás mais uma vez indicam um comportamento diferente deste tipo de pelota em relação aos outros dois tipos.

Belton e Fruehan[69] apresentaram os resultados experimentais obtidos por outros autores em termos de velocidades específicas de reação de redução de óxidos de ferro por carbono contido em ferro líquido, e conjuntamente apresentaram as velocidades máximas que seriam obtidas teóricamente para as reações metal-gás e metal-óxido.

A Fig. 63, reproduzida do trabalho deste autores, mostra que as velocidades teóricas estão muito abaixo daquelas obtidas experimentalmente. Isto levou a que êles afirmassem que não se pode considerar que a reação ocorra por intermediários gasosos na interface gás-óxido, e que o mecanismo parece ser de reação direta com o óxido, levando a uma supersaturação do

metal com oxigênio, seguida de dessorção do CO na superfície livre do ferro através da reação:

$$\underline{C} + \underline{O} = CO \qquad \text{IV.19}$$

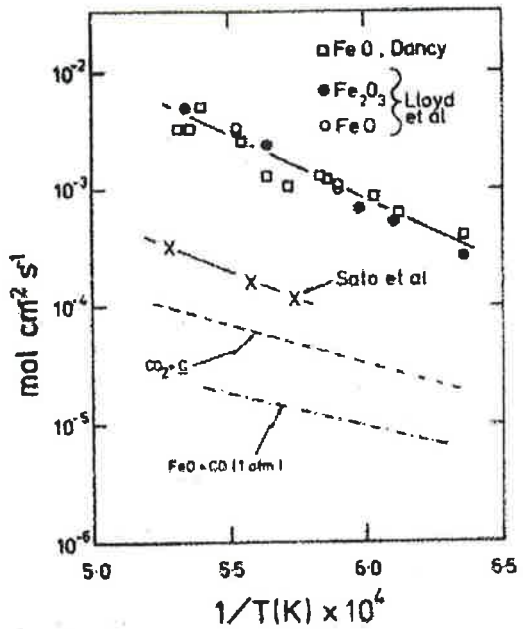


Fig. 63: Velocidades específicas calculadas e experimentais em função da temperatura.

Deve-se observar aqui que estes autores empregaram velocidades específicas em sua comparação. As áreas efetivas de reação adotadas para cálculo das velocidades experimentais são oriundas de suposições.

Ainda segundo estes autores, a velocidade da reação IV.19 a altas concentrações de carbono não está estabelecida, mas para baixas concentrações existe a correlação empírica:

$$R = 0{,}2\ (\%C) \times (\%O)\ \text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1} \text{ a } 1873\ \text{K.} \qquad \text{IV.20}$$

Supondo válida esta relação a altas concentrações de carbono, os autores calcularam que um fator de supersaturação de oxigênio igual a 2 levaria a uma velocidade de aproximadamente 10^{-3} mol cm^{-2} s^{-1} na superfície livre do metal. Estes autores afirmam que uma superfície livre do metal que seja bem maior que a área de contato entre o óxido e o banho leva a maiores velocidades de reação; relataram que experiências com FeO líquido cobrindo todo o banho, como o trabalho de Sato (cujos resultados também são mostrados na Fig. 63), conduzem a velocidades muito menores. Ainda, quando o óxido é adicionado sólido a velocidade é maior do que quando é líquido, provavelmente devido ao maior número de locais para nucleação heterogênea de CO.

A importância das reações por intermediários gasosos em relação à reação direta foi estudada por Bafghi et al[70] para reações entre escórias contendo FeO e grafita; estes autores empregaram tubo poroso de grafita mergulhado na escória; através de evacuação no tubo, procuraram evitar a reação por intermediários gasosos, mantendo contato direto entre a escória e a grafita. Com base em seus resultados concluíram ser possível que o mecanismo de reação direta seja o principal responsável pela reação de redução.

Por outro lado, Krishnamurthy e Elliott[41] verificaram, através de imagens da superfície do banho, obtidas por Raios-X, que se forma algum tipo de emulsão óxido-metal-gás durante a reação entre pelotas de óxido de ferro e banhos ferro-carbono. Segundo estes autores, o mecanismo controlador é a interdifusão de oxigênio e carbono na emulsão multifásica. Quanto maior a área da superfície do banho, menor a altura (espessura) da emulsão, mais rápida a interdifusão e portanto maior a velocidade de reação, o que coincide com resultados experimentais.

A simulação desenvolvida no presente trabalho permite que se calculem as velocidades específicas das reações parciais (gás-óxido e gás-metal), bem

como a velocidade global quando as duas reações ocorrem simultâneamente. A Fig. 64 apresenta os resultados desta simulação, que prevê que a altas temperaturas (1950 K) a velocidade global tende à velocidade da reação metal-gás, enquanto que para temperaturas baixas (1550 K) a velocidade global tende a ser a velocidade da reação óxido-gás. Entre estas temperaturas, as duas reações interferem na velocidade global. As energias de ativação obtidas nesta simulações foram: para a reação óxido-gás: 268,8 kJ/mol; para a reação metal-gás: 75,1 kJ/mol; para a reação global: 149,8 kJ/mol.

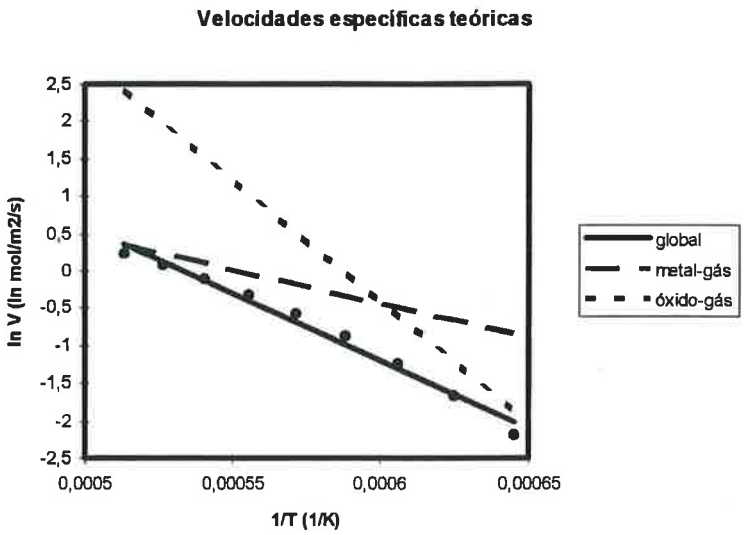


Fig. 64: Velocidades específicas teóricas em função do inverso da temperatura absoluta, calculadas no presente trabalho.

Os valores experimentais obtidos no item IV.2.2 foram de 93,4 kJ/mol para pelotas Carajás e 166,8 e 119,4 kJ/mol para Cauê e hematita pura, respectivamente.

Os resultados de velocidade absoluta de reação em função da temperatura, Fig. 38, indicam que a diminuição da velocidade com a diminuição da temperatura é mais acentuada na faixa inferior do intervalo de temperaturas experimentais empregadas. Isto poderia ser uma indicação de mudança de mecanismo de reação com o abaixamento da temperatura.

A figura a seguir apresenta curvas de logaritmo neperiano da velocidade em função do inverso da temperatura absoluta para a velocidade absoluta da reação para os três tipos de óxidos empregados, no cadinho de 0,07 m de diâmetro.

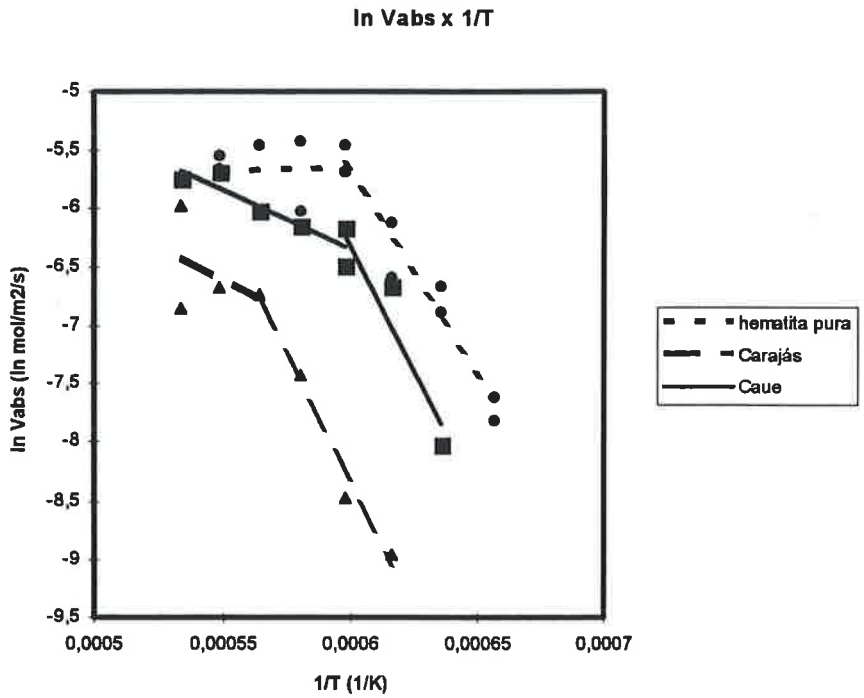


Fig. 65: Curvas de ln Vabs em função de 1/T para faixas superior e inferior de temperaturas, em função do tipo de óxido de ferro.

As curvas para um mesmo tipo de óxido foram divididas em duas partes, correspondendo aos intervalos inferior e superior de temperaturas. Observa-se nítida inflexão nas retas obtidas, sendo que para pelotas Cauê e de hematita pura a transição ocorre em torno de 1673 K e para pelotas Carajás em torno de 1773 K. As energias de ativação aparente obtidas são dadas na Tabela abaixo.

Tabela 19: Energias de ativação aparente em função do intervalo de temperatura e tipo de óxido de ferro, em cadinho de 0,07m de diâmetro.

	Energia de ativação aparente (kJ/mol)	
tipo de óxido	faixa inferior	faixa superior
Hematita pura	290,7	4,8
Cauê	352,9	86,0
Carajás	367,6	93,5

Nota-se que na faixa superior, a menos de hematita pura, os valores tendem ao valor teórico da reação metal-gás (75,1 kJ/mol), e na faixa inferior, são superiores ao da reação óxido-gás (268,8 kJ/mol). A faixa inferior de temperaturas para pelotas Cauê e de hematita pura tem início próximo ao ponto de fusão da wustita (1651 K). Deste modo, abaixo desta temperatura a wustita estará sólida, e não tem condições de desprender-se da pelota e espalhar-se sobre a superfície do banho. Para pelotas Carajás, a transição ocorre a temperaturas mais altas (em torno de 1773 K) o que pode indicar maior dificuldade de fusão, o que pode ser atribuído ao alto teor de MgO neste minério, e à formação de magnesio-wustita ($MgFeO_4$), que tem alto ponto de fusão (1993 K). Mesmo na faixa superior, Carajás ainda apresenta menores velocidades que os outros tipos de pelotas, que pode também ser creditada à presença de MgO. As relativamente baixas energias de ativação aparente na faixa superior sugerem que fenômenos de transporte podem estar limitando a velocidade de reação. A Fig. 41 mostra uma tendência das velocidades dos tipos diferentes de óxidos convergirem com o aumento da temperatura. Isto pode ser devido ou a controle por difusão gasosa, ou por deficiência no suprimento de calor para o local da reação, fortemente endotérmica.

IV.4.2 Análise baseada no mecanismo por "reação direta"

Um outro possível mecanismo de reação entre óxidos de ferro e carbono dissolvido no metal líquido envolve a transferência direta de oxigênio do óxido para o banho e a posterior reação do oxigênio dissolvido com o carbono dissolvido. Este mecanismo pode ser representado pelas reações:

$$Fe_2O_{3(s,l)} + Fe = FeO_{(s,l)} \qquad \text{IV.21}$$

$$FeO_{(s,l)} = Fe_{(s,l)} + \underline{O} \qquad \text{IV.22}$$

$$\underline{C} + \underline{O} = CO_{(g)} \qquad \text{IV.19}$$

A reação (IV.21), transformação do Fe_2O_3 em FeO, qualquer que seja seu real mecanismo, não deve ser a etapa controladora do processo pois, como será visto no próximo capítulo, forma-se camada de wustita nas regiões externas de pelotas durante a redução, de forma que há disponibilidade de FeO para as reações seguintes.

Não existem dados cinéticos disponíveis para as reações IV.22 e IV.19 nas condições de temperatura e concentração de carbono empregadas neste trabalho.

A presença de poros no banho resfriado rapidamente durante a reação , como detectado, indica a ocorrência da reação IV.19. Para esta reação, a equação IV.20 fornece a velocidade para baixos teores de carbono. Extrapolando para altos teores de carbono, e considerando que a reação ocorra na interface metal-gás, com os valores de equilíbrio de carbono e oxigênio dissolvidos no ferro, pode-se calcular velocidades absolutas de reação. As velocidades assim calculadas serão velocidades mínimas, pois a reação não precisa limitar-se à interface banho-gás, podendo ocorrer junto às paredes do cadinho, e ainda não se considera supersaturação do banho em oxigênio, o que aumentaria a velocidade de reação. Como a equação IV.20 foi determinada como válida a 1873 K, qualquer extrapolação é temerária, pois não se tem informação alguma sobre o efeito da temperatura sobre a velocidade. Assim, foram calculadas para esta temperatura as velocidades absolutas que teria a

reação em cadinhos de 0,07 m e 0,04 m de diâmetro se esta fosse a etapa controladora de reação. Os resultados obtidos foram 0,015 mols/s e 0,005 mols/s para cadinhos de 0,07 m e 0,04 m de diâmetro, respectivamente. Comparando com os valores experimentais das

Fig. 59 e Fig. 62, os valores teóricos são de 2 a 4,7 vezes maiores que os obtidos com pelotas Cauê ou de hematita pura e de 5 a 8,8 vezes maiores que os obtidos com pelotas Carajás. Portanto, a reação entre o carbono e o oxigênio dissolvidos no ferro é muito rápida e não deve ser considerada como controladora do processo. Deste modo, operando o mecanismo representado pelas reações IV.21, IV.22 e IV.19, a etapa controladora será a etapa IV.22, dissociação do FeO.

IV. 5 Sumário

Estudou-se a redução de óxidos de ferro por carbono contido em ligas Fe-C líquidas, quando o óxido de ferro é adicionado sólido na forma de pelotas, a temperaturas na faixa 1523 K-1973 K. Verificou-se que o tempo de reação aumenta linearmente com o peso da pelota. O aumento da área externa de óxido diminui o tempo de reação para uma mesma quantidade de óxido, isto é, aumenta a velocidade absoluta de reação. Pelotas de mesma composição mas de densidades diferentes não apresentam variação na velocidade absoluta. O aumento da área da superfície livre do banho diminui os tempos de reação. Isto provoca um aumento na velocidade absoluta de reação, bem como nas velocidades específicas baseadas nas áreas externa ou submersa das pelotas, mas não altera a velocidade específica baseada na área do cadinho.

Observou-se que a velocidade de reação apresenta uma transição de comportamento em função da temperatura: a altas temperaturas, a velocidade é alta e é menos afetada por aumentos de temperatura do que a baixas temperaturas. A temperatura de transição para pelotas Cauê e de hematita pura é em torno do ponto de fusão da wustita. Pelotas Carajás apresentam transição menos definida e a maior temperatura. As energias de ativação aparente são mais altas na faixa de menor temperatura para os três tipos de pelotas. Na faixa de maior temperatura, para pelotas Cauê e de hematita pura, as energias de ativação aparente são menores no cadinho de maior diâmetro, enquanto que para pelotas Carajás é praticamente a mesma nos dois cadinhos.

Simulou-se velocidades de reação supondo que o processo ocorre através de intermediários gasosos e que as etapas controladoras são a reação metal-gás e a reação óxido-gás ocorrendo de forma simultânea e acopladas em série. Verificou-se que os resultados experimentais apresentam velocidades maiores que as previstas pelo modelo, a menos quando se considera que as

áreas de reação para as duas reações em série são as áreas da superfície livre do banho, para pelotas Cauê e de hematita pura. Os resultados para pelotas Carajás ajustam-se bem quando adota-se para a reação óxido-gás a área da pelota e para a reação metal-gás a área do cadinho. A simulação mostrou ainda que as energias de ativação teóricas das reações óxido-gás e metal-gás, nas condições da simulação, são de respectivamente, 268,8 kJ/mol e 75,1 kJ/mol. Para a reação global o valor é de 149,8 kJ/mol. Assim, a baixas temperaturas o processo tende a ser controlado pela reação óxido-gás, e a altas temperaturas pela reação metal-gás. A rigor, abaixo de 1651 K o FeO está sólido, enquanto que a simulação extrapolou os dados cinéticos do FeO líquido.

Resultados experimentais também indicaram uma tendência das velocidades de reação para os diferentes tipos de pelotas convergirem para valores próximos conforme a temperatura aumenta.

Outro possível mecanismo de reação é o de "reação direta", no qual oxigênio é transferido ao banho diretamente por dissociação do óxido de ferro, reagindo então com o carbono dissolvido. As indicações de que este mecanismo opera são dadas por experiências, que indicaram que:

-a pelota vai sendo consumida durante a reação, isto é, não se transforma primeiro em ferro e depois dissolve no banho, mas perde material para o banho durante o processo;

-poros no banho metálico solidificado rapidamente indicam que houve formação de monóxido de carbono abaixo da superfície do banho;

-não aparece gradiente de concentração de carbono no banho;

-análises por microscopia eletrônica de varredura e por EDS indicaram que pelotas parcialmente reduzidas apresentam teores de oxigênio decrescentes no sentido do centro para a periferia da pelota, com formação de camada externa com relações oxigênio/ferro em uma faixa que compreende desde

magnetita até wustita, e regiões internas pouco afetadas, tanto física como químicamente.

-frequentemente aparecem indicações de formação de óxido líquido na camada externa. Não há formação de camada contínua de ferro metálico, que aparece em pelotas parcialmente reduzidas em duas situações: em pelota de hematita pura reagida por tempo curto em cadinho pequeno, no qual a pelota não podia mover-se livremente, e para experiências em cadinho grande (0,07 m de diâmetro) apenas em pelotas Carajás. Nos outros casos o ferro ou não aparecia ou aparecia na forma de gotículas na superfície externa;

-o aumento da área externa da pelota (e portanto aumento da área de contato FeO-banho) aumenta a velocidade.

Operando este mecanismo, a etapa controladora é a dissociação do FeO, pois a reação entre carbono e oxigênio dissolvido no banho é bastante rápida. A difusão de carbono no banho pode ser descartada como controladora, pelo menos em banhos saturados em carbono: não aparece gradiente de carbono no banho e a velocidade não é afetada pelo teor de carbono no banho até valores próximos a 0,2 % em peso.

Com base nas considerações acima, propõe-se que:

todas as reações descritas nos mecanismos de intermediários gasosos e de reação direta podem ocorrer, sendo a intensidade relativa de cada uma dependente das condições do processo; porém, o mecanismo de intermediários gasosos não é predominante, apesar de inevitável. O mecanismo de reação predominante é o de reação direta, e provavelmente a etapa controladora do processo global é a dissociação do FeO.

V Conclusões

1. O método de aumento de pressão a volume constante do reator é adequado para medidas de tempo de reação entre óxidos de ferro e carbono contido em ligas ferro-carbono líquidas.

2. O tempo total de reação entre pelotas de óxidos de ferro e carbono dissolvido em ferro líquido aumenta linearmente com o aumento do peso da pelota.

3. O aumento da área externa do óxido diminui o tempo de reação para um mesmo peso de óxido.

4. Pelotas de mesma composição mas de densidades diferentes apresentam velocidades semelhantes de reação.

5. O aumento da área da superfície livre do banho diminui o tempo de reação, mantidas as demais condições constantes.

6. A velocidade de reação apresenta uma transição de comportamento em função da temperatura: a altas temperaturas, a velocidade é alta e é menos afetada por aumentos de temperatura do que a baixas temperaturas. A temperatura de transição para pelotas Cauê e de hematita pura é em torno do ponto de fusão da wustita. Pelotas Carajás apresentam transição menos definida e a maior temperatura.

7. Foram realizadas medidas experimentais com quatro diferentes tipos de óxidos: hematita sintética (obtida por oxidação de ferro puro em pó), hematita pura (P.A.), minério Cauê e minério Carajás. Os três primeiros

apresentaram comportamento cinético semelhante, ao passo que pelotas obtidas com minério Carajás apresentaram velocidades de reação sempre inferiores aos outros tipos. A menor velocidade apresentada por pelotas Carajás é devida à presença de teor alto (7,45% em peso) de MgO, o que dificulta a fusão do óxido.

8. As energias de ativação aparente obtidas foram :

-para hematita pura, 290 kJ/mol e 4,8 kJ/mol, respectivamente, abaixo e acima de 1673 K, em cadinho de 0,07 m de diâmetro;

-para hematita sintética, 119 kJ/mol, entre 1803 K e 1973 K, em cadinho de 0,04 m de diâmetro;

-para pelotas Cauê, 352 kJ/mol e 86 kJ/mol, respectivamente, abaixo e acima de 1673 K em cadinho de 0,07 m de diâmetro, e 166 kJ/mol entre 1720 K e 1973 K em cadinho de 0,04 m de diâmetro;

-para pelotas Carajás, 367 kJ/mol e 93,5 kJ/mol, respectivamente, abaixo e acima de 1773 K em cadinho de 0,07 m de diâmetro e 93,4 kJ/mol entre 1768 K e 1973 K em cadinho de 0,04 m de diâmetro.

9. Conforme aumenta a temperatura, a diferença entre as velocidades de reação para os diferentes tipos de pelotas diminui.

10. Simulação teórica supondo mecanismo de intermediários gasosos resultou em velocidades de reação menores que as obtidas experimentalmente, a menos que se considere como área das reações parciais a área da superfície livre do banho, para pelotas Cauê e de hematita pura, ou a área do banho para uma e da pelota para a outra das reações parciais no caso de pelotas Carajás.

11. A redução de uma pelota de óxido de ferro por carbono contido em ferro líquido ocorre de forma que a pelota vai sendo consumida durante a

reação, isto é, não se transforma primeiro em ferro e depois dissolve no banho, mas perde material para o banho durante o processo.

12. Análise micrográfica mostrou a presença de poros no banho metálico solidificado rapidamente indicando que houve formação de monóxido de carbono abaixo da superfície do banho. Mostrou ainda que não aparece gradiente de concentração de carbono no banho, indicando que difusão de carbono não é mecanismo controlador do processo.

13. Pelotas parcialmente reduzidas apresentam teores de oxigênio decrescentes no sentido do centro para a periferia da pelota; não há formação de camada contínua de ferro metálico

14. O processo global de reação ocorre através de diversos subprocessos; as reações dos mecanismos de intermediários gasosos e de reação direta podem ocorrer, sendo a intensidade relativa de cada uma dependente das condições do processo; o mecanismo de intermediários gasosos não é predominante; o mecanismo de reação predominante é o de reação direta.

APENDICE 1

Dados termodinâmicos de interesse para este trabalho

Tabela A1.1: Variação de energia livre padrão em função da temperatura.

Reação	$\Delta G°_T$ (cal)	Faixa de validade (K)	Obs.
$C + 1/2\ O_2 = CO$	-26700-20,95 T	298-2500	1
$C + O_2 = CO_2$	-94200-0,2 T	298-2000	1
$FeO_{(s)} = Fe_{(s)} + 1/2\ O_2$	62050-14,95 T	298-1642	1
$FeO_{(l)} = Fe_{(l)} + 1/2\ O_2$	55620-10,83 T	1808-2000	1
$Fe_3O_4 = 3FeO + 1/2\ O_2$	74620-29,9 T	298-1642	1
$3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + 1/2\ O_2$	59620-33,62 T	298-1460	1
$CO_2 + C = 2\ CO$	40800-41,7 T	298-2000	2
$FeO_{(s)} + CO = Fe_{(s)} + CO_2$	-5450+5,8 T	298-1642	2
$FeO_{(l)} + CO = Fe_{(l)} + CO_2$	-11880+9,92 T	1808-2000	2
$1/2\ O_2 = \underline{O}$	-28000-0,69 T		3
$C_{(graf.)} = \underline{C}$	5100-10,0 T		3
$\underline{C} + \underline{O} = CO$	-5350-9,48 T		2

Referências:

1. O. Kubaschewski, E. LL. Evans e C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 4° edição, 1967.
2. Calculado a partir dos dados anteriores
3. T. Rosenqvist: Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill, 1974.

Tabela A1.2: Propriedades termodinâmicas de óxidos de ferro

óxido	calor de formação a 298,15 K (kcal/mol)	temperatura de fusão (K)	calor de fusão (kcal/mol)
$Fe_{0,947}O$	-63,64 +/- 0,20	1650	7,49
Fe_3O_4	-267,9+/- 0,2	1870 +/- 2	33,0 +/- 2,0
Fe_2O_3	-197,3 +/- 0,3	1735 (decompõe)	-

Referência: JANAF Thermochemical Tables

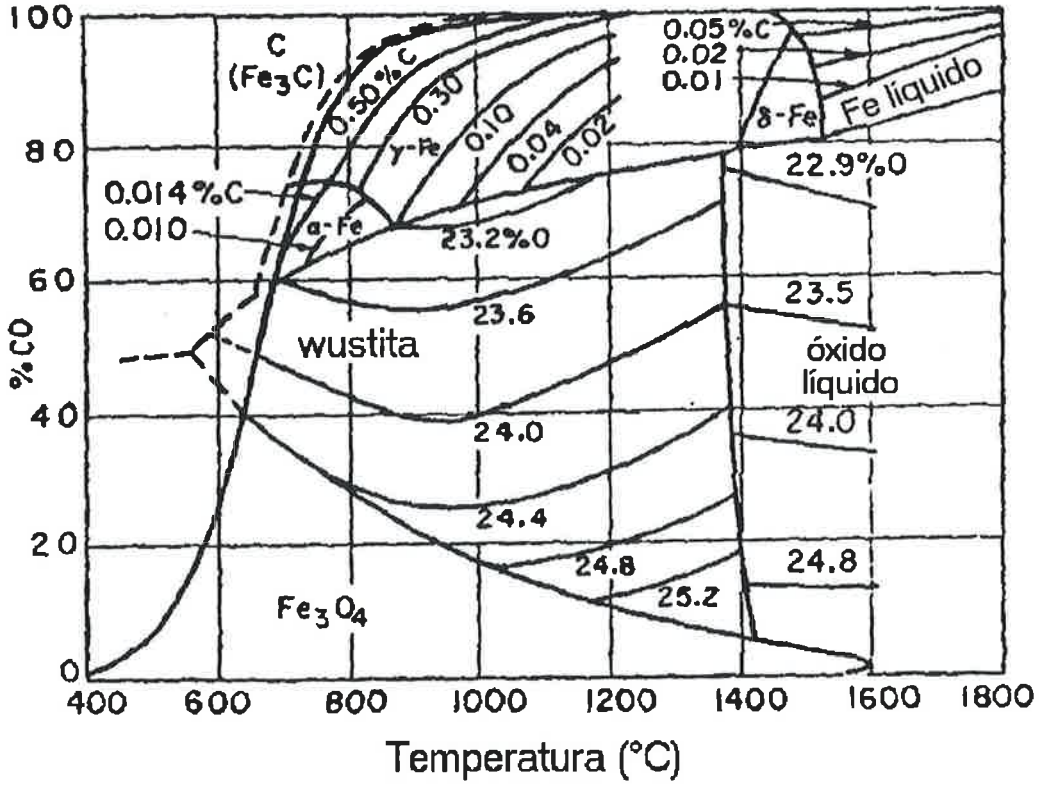


Fig.A1.1: Teor de CO em misturas CO-CO_2 em equilíbrio com o sistema Fe-C-O, em função da temperatura.
Referência: T.E. Dancy: Solid State Reduction of Iron Ores, em Proceedings of the Elliott Symposium on Chemical Process Metallurgy, ISS-AIME,, Warrendale, PA, 1991, pp. 12.

APENDICE 2

Análise por Difração de Raiox-X

Material: Pelota moída, obtida por sinterização de minério Carajás a 1573 K.

```
D:\APD\USE[illegible]MT\P[illegible]-M-13.DI                    29-Oct-1996 09:22
==================================================================================

Analyzed DI file      : D:\APD\USER\PMT\PMT-M-13.DI
Sample identification: PMT-MOURAO-MIN1 1300
First database used   : D:\IDENT\IDENTDB
Second database used  : D:\IDENT\NEWID-DB
Restrictions file     : MINERAL.RES

Results:
```

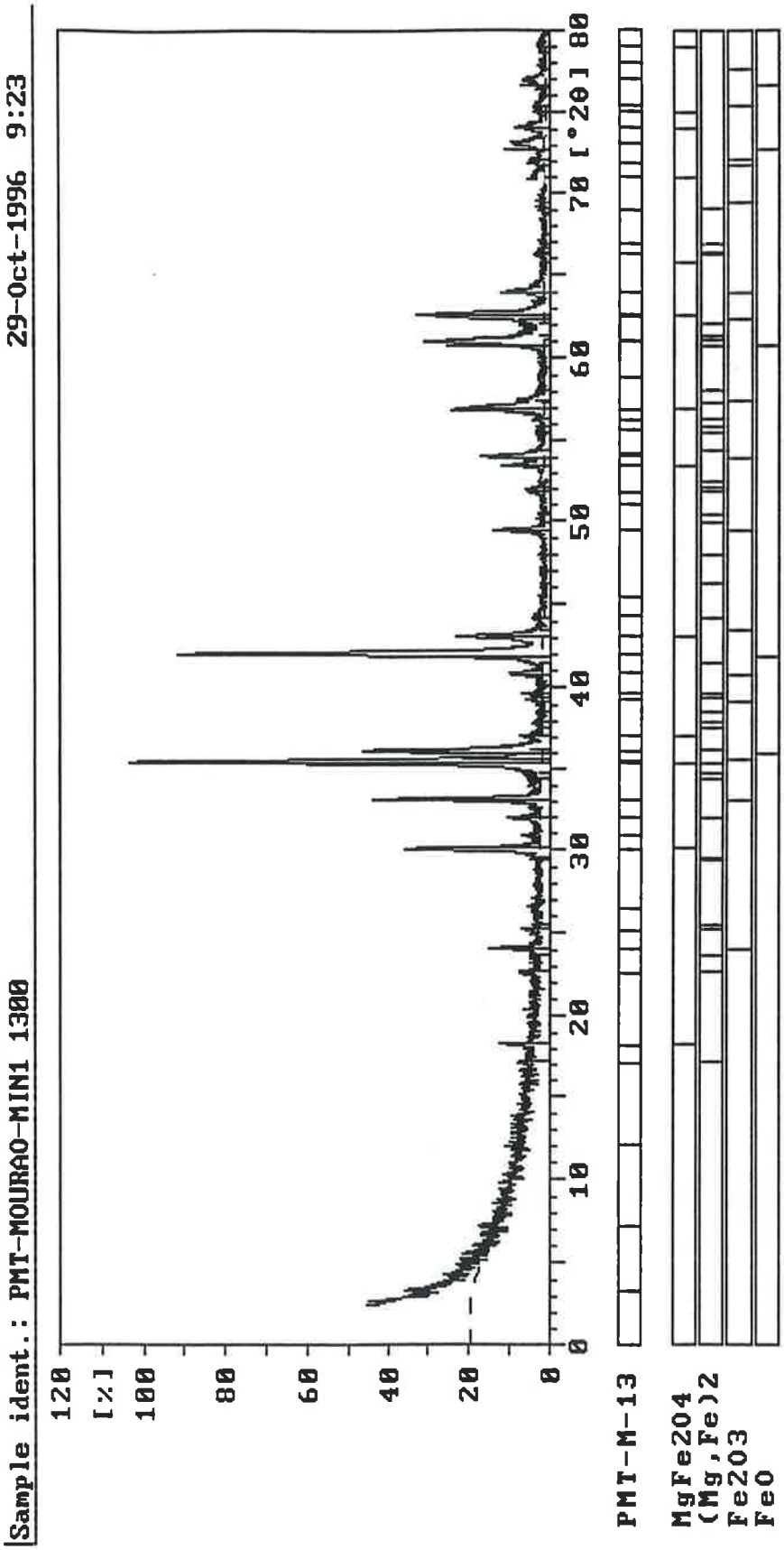
	Card. ident.	Match score	Rel m score	I [%]	Displ [m]	Name	
1	36-0398	12.00	0.92	69	-14	Magnesioferrite, disordered, s	*
2	31-0795	18.96	0.47	5	-104	Forsterite, ferroan	*
3	24-0072	11.68	0.69	28	-23	Hematite	*
4	06-0615	3.90	0.78	40	144	Wuestite, syn	*

```
D:\APD\USER\PMT\PMT-M-13.IDN                                    29-Oct-19
==================================================================================

Analyzed DI file      : D:\APD\USER\PMT\PMT-M-13.DI
Sample identification: PMT-MOURAO-MIN1 1300
First database used   : D:\IDENT\IDENTDB
Second database used  : D:\IDENT\NEWID-DB
Restrictions file     : MINERAL.RES

Results:
```

	Card Id	Match score	Rel m score	I [%]	Displ [m]	Formula	
1	36-0398	12.00	0.92	69	-14	MgFe2O4	*
2	31-0795	18.96	0.47	5	-104	(Mg,Fe)2SiO4	*
3	24-0072	11.68	0.69	28	-23	Fe2O3	*
4	06-0615	3.90	0.78	40	144	FeO	*


Sample ident.: PMT-MOURAO-MIN1 1300
29-Oct-1996 9:23
[%]
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70 [°2θ] 80
PMT-M-13
MgFe2O4
(Mg,Fe)2
Fe2O3
FeO

APENDICE 3

Resultados de análise térmica diferencial

Minério Carajás

NETZSCH Diff. Thermoanalyzer DTA 404
****

PARAMETERS OF TEST

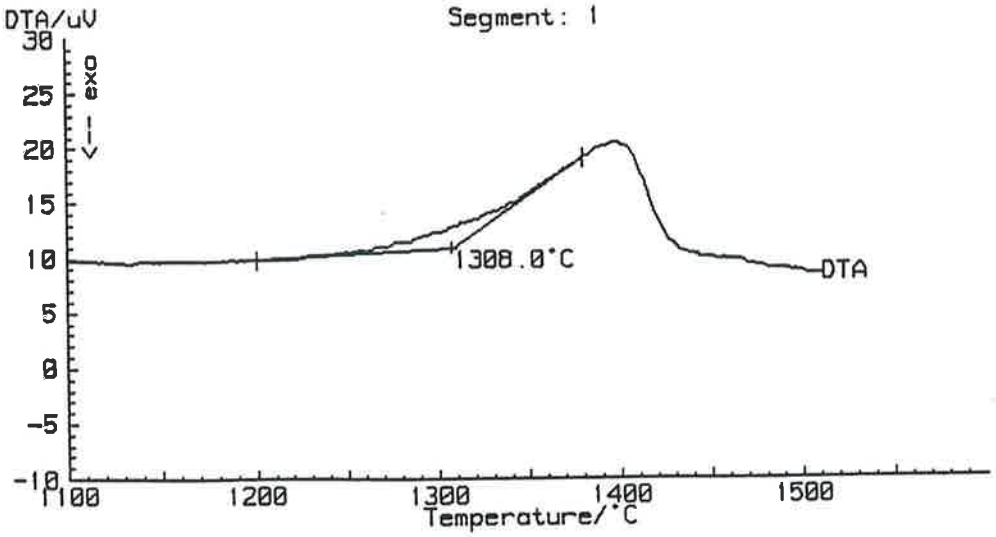
LABORATORY	LMPMM	SAMPLE	302.50 mg
OPERATOR	Daniel	REFERENCE	1607.90 mg
DATE	22 Apr 1996	CRUCIBLE(sample)	1483.60 mg
IDENTITY No.	1229	CRUCIBLE(refer.)	1471.70 mg
SAMPLE	Fe2O3-CARA	CRUCIBLE+SAMPLE	1786.10 mg
REFERENCE	platina	CRUCIBLE+REFERENCE	3079.60 mg
ATMOSPHERE	air	FLOW RATE	static
CRUCIBLE	alumina	REMARK	MOURAO-POLI
		Name: --->	M31
TC: CONTROL	S: Pt 10	TC: SAMPLE	S: Pt 10
SAMPLE CARRIER	DTA 1	RANGE: DTA	5000.00 uV

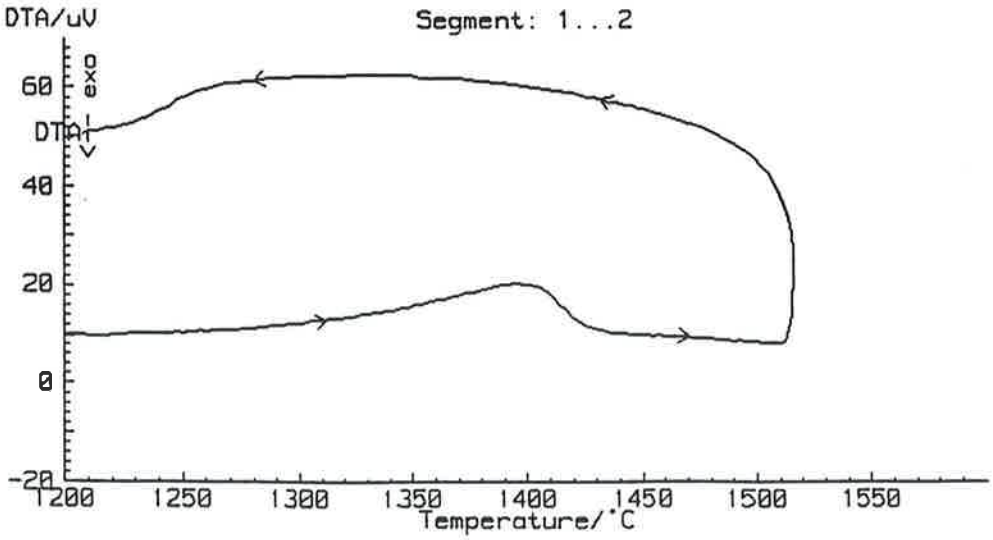
TEMPERATURE PROGRAM:

START TEMPERATURE / ½C	20

SEGMENT NUMBER --->	1	2	3	4	5	6
HEATING RATE / K/min	20.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0
END TEMPERATURE / ½C	1550	1200	0	0	0	0
CONSTANT TIME / hh.mm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TRACK: 1-2-3	000	000	000	000	000	000
SAMPLING TIME / sec	1.50	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00
ACQ. RATE / points/K	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TIME / hh.mm	1.16	.17	0.00	0.00	0.00	0.00

EMERG.RESET TEMP. / ½C	1555
TOTAL TIME / hh.mm	1.33


DTA/uV
Segment: 1
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
exo
1308.0°C
DTA
1100
1200
1300
1400
1500
Temperature/°C


DTA/uV
Segment: 1...2
60
40
20
0
-20
exo
DTA
1200
1250
1300
1350
1400
1450
1500
1550
Temperature/°C

Minério Cauê

PARAMETERS OF TEST

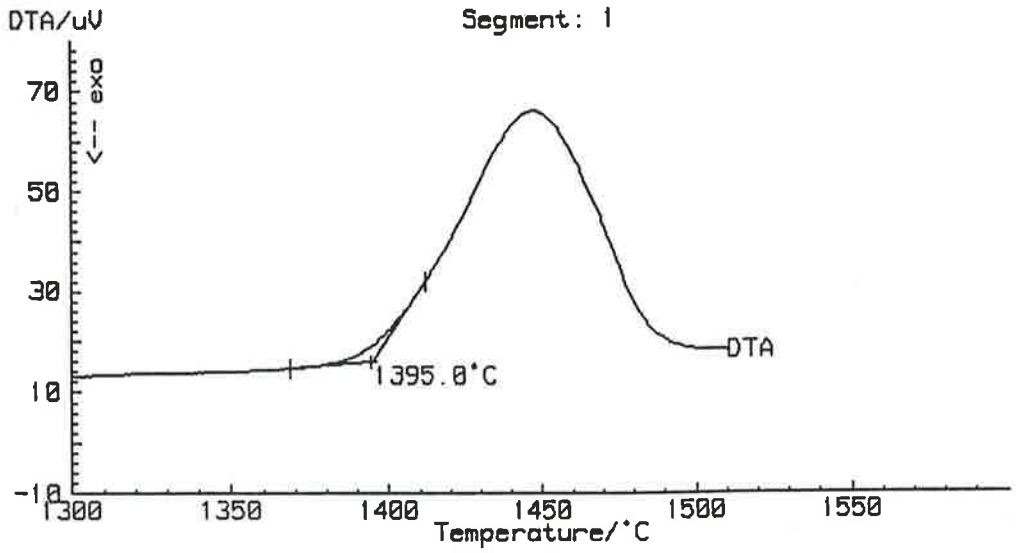
LABORATORY	LMPMM	SAMPLE	300.10 mg
OPERATOR	Daniel	REFERENCE	1607.90 mg
DATE	22 Apr 1996	CRUCIBLE(sample)	1483.60 mg
IDENTITY No.	1228	CRUCIBLE(refer.)	1471.70 mg
SAMPLE	Fe2O3-CAUE	CRUCIBLE+SAMPLE	1783.70 mg
REFERENCE	platina	CRUCIBLE+REFERENCE	3079.60 mg
ATMOSPHERE	air	FLOW RATE	static
CRUCIBLE	alumina	REMARK	MOURAO-POLI
		Name: --->	M29
TC: CONTROL	S: Pt 10	TC: SAMPLE	S: Pt 10
SAMPLE CARRIER	DTA 1	RANGE: DTA	5000.00 uV

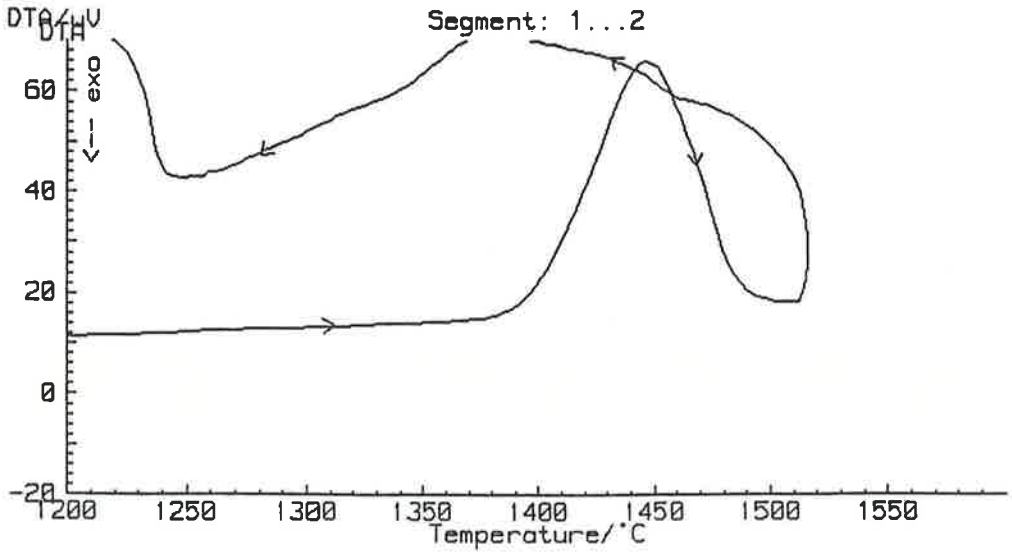
TEMPERATURE PROGRAM:

START TEMPERATURE / ½C	20

SEGMENT NUMBER --->	1	2	3	4	5	6
HEATING RATE / K/min	20.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0
END TEMPERATURE / ½C	1550	1200	0	0	0	0
CONSTANT TIME / hh.mm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SAMPLING TIME / sec	1.50	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00
ACQ. RATE / points/K	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TIME / hh.mm	1.17	.18	0.00	0.00	0.00	0.00

EMERG.RESET TEMP. / ½C	1555
TOTAL TIME / hh.mm	1.34


DTA/uV
Segment: 1
exo
70
50
30
10
-10
1395.0°C
DTA
1300
1350
1400
1450
1500
1550
Temperature/°C


DTA/uV
DTA
Segment: 1...2
exo
60
40
20
0
-20
1200
1250
1300
1350
1400
1450
1500
1550
Temperature/°C

Hematita Pura

PARAMETERS OF TEST

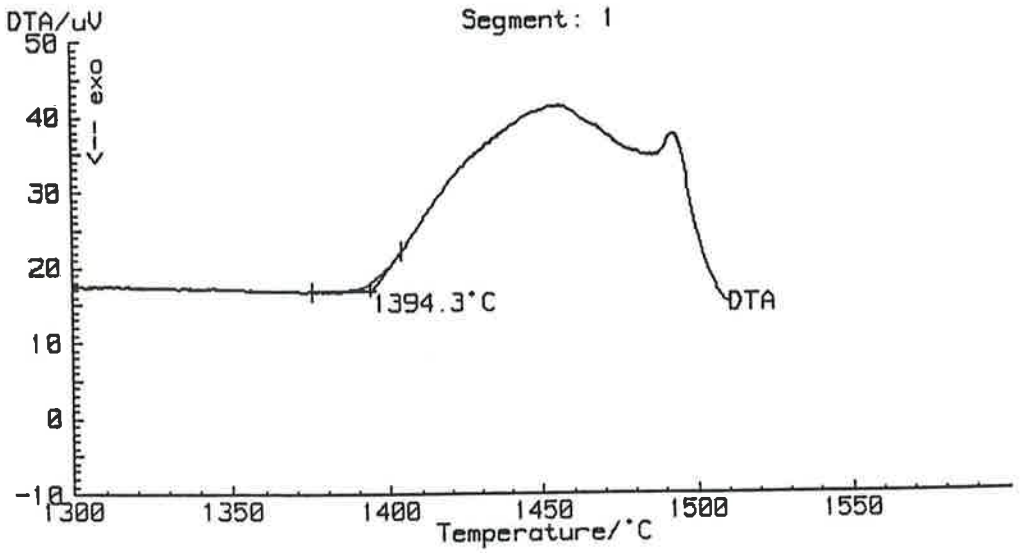
LABORATORY	LMPMM	SAMPLE	296.60 mg
OPERATOR	Daniel	REFERENCE	1607.90 mg
DATE	22 Apr 1996	CRUCIBLE(sample)	1483.60 mg
IDENTITY No.	1230	CRUCIBLE(refer.)	1471.70 mg
SAMPLE	Fe2O3-PA	CRUCIBLE+SAMPLE	1780.20 mg
REFERENCE	platina	CRUCIBLE+REFERENCE	3079.60 mg
ATMOSPHERE	air	FLOW RATE	static
CRUCIBLE	alumina	REMARK	MOURAO-POLI
		Name: --->	M30
TC: CONTROL	S: Pt 10	TC: SAMPLE	S: Pt 10
SAMPLE CARRIER	DTA 1	RANGE: DTA	5000.00 uV

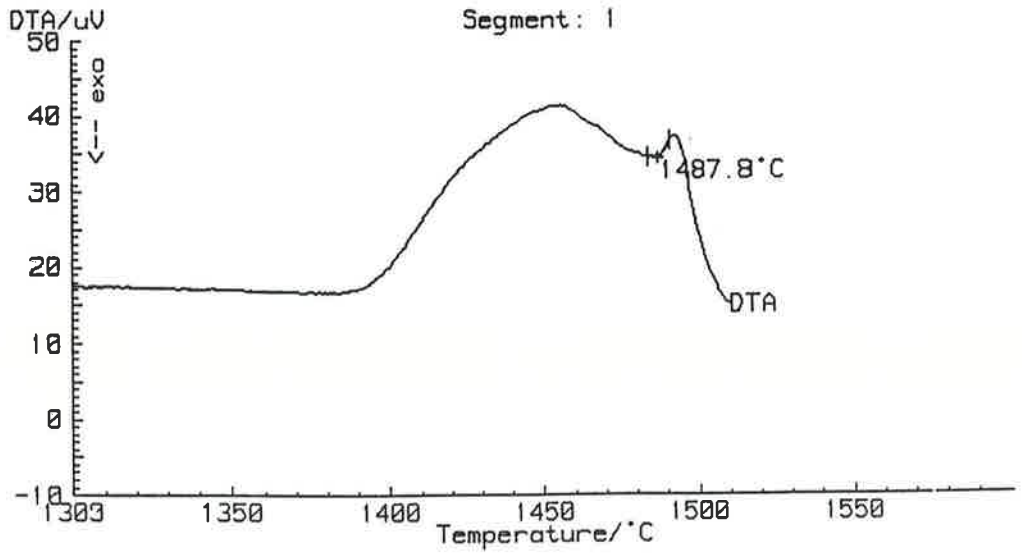
TEMPERATURE PROGRAM:

START TEMPERATURE / ½C	20

SEGMENT NUMBER --->	1	2	3	4	5	6
HEATING RATE / K/min	20.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0
END TEMPERATURE / ½C	1550	1200	0	0	0	0
CONSTANT TIME / hh.mm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SAMPLING TIME / sec	1.50	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00
ACQ. RATE / points/K	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TIME / hh.mm	1.17	.18	0.00	0.00	0.00	0.00

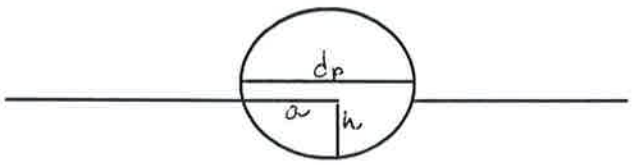
EMERG.RESET TEMP. / ½C	1555
TOTAL TIME / hh.mm	1.34


DTA/uV
Segment: 1
50
40
30
20
10
0
-10
<-- exo
1394.3°C
DTA
1300
1350
1400
1450
1500
1550
Temperature/°C


DTA/uV
Segment: 1
50
40
30
20
10
0
-10
<-- exo
1487.8°C
DTA
1300
1350
1400
1450
1500
1550
Temperature/°C

Apendice 4

Cálculo da Área Submersa da Pelota



Volume submerso, V_{sub}, é dado por (supondo que a pelota é uma esfera):

$$V_{sub} = \frac{1}{3}\pi h(h^2 + 3a^2) \qquad (1)$$

onde os parâmetros *a* e *h* são definidos na figura.

Tem-se ainda que :

$$a^2 = 1/2 \,.\, d_p.\, h, \qquad (2)$$

com d_p sendo o diâmetro da esfera.

A área submersa, A_s, é dada por:

$$A_s = \pi.d_p.h \qquad (3)$$

Pelo Princípio de Arquimedes, tem-se que:

$$V_{sub} = W_p/\rho, \qquad (4)$$

onde W_p é o peso da pelota e ρ a densidade do ferro líquido.

Substituindo (2) e (4) em (1):

$$\frac{W_p}{\rho} = \frac{1}{3}\pi h\left(h^2 + \frac{3}{2}d_p h\right) \qquad (5)$$

A densidade do ferro líquido pode ser calculada por:

$$\rho = 8750 - 69{,}6\ (\%C) - 1{,}15\ (T-273) \qquad (6)$$

O teor de saturação de carbono no ferro líquido, em função da temperatura, é dado por:

$$\%C_{sat} = 1{,}34 + 2{,}54 \times 10^{-3}\ (T-273) \qquad (7)$$

Deste modo, dados o peso e o diâmetro da pelota e a temperatura do banho é possível calcular-se (7) e (6) a densidade do banho, a seguir com (5) calcular-se a altura submersa e a seguir com (3) obter-se a área submersa da pelota.

Bibliografia:
1.G.G Krishnamurthy e J. F. Elliott, EPD Congress 1992, Proceedings, pp. 867-884.
2. S. Orsten e F. Oeters; Process Tech. Conf. Proceedings, 1986, Book 3, pp. 143-155.

Referências Bibliográficas

1 J.D. Bernal: Science in History , Watts &Co, 1954, pp. 101, 281.

2 G. H. Geiger: Iron Blast Furnace, em Metallurgical Treatises, J.K.Tien e J.F. Elliott (ed.), AIME, 1981, pp. 191-209

3 T.E. Dancy: Solid State Reduction of Iron Ores, em The Elliott Symposium, Proceedings, 1990, pp. 11-31.

4 L. von Bogdandy e H.-J. Engell: The Reduction of Iron Ores, Springer-Verlag, 1971.

5 E.T. Turkdogan: Blast Furnace Reactions, Met. Trans. B, vol. 9B, 1978, pp. 163-179.

6 J.O. Edstron: The Mechanism of Reduction of Iron Oxides, JISI, vol. 175, 1953, pp. 289-304.

7 J.O. Edstrom, J. Ma, J. von Schéele: Recent Developments in Ironmaking, Nordic Steel and Mining Review, 1990, pp 24-34.

8 T.W. Oshnock e J.A.Colinear: Blast-Furnace Ironmaking- existing capital and continued improvements are a winning formula for a bright future, Ironmaking Conference Proceedings, vol. 54, 1995, pp. 121-143.

9 Y. Hayashi, M. Nakamura e N. Tokumitsu: Development of Smelting Reduction Process using an Iron Bath, Proc. 6th Process Techn. Conf., Book 3, ISS, 1986, pp 1057-1064.

10 T. Ibaraki et al: Experimental Operation of In-Bath Smelting Reduction in Oxygen Furnaces Int. Conf. New Smelting Red. and Near Net Shape Cast. Techn. for Steel, Preprints, 1990, , pp351-360.

11 K. Takahashi et al: Experimental Study of in-bath Smelting Reduction of Iron Ore, Int. Conf. New Smelting Red. and Near Net Shape Cast. Techn. for Steel, Preprints, 1990, pp 341-350.

12 T. Inatani: The Current Status of JISF Research on the Direct Iron Ore Smelting Reduction, 50th Ironmaking Conf. Proc., 1991, AIME, pp 651-658.

13 K. Saito: Study on direct iron ore smelting reduction process (DIOS) and future program; Savard/Lee Inten. Symp. on Bath Smelting, Editado por J. K Brimacombe e outors, TMS, 1992, pp.579-590.

14 T. Sawada: The start-up of the DIOS pilot plant (DIOS project); Ironmaking Conference Proceedings, vol. 54, 1995, AIME, pp.499-506.

15 G.J.W.Kor:The AISI Steel Initiative, steel research, 60, 1989, n 3+4, pp 122-124.

16 E. Aukrust e K.B. Downing: The AISI Direct Steelmaking Program, 50th Ironmaking Conf. Proc., 1991, AIME, pp 659-663.

17 E. Aukrust: Results of the AISI/DOE Direct Steelmaking Program, Savard/Lee Inten. Symp. on Bath Smelting, Editado por J. K Brimacombe e outros, TMS, 1992, pp.591-610.

18 R.J. Fruehan. Comunicação pessoal, 1994.

19 J.V. Keogh et al: HIsmelt Process Advances to 100.000 t/y Plant, 50th Ironmaking Conf. Proc., 1991, AIME, pp 635-649.

20 G.J. Hardie, G.E. Hoffman,e P.D. Burke: HIsmelt- An interim Progress Report, Ironmaking Conference Proceedings, vol. 54, 1995, AIME, pp. 507-512.

21 J.C. Agarwal: Strategic Considerations in Direct Steelmaking, Int. Conf. New Smelting Red. and Near Net Shape Cast. Techn. for Steel, Preprints, 1990, pp 247-254.

22 J.O. Edstrom, J. Ma, J. von Schéele: The New Smelting Reduction Processes versus the Blast Furnace- a techno-economic evaluation, Int. Conf. New Smelting Red. and Near Net Shape Cast. Techn. for Steel, Preprints, 1990, pp 221-236.

23 X. Shuang e L. Holappa: Modelling of Energy Relations in Smelting Reduction, Int. Conf. New Smelting Red. and Near Net Shape Cast. Techn. for Steel, Preprints, 1990, pp 237-246.

24 J. Eketorp, O. Wijk: Why Smelting Reduction? Int. Conf. New Smelting Red. and Near Net Shape Cast. Techn. for Steel, Preprints, 1990, pp 140-146.

25 P. E. Nilles: Alternative Technologies in Iron and Steelmaking, Met. and Mat. Trans B, agosto 1996, pp.541-553.

26 H. Katayama, T. Ibaraki, M. Fujita: Reaction and Heat Transfer in Bath Smelting of Iron and Ferroalloys, Savard/Lee Inten. Symp. on Bath Smelting, Editado por J. K Brimacombe e outros, TMS, 1992, pp 431-443.

27 K Takahashi et al: Post combustion behavior in in-bath type smelting reduction furnace, ISIJ Intern., vol.32, 1992, no 1, pp. 102-110.

28 R.J. Fruehan: Iron Bath Smelting- Current Status and Understanding; Proc. of the Elliott Symp. On Chem. Process Met.; ed. P.J. Koros e G.R. St. Pierre, ISS-AIME, Warrendale, PA, 1991, pp. 1-10.

29 Y. Ogawa et al: Slag foaming in Smelting Reduction and its control with Carbonaceous Materials, , ISIJ Intern., vol.32, 1992, no 1pp 87-94.

30 S.Hara e K. Ogino: Slag-foaming phenomena in Pyrometallurgical Processes, ISIJ Intern., vol.32, 1992, no 1, pp 81-86.

31 H Katayama et al: Mechanism of iron oxide reaction and heat transfer in the smelting reduction process with a thick layer of slag, , ISIJ Intern., vol.32, 1992, n° 1, pp 95-101.

32 R.J. Fruehan: Reaction Rates and Rate Limiting Factors in Iron Bath Smelting, Savard/Lee Inten. Symp. on Bath Smelting, Editado por J. K Brimacombe e outros, TMS, 1992, pp233-248.

33 F. Oeters: Fundamentals of In-Bath Smelting with Post-Combustion, Savard/Lee Inten. Symp. on Bath Smelting, Editado por J. K Brimacombe e outros, TMS, 1992, pp. 249-291.

34 X. Shuang: Study of Some Essential Problems of Iron Bath Smelting Reduction Process, Laboratório de Metalurgia, TKK, trabalho não publicado, 1991.

35 T.E. Dancy : The kinetics of the reduction of iron oxide above 1400°C. JISI, set. 1951,pp. 17-23.

36 D. Mac Rae: Kinetics and mechanism of the reduction of solid iron oxides in iron-carbon melts from 1200 to 1500°C. J. of Metals, dez. 1965, pp. 1391-1395.

37 G.W. Lloyd, D.R. Young e L.A. Baker: Reaction of iron oxide with iron-carbon melts. Ironmaking and Steelmaking 1975, n 1, pp. 49-55.

38 A. Sato, R. Nakagawa, S. Yoshimatsu, A. Fukuzawa e T. Ozaki: Melting Rate of Iron Oxide Pellets into Iron Melt, Transactions ISIJ, vol. 21, 1981, pp.879-886.

39 A. Sato, G. Aragane, K. Kamihira e S. Yoshimatsu: Reducing Rates of Molten Iron Oxide by Solid Carbon or Carbon in Molten Iron, Transactions ISIJ, vol. 27, 1987, pp.789-796.

40 G.G. Krishna Murthy e J.F. Elliott: Reduction of FexOy pellets with liquid Fe-C melts and determination of rate mechanisms. EPD Congress 1992, pp. 867-884.

41 G.G. Krishna Murthy e J.F. Elliott: Fundamental processes in bath smelting: reactions of iron oxides with Fe-C melts, Ironmaking and Steelmaking, vol. 21, n° 5, 1994, pp. 373-379.

42 W. O. Philbrook e L.D. Kirkbride: Rate of FeO Reduction from a CaO-SiO2-Al2O3 Slag by Carbon-Saturated Iron, Journal of Metals, março 1956, pp. 351-356.

43 S.K. Tarby e W. O. Philbrook: The Rate and Mechanism of the Reduction of FeO and MnO from Silicate and Aluminate Slags by Carbon-Saturated Iron, Trans. Met. Soc. AIME, vol. 239, julho 1967, pp. 1005-1016.

44 C. Borgianni: Kinetics of coke reduction of molten slag rich in iron oxide. Ironmaking and Steelmaking, 1978, n 2, pp. 61-66.

45 I.D. Sommerville, P. Grieveson e J. Taylor: Kinetics of reduction of iron oxide in slag by carbon in iron: Part 1 effect of oxide concentration; Ironmaking and Steelmaking, 1980, n 1, pp. 25-32.

46 K. Upadhya, I.D. Sommerville e P. Grieveson: Kinetics of reduction of iron oxide in slag by carbon in iron: Part 2 effect of carbon content of iron and silica content of slag; Ironmaking and Steelmaking, 1980, n 1, pp. 33-36.

47 D.R. Sain e G.R. Belton: Interfacial Reaction Kinetics in the Decarburization of Liquid Iron by Carbon Dioxide, Met. Trans. B, vol. 7B, junho 1976, pp. 235-244.

48 E.W. Mulholand, G.S.F. Hazeldean e M.W. Davies: Visualization of slag-metal reactions by x-ray fluoroscopy: decarburization in basic oxygen steelmaking; JISI, 211, 1973, pp.632-639.

49 T. Gare e G.S.F. Hazeldean: Basic oxygen steelmaking: decarburization of binary Fe-C droplets and ternary Fe-C-X droplets in ferruginous slags; Ironmaking and Steelmaking, 1981, n° 4, pp169-181.

50 H. Gaye e P.V. Riboud: Oxidation kinetics of iron alloy drops in oxidizing slags; Met.Trans B, v. 8B, 1977, pp. 409-415.

51 G.R. Belton: On the rate limiting step in the decarburization of iron droplets in an oxidizing slag; Met. Trans. B, v. 10B, 1979, pp. 118-120.

52 D.-J. Min e R.J. Fruehan: Rate of reduction of FeO in slag by Fe-C drops; Met.Trans B, v. 23B, 1992, pp. 29-37.

53 Y Sawada: Reduction of FeO from Slags by Iron-Carbon Droplets; Master of Science Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1990

54 G.G. Krishna Murthy, Y. Sawada e J.F. Elliott: Reduction of FeO dissolved in $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slags by Fe-C droplets; Ironmaking and Steelmaking, v. 20, 1993, n 3, pp. 179-190.

55 G.G. Krishna Murthy, A. Asham e U.B. Pal: Reduction of FeO dissolved in $CaO-SiO_2-Al_2O_3$- X slags by Fe-C droplets; Ironmaking and Steelmaking, v. 20, 1993, n 3, pp. 191-200.

56 A. Paul, B. Deo e N. Sathyamurthy: Kinetic model for reduction of iron oxide in molten slags by iron-carbon melt; steel research 65, 1994, n° 10, pp. 414-420.

57 A.Sato, G. Aragane, F. Hirose, R. Nakagawa e S. Yoshimatsu: Reducing Rate of Iron Oxide in Molten Slag by Carbon in Molten Iron; Trans. ISIJ, vol. 24, 1984, pp.808-815.

58 C. A. Rodrigues e M. B. Mourão: Redução de Minérios de Ferro Brasileiros por Carbono Dissovido no Ferro Líquido, Cong. Int. Techn. Metalúrgica e de Materiais, ABM, São Paulo, outubro de 1994, Anais, vol. 7, pp. 413-422.

59 M. B. Mourão, C. A. Rodrigues e R. S. Maltez: Cinética de Reações entre Óxidos de Ferro e Ligas Ferro-Carbono Líquidas, XXVI Seminário Redução e Mat. Primas Sirerúrgicas, ABM, Belo Horizonte, novembro de 1995, Anais, pp. 455-467.

60 M. B. Mourão, C.A. Rodriguez e R.S. Maltez: Kinetics of Reactions Between Iron Oxides and Liquid Iron-Carbon Alloys, EPD Congress 1996, Proceedings, TMS, pp. 637-646.

61 E.M. Levin, C.R. Robbins e H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985, vol. 1, pp. 54.

62 B. G. Baldwin: The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke, JISI, jan. 1955, pp. 30-36.

63 R. J. Fruehan: The rate of reduction of iron oxides by carbon, Metall. Trans. B, vol. 8B, jun. 1977, pp. 279-286.

64 M. B. Mourão, H. A. Ishii e J. D. T. Capocchi: Reduction of Iron Ore in Carbon-Bearing Pellets, EPD Congress 1994, Proceedings, pp. 1073-1082.

65 M. B. Mourão e J. D. T. Capocchi: Rate of Reduction of Iron Oxide in Carbon-Bearing Pellets; Trans. Inst. Min. Metall. , Sect. C: Mineral Process, Extr. Metall, 105, set-dec 1996, pp.

66 H.Y. Sohn e M.E. Wadsworth (eds): Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, N. York, 1979, pp. 11-15.

67 G. Graenzdoerffer, W.M. Kim e H. A. Fine: Kinetics of the Reduction of FexO from Molten Slag; Process Technology Conf. Proc., 1988, pp.137-143.

68 F. Tsukiashi, K. Kato, K. Otsuka e T. Soma: Reduction of Molten Iron Oxide in CO Gas Conveyed System; Transactions ISIJ, vol.22, 1982, pp.688-695.

69 G.R. Belton e R.J. Fruehan: Rate Phenomena in Iron Bath Smelting; Proc. of the E. T. Turkdogan Symposium on Fundamentals and Analysis of New and Emerging Styeelmaking Technologies , Pittsburgh, PA, 1994, ISS-TMS-USS, pp. 3-22.

70 M.S. Bafghi, M. Fukuda, Y. Ito, S. Yamada e M. Sano: Effect of CO Gas Formation on Reduction Rate of Iron Oxide in Molten Slag by Graphite; ISIJ International, vol. 33, n° 11, 1993, pp. 1125-1130.