

1.0 INTRODUÇÃO.

Os processos tradicionais de redução de minério de ferro fundamentam-se basicamente nos altos fornos e em processos de redução direta operados a gás natural. Os altos fornos, apesar de sua eficiência ter-se desenvolvido muito nos últimos anos, tem como desvantagens o fato de depender de determinadas fontes de carvão coqueificável, a necessidade de preparação da carga metálica, e deve ter escala de produção elevada. Os processos baseados em gás natural têm como desvantagem o fato de que a planta deve estar localizada em um lugar com acesso a gás natural barato, inviabilizando certos projetos.

Estes fatos, somados às necessidades de um uso mais racional dos combustíveis e diminuição da emissão de poluentes, fazem com que se procurem novas alternativas tecnológicas ao processo de redução de minério de ferro. Dentre estes, aqueles que utilizam tecnologias baseadas em aglomerados auto-redutores tem apresentado resultados promissores, como os processos Tecnored, Fastmet, Dryiron, Redsmelt, ITmk3, etc. Na procura por tecnologias alternativas, o forno rotativo possui interessantes características, como por exemplo, uma boa eficiência térmica, alta produtividade, montagem mecânica relativamente simples, a carga não precisa ser permeável nem suportar grandes pressões, o que viabiliza o uso de redutores proibitivos em outros processos. Por outro lado, apresenta como maior dificuldade a possível formação de anéis durante a operação.

O possível emprego de misturas ou aglomerados autorredutores em fornos rotativos para promover a redução carbotérmica de minérios de ferro tem grande apelo: a reação de redução é muito dependente de transporte de calor, o que é facilitado no forno rotativo, e existe a possibilidade de queima dos produtos gasosos dentro do próprio forno e transferência do calor gerado para a carga, diminuindo o consumo de combustíveis e reduzindo a geração de gases de efeito estufa. O produto obtido a partir de materiais finos tem potencial de coalescer, formando aglomerados ou mesmo nódulos de ferro-carbono, obtendo-se produto adequado as etapas seguintes de obtenção de aço.

2.0 OBJETIVOS.

Os objetivos deste trabalho são estudar o processo de auto-redução de minério de ferro em forno rotativo, em escala de laboratório, avaliando o processo de redução e a obtenção de nódulos de ferro-carbono em relação ao tipo de carga (pelotas ou misturas autorredutoras), temperatura do processo, tipo de redutor (grafita, coque de petróleo, pó de serragem) e efeito de aglomerantes e fluxantes.

3.0 REVISÃO DA LITERATURA.

3.1 Etapas para a formação de um nódulo de ferro-carbono.

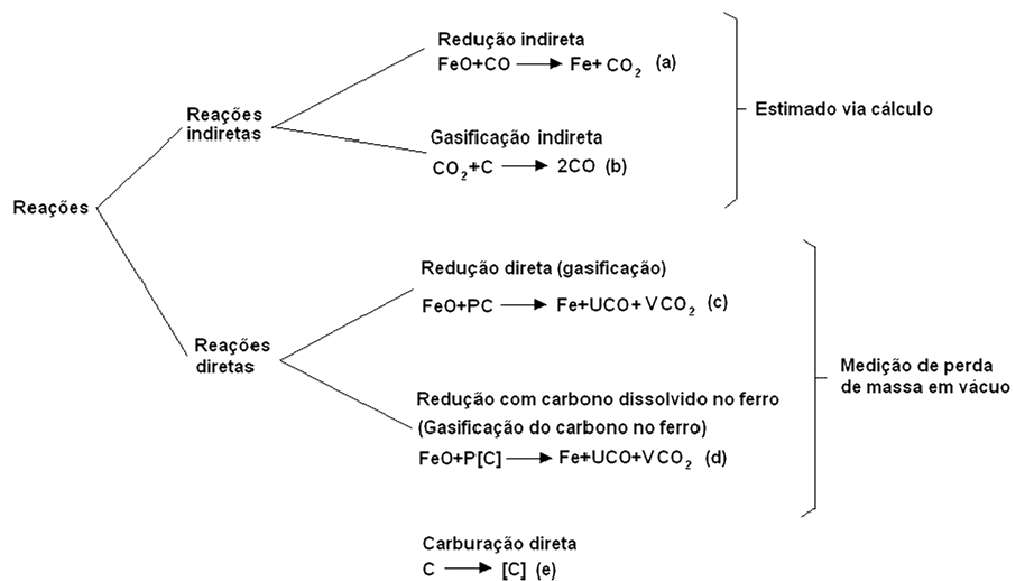
As etapas de formação dos nódulos de ferro-carbono durante a redução carbotérmica de minérios de ferro por carbono, na forma de pelotas ou misturas autorredutoras são as seguintes ⁽¹⁾:

- Desvolatilização do redutor e evolução do gás.
- Redução gasosa e reação de Boudouard.
- Carburação do ferro sólido.
- Formação e carburação do ferro líquido.
- Coalescimento das partículas de ferro formando os nódulos de ferro-carbono separados da escória.

A seguir serão estudadas as etapas principais do processo de obtenção de nódulos de ferro-carbono: A redução, a carburação e o coalescimento.

3.2 Estudo do processo de redução.

As reações de redução carbotérmica de óxidos de ferro em altas temperaturas podem ser classificadas em dois grandes grupos como é mostrado na figura 3.1. O primeiro grupo são as reações indiretas, as reações gás-sólido, ex. a redução gasosa de óxidos de ferro e a gasificação do carbono em materiais carbonáceos. O segundo grupo é a reação direta sólido-sólido, ex. reação direta dos óxidos de ferro com carvão sólido ou carvão dissolvido em ferro metálico ⁽²⁾. É importante ressaltar que a medida da perda de massa em vácuo não garante a ausência de formação de CO no processo nem sua não participação na redução do óxido de ferro, desta forma a medição da redução direta (sólido-sólido) em vácuo pode acarretar erros de interpretação.



Fonte: referencia 2.

Figura 3.1. Classificação das reações de redução.

O processo de redução dos óxidos de ferro pelo carbono acontece via intermediários gasosos em quase que sua totalidade. Através deste modelo os óxidos de ferro seriam reduzidos pelo gás redutor CO. Apenas uma fração pouco significativa do processo de redução ocorreria segundo uma reação do tipo sólido-sólido, ou seja, entre o óxido de ferro e o material carbonáceo diretamente. Devido a este fato, a maioria dos pesquisadores despreza a contribuição da reação sólido-sólido, quando estes desenvolveram pesquisas sobre a redução do óxido de ferro pelo carbono ⁽³⁾.

O processo ocorrendo através dos intermediários gasosos, significa que ocorre a reação de gaseificação do carbono (reação de Boudouard), e o gás CO produzido reage com o óxido de ferro reduzindo-o como mostrado pelo sistema de reações 3.0.

Tem-se assim um sistema de duas reações gás-sólido simultâneas e acopladas, isto é, o produto de cada uma é reagente da outra ⁽⁴⁾. Foi confirmado que as reações diretas de redução entre a wustita e o coque são apreciáveis em altas temperaturas e contribuem na perda total de massa. Porém, a redução direta não pode explicar a vasta diferença entre as curvas de perda de massa experimental e as curvas de perda de massa simuladas indiretamente ⁽⁵⁾.

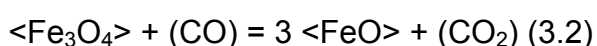
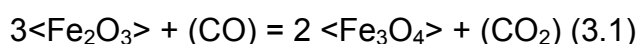
Reduzindo-se hematita acima de 843 K o caminho de redução será hematita-magnetita-wustita-ferro, e abaixo de 843 K será hematita-magnetita-ferro. No caso das temperaturas inferiores a 843 K, apesar de o produto final desejado ser o ferro metálico, a velocidade de reação é muito lenta, o que inviabiliza um projeto comercial. Abaixo de ≈ 973 K, não é possível a redução até ferro metálico por carbono sólido, pois a relação CO/CO₂ fornecida pelo equilíbrio com carbono não é redutora em relação à wustita.

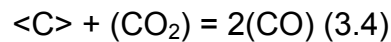
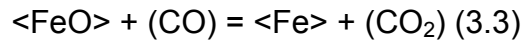
Como a estrutura da hematita é hexagonal e da magnetita e da wustita cúbicas, na transformação hematita-magnetita ocorre um grande rearranjo de estrutura, ao passo que a transformação magnetita (cúbica)-wustita (cúbica) ocorre com pequeno rearranjo estrutural; a implicação disto é que quando hematita é reduzida a magnetita criam-se defeitos (trincas, fissuras) no material, devido ao aumento de volume, tornando-a porosa; na subsequente transformação magnetita-wustita, como o rearranjo é pequeno, forma-se também wustita porosa.

Além disto, as tensões geradas durante o segundo estágio de redução podem ser absorvidas pela deformação plástica da wustita, já que esta é o mais dúctil dos óxidos de ferro ⁽³⁾. Por outro lado, se o óxido inicial for magnetita, a redução desta a wustita não forma defeitos no material, e se a magnetita inicial for densa, a wustita também a será. Como a velocidade de redução por gases é maior em sólidos porosos que densos, a redução de hematita a ferro é mais rápida que a redução quando o material de partida é magnetita ⁽⁴⁾.

Na prática, o produto gasoso da redução carbotérmica do óxido de ferro constitui-se de uma mistura gasosa CO-CO₂. A proporção em que eles são formados depende da temperatura e da pressão parcial dos gases em que ocorre a redução. Neste sistema de reações 3.0 pode-se perceber que o produto gasoso da reação do óxido de ferro com o gás CO, torna-se reagente na reação de Boudouard, ou seja, o produto gasoso de uma reação é o reagente da outra, e vice-versa.

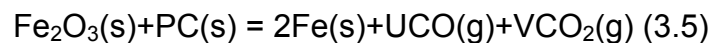
Reações (3.0):



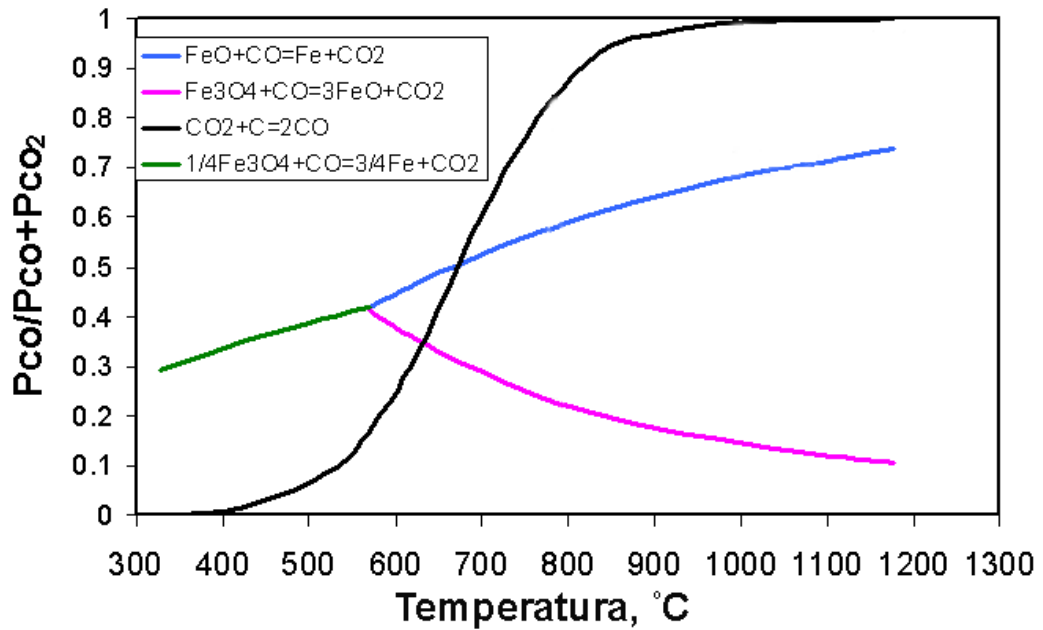


A figura 3.2 mostra as linhas de equilíbrio do sistema Fe-C-O e ilustra as regiões de estabilidade dos óxidos de ferro de acordo com a temperatura e a pressão parcial da mistura gasosa (CO+CO₂)⁽³⁾.

Através de análise do sistema de reações 3.0, ilustrado pela figura 3.2, pode-se perceber que o processo de redução do óxido de ferro não possui estequiometria definida. Os valores dos coeficientes dependem das velocidades das reações parciais, ou seja, da reação de redução do óxido pelo gás CO e principalmente, da reação de Boudouard (reação de gaseificação do carbono). A reação global pode ser representada por:



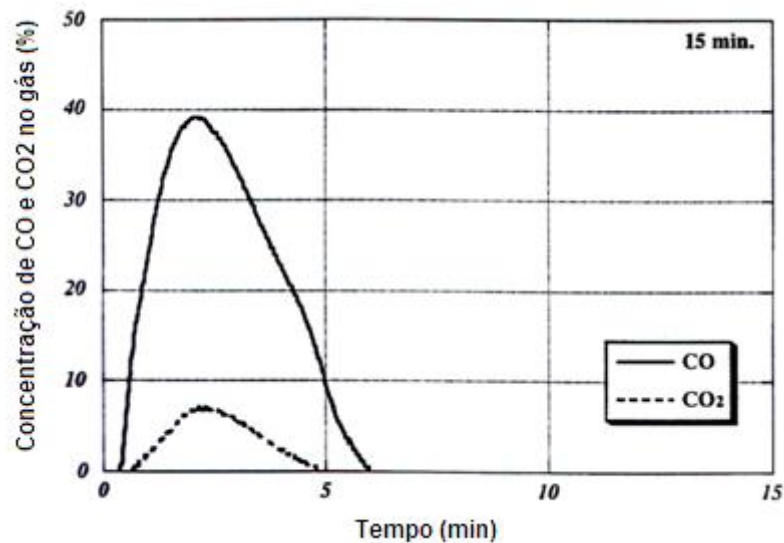
Onde os valores dos coeficientes P, U e V dependem das constantes de equilíbrio e das velocidades relativas das reações parciais⁽⁴⁾. Em geral, por questões termodinâmicas, na medida em que a temperatura sobe, a composição do gás tende para o CO. Exemplo disto pode ser observado na figura 3.3, que representa a análise química dos gases de saída no processo de redução⁽¹⁾, a 1623 K, mostrando alto teor de CO em relação ao teor de CO₂.



Fonte: Referencia 3.

Figura 3.2. Linhas de equilíbrio do sistema Fe-C-O.

Quando uma reação parcial é a mais lenta, significa que as outras ocorrem próximo do equilíbrio, e a proporção entre CO/CO₂ é aquela do equilíbrio termodinâmico da reação mais rápida. A continuação do processo de redução é garantida pela disponibilidade de CO produzido pela reação de *Boudouard*.

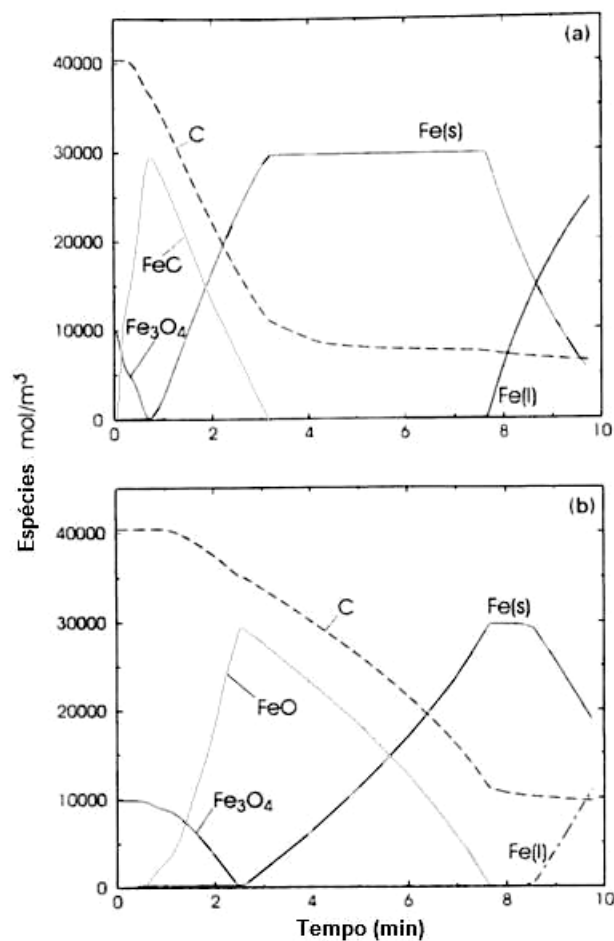


Fonte: referencia 1.

Figura 3.3. Variação do conteúdo de CO e CO₂ nos gases de saída. T=1623 K.

A composição química das pelotas autorredutoras em função do tempo foi modelada por *Meissner et al* e é apresentada na figura 3.4. Como condições para a simulação têm-se: pelota autorredutora de 17 mm de diâmetro, aquecida em fluxo de gás inerte (1NLmin^{-1}); a composição da pelota autorredutora é de 76% em massa de magnetita, 22% em massa de coque, e o restante bentonita como aglomerante, a uma temperatura de 1723 K ⁽¹⁾.

Na parte superior tem-se a evolução da composição na superfície e na inferior no centro da pelota. Nesta figura observa-se que as reações de redução do óxido de ferro são mais rápidas na superfície do que no centro da pelota, motivado pelo gradiente de temperatura existente entre o centro e a superfície. Também pode se observar o período de aparente estagnação entre a obtenção do ferro sólido e a obtenção do ferro líquido, período no qual a carburação do ferro sólido acontece.



Fonte: referencia 1.

Figura 3.4. Modelação das espécies e fases como função do tempo presentes na pelota autorredutora, (a) próximo da superfície e (b) no centro da pelota, 17 mm de diâmetro, 76% em massa de magnetita, 22% em massa de coque e o restante bentonita, $T = 1723\text{ K}$.

3.3. Fatores que influenciam a redução carbotérmica do óxido de ferro.

A seguir serão apresentados os fatores que influenciam a redução carbotérmica dos óxidos de ferro:

3.3.1 Temperatura.

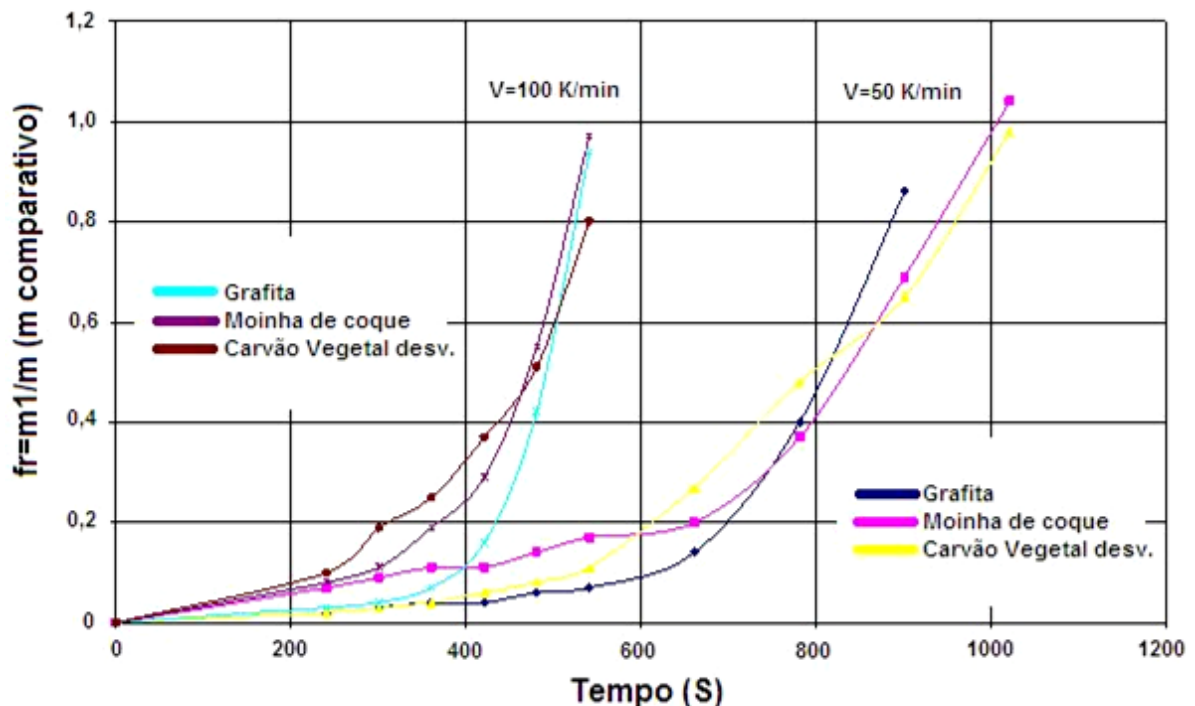
A temperatura é um dos principais parâmetros na análise da redução dos óxidos de ferro. A maioria dos autores relata que o aumento da temperatura acelera a velocidade de redução⁽⁶⁻¹⁵⁾.

3.3.2 Efeito da velocidade de aquecimento.

Na maioria dos processos industriais, o aquecimento da matéria prima é gradativo, fato este vantajoso, pois permite a ocorrência de diversos fenômenos de forma não destrutiva, como por exemplo, secagem da carga, suavização dos efeitos da contração ou dilatação térmica, etc. No caso particular da redução do minério de ferro com o aquecimento gradativo evitam-se a crepitação dos aglomerados autorredutores⁽³⁾, excessivas evoluções gasosas⁽¹⁶⁾ ou no caso de temperaturas mais elevadas, evita-se a efervescência (*foaming*)⁽¹⁷⁾. A modo de introdução, uma das qualidades do forno rotativo é o aquecimento gradual da carga.

As curvas de redução não isotérmicas permitem estudar a relação entre o ciclo térmico e a fração de redução. As curvas não isotérmicas permitem deduzir a velocidade ótima de aquecimento para determinada condição, já que permite ver qual é a fração de redução ao atingir os 1573 K, temperatura a partir da qual a evolução gasosa começa a ser um fator importante a ser levado em consideração.

Na figura 3.5 pode-se observar que para uma mesma velocidade de aquecimento, os redutores apresentam diferentes frações de redução, o que pode ser explicado pelo fato de que em baixas temperaturas a reatividade intrínseca de cada redutor gera diferenças nas velocidades de redução, sendo que os redutores com maior reatividade desenvolveram uma velocidade de redução maior. As velocidades de redução testadas, com $V_1= 50$ K/min e $V_2= 100$ K/min não apresentaram os efeitos indesejáveis tais como crepitação, excessiva evolução gasosa ou efervescência, considerando ambas as velocidades de aquecimento como adequadas para o processamento de misturas e aglomeradas autorredutores com minério de ferro ⁽¹⁶⁾.



Fonte: referencia 16.

Figura 3.5. Comparação das curvas de redução não isotérmicas, segundo o redutor (grafita, moinha de coque e carvão vegetal desvolatilizado) e a velocidade de aquecimento ($v= 50$ e 100 K/min) empregadas.

3.3.3 Redutores.

Vários estudos ^(3, 5, 12, 13) foram realizados para definir as melhores características que os redutores devem possuir para atingir a melhor eficiência na redução do

minério de ferro, tais como: superfície específica, granulometria, etc. Os tipos de redutores normalmente mais utilizados no estudo da redução carbotérmica do óxido de ferro são: moinha de coque, grafita, carvão vegetal, coque de petróleo e carvão mineral. O carvão vegetal é apontado como o que permite atingir maiores velocidades de reação, na faixa de temperaturas onde o controle do sistema é ditado pela reação de *Boudouard* (até ≈ 1373 K). O aumento da proporção molar entre o carbono fixo contido no redutor e o óxido de ferro acima da relação estequiométrica promove um aumento da taxa de redução. Desta forma, com excesso de redutor, todo o óxido de ferro estaria reduzido antes da completa gaseificação do carbono em uma dada temperatura de análise. Entretanto, *Agrawal* ⁽¹⁵⁾ *et al* relatam que a utilização de uma quantidade de redutor superior a 15% em massa com relação ao material a ser reduzido, causa uma significativa perda das pelotas devido à crepitação e diminuição acentuada da resistência a compressão. A diminuição da granulometria do redutor aumenta a taxa de redução do óxido de ferro em uma dada temperatura. Isto se deve ao aumento da superfície específica, a qual potencializa a reação de *Boudouard*, pelo fato de que as partículas de carbono possuem maior superfície para reagir com o CO_2 .

3.3.4 Tamanho da pelota.

Baseando-se nas diferenças de temperatura entre o centro e a superfície da pelota, alguns autores ^(8-10,12) indicaram que aquelas que possuíam diâmetros menores, tinham uma taxa inicial de reação superior a aquelas com diâmetros maiores, por apresentar uma menor diferença de temperatura entre o centro e a superfície da pelota, o que incrementa a velocidade de redução nas camadas internas, mantendo as mesmas características de composição e granulometria de material.

Porém, outros autores ^(3, 5) relatam que após o estágio inicial de redução, as pelotas com diâmetro menor apresentam uma velocidade de redução inferior as que apresentam as de maior diâmetro, devido à penetração do gás inerte pelos poros da pelota em redução. Assim, este gás atua diminuindo as pressões parciais dos gases CO e CO_2 no interior da pelota, interrompendo o progresso das reações de redução.

Este fato é possível que aconteça, porém é de difícil comprovação pela dificuldade de medir o grau de dissolução da atmosfera dentro da pelota, e sua influência na cinética de redução.

3.3.5 Efeito de outras substâncias no processo de redução.

Além da temperatura, que possui grande influência na reação de gaseificação do carbono (reação de *Boudouard*)^(19, 20), há outros fatores que também atuam acelerando-a ou retardando-a. Elementos tais como: Fe, Ni, Co puros, ou metais de transição atuam acelerando a taxa de formação de gás CO pela grafita. *Iguchi*⁽²⁾ estudou amplamente o efeito catalítico do ferro na reação de gasificação. Os carbonatos de metais alcalinos atuam acelerando a reação de *Boudouard*^(6, 8, 19) assim como o óxido de lítio (Li₂O). O efeito catalisador não é o mesmo ao longo de todo o processo, ou seja, à medida que a reação avança para o estado de equilíbrio termodinâmico, seu respectivo poder catalítico tende a diminuir gradativamente⁽²¹⁾.

Um aumento da pressão parcial do gás CO no sistema pode ocasionar um retardamento da reação de gaseificação, pois este gás pode absorver-se nos sítios de reação da superfície livre de reação. A consequência é que ocasiona uma diminuição da atividade do gás CO₂ sobre a superfície do carbono, inibindo a reação de *Boudouard*. A sílica (SiO₂) atua retardando a redução carbotérmica dos óxidos de ferro. A presença do SiO₂ promove a formação de silicatos e altera a morfologia e a reatividade química dos óxidos de ferro^(6,7).

3.3.6 Aglomeração a frio.

É prática comum nas pelotas autorredutoras incrementar sua resistência mecânica através da aglomeração a frio. A sinterização dos óxidos de ferro acontece acima de ≈1273 K, situação que na pelota autorredutora não pode ser atingida, pois as reações de redução começam a partir de ≈ 1123 K, impedindo-a.

Existem diversos tipos de aglomerante, tais como: cal, cimento *Portland*, escória de alto forno, melação, etc. Entretanto, ainda há poucos estudos sobre as possíveis influências de cada um deles na redução dos óxidos de ferro; seja auto-redução carbotérmica, ou fusão-redução. A quantidade de aglomerante introduzida na mistura a ser pelletizada está diretamente ligada com a resistência à compressão a frio, necessária em um determinado processo em questão ^(15,22-25).

O emprego do cimento *Portland* como aglomerante tem sido vastamente estudado. As vantagens de utilizar cimento *Portland* tipo ARI (Alta Resistência Inicial) sobre o *Portland* convencional, está na redução do tempo de cura para obter-se um incremento na resistência à compressão a frio ^(5, 23, 24).

O tempo de cura a frio está diretamente ligado ao tipo e quantidade de material utilizado como aglomerante, e a resistência à compressão desejada. A vantagem da maioria dos aglomerantes pesquisados é que estes permitem que o material seja curado em contato com o ambiente. Quando se utiliza cal como aglomerante é observado que teores superiores a 5% em massa de cal ocasionam uma diminuição da resistência à compressão a frio das pelotas ⁽²²⁾.

O teor na ordem de 4% em massa de dextrina, um composto orgânico, na pelota autorredutora, permite um tempo de cura de 3-4 dias e resistência à compressão a frio de aproximadamente 30 kg/pelota ^(15, 23). No caso do cimento *Portland* tipo ARI a resistência à compressão a seco das pelotas é obtida após sete dias de cura em teores a partir de 6% em massa ⁽²⁴⁾.

A resistência à compressão a frio das pelotas autorredutoras aglomeradas com cimento *Portland* tipo ARI pode chegar a valores de até 50 kg/pelota a partir de 8% em massa. Estes valores de resistência variam dependendo da forma em que se encontra o óxido de ferro (minério ou resíduos), tipo e quantidade de redutor e aglomerante utilizados.

3.3.7 Utilização do cimento *Portland* tipo ARI como aglomerante.

Existem dois mecanismos que promovem o aumento da resistência mecânica das pelotas aglomeradas a frio com o cimento *Portland* tipo ARI ⁽²⁵⁾:

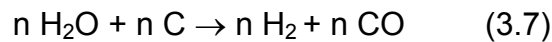
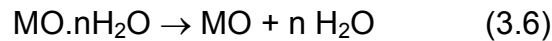
- 1) Devido à hidratação de silicatos;
- 2) Devido à formação de carbonatos.

A formação de carbonatos depende da concentração de CO₂ no ambiente. Em geral, a concentração de CO₂ é baixa na atmosfera, desta forma o processo de carbonatação do cimento leva anos, sendo que no caso das pelotas autorredutoras este mecanismo é praticamente desprezível.

Dois fenômenos relacionados com a água de hidratação podem influenciar a redução de pelotas autorredutoras contendo cimento como aglomerante. A primeira refere-se à perda de resistência a compressão das pelotas na faixa de temperatura entre 1123 a 1223 K. Esta queda da resistência está relacionada com a quebra da ligação das moléculas hidratadas (iniciada a T≈923 K) que foram formadas durante a cura a frio pela hidratação do cimento. A minimização desse efeito durante a redução carbotérmica é obtida evitando-se a permanência das pelotas próximo dessa faixa de temperatura por longos tempos ^(24, 26).

A segunda característica refere-se ao efeito direto nas reações de redução dos óxidos de ferro. Durante a redução de pelotas autorredutoras contendo cimento como aglomerante foi observado um aumento da velocidade global de reação em altas temperaturas, que poderia estar relacionada com a água de hidratação.

Esta água de hidratação reagiria com o carbono do redutor formando os gases redutores CO e H₂ (reações 3.6 e 3.7). Cabe lembrar que a reação de gasificação do carbono pela água é muito mais rápida que a reação de gasificação do carbono pelo CO₂. Assim, o óxido de ferro passaria a reagir com os dois gases redutores formados. A reação de gasificação do carbono pela água (equação 3.7) torna-se possível a pressão de uma atmosfera a partir de T_{eq} ≈ 938,42 K (665,27 °C) ⁽¹¹⁾.



Onde:

MO: óxido passível de hidratação;

n: Numero de moles

A reação 3.6 representa a quebra das ligações da molécula hidratada e a reação 3.7 representa a reação de formação dos gases redutores.

3.4. Processo de carburação do ferro.

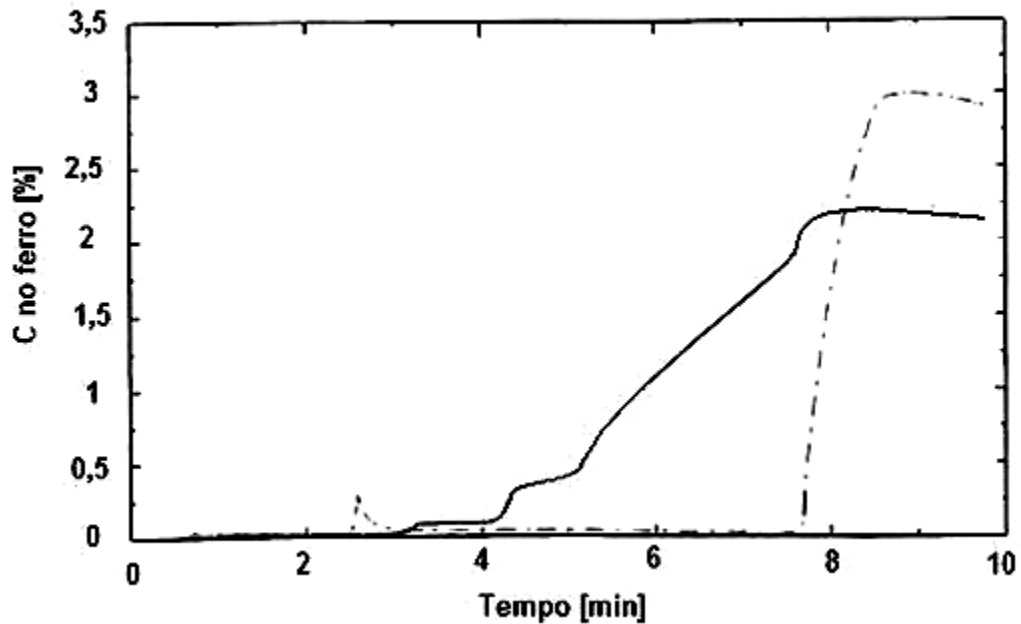
Entre as variáveis que afetam o processo de carburação do ferro, tem-se:

Temperatura: o processo de carburação é um processo difusivo (seja em um sistema gás-sólido, sólido-sólido ou sólido-líquido) e, portanto é ativado termicamente. Salvo restrições, o incremento de temperatura aumenta a velocidade de difusão. No caso particular da carburação do ferro via CO, do ponto de vista termodinâmico a tendência é a aumentar a estabilidade do CO com o aumento da temperatura, desta forma a reação $2\text{CO} \rightarrow [\text{C}] + \text{CO}_2$ é dificultada com o incremento da temperatura, ao ponto que a carburação via CO é desprezível acima de 1373 K, como é mostrado na figura 3.2.

Potencial químico do soluto: maior potencial químico do soluto causa uma maior velocidade de difusão. O potencial químico do soluto é dado pela atividade deste.

Após a redução, no período de aparente estagnação, a carburação do ferro toma lugar. A curva contínua na figura 3.6 mostra o conteúdo de carbono no ferro sólido perto da superfície, o qual cresce a certa velocidade via transferência de carbono.

Quando a concentração *solidus* é atingida, Fe-C líquido começa a precipitar. A fusão do ferro não é instantânea, requer tempo para atingir duas condições: a primeira é a temperatura, na qual o calor latente é provido através do transporte térmico; e a segunda é a concentração de carbono, a qual é provida através do transporte de massa ⁽¹⁾.



Fonte: referencia 1.

Figura 3.6. Modelação da carburação do ferro sólido, crescimento do conteúdo de carbono perto da superfície (curva contínua) e ao centro (curva descontínua).

Sasaki ⁽²⁷⁾ nas suas experiências encontrou que a velocidade de carburação decresce significativamente com o incremento do conteúdo de carbono na fase metálica, especialmente quando se desenvolve a fase líquida. A presença de H_2 melhora o processo de carburação, pois reage com o oxigênio adsorvido em uma relação 37.5 vezes superior ao CO, aumentando a disponibilidade do carbono para a carburação.

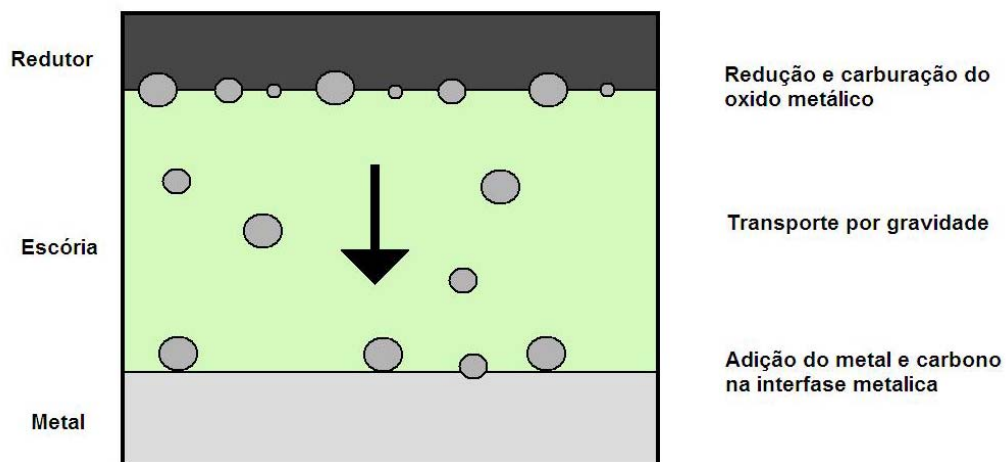
3.5 Inter-relação entre a escória e o processo de carburação.

A composição da escória vai depender da composição das cinzas do redutor, da ganga do minério, da composição dos aglomerantes e eventuais fluxantes. Shimizu⁽²⁸⁾ estudou a dissolução do Fe^{2+} na camada de escória da pelota autorredutora, reportando estar abaixo de 3% em massa. Este resultado dá uma idéia do grau de redução atingido pelo minério, e das vantagens da técnica na preservação do refratário.

Os possíveis mecanismos de transporte de carbono em escórias líquidas serão examinados a seguir.

3.5.1 Transporte de carbono por gravidade.

Em uma escória que contenha um óxido de ferro redutível pelo carbono, pode acontecer que este óxido seja reduzido e o metal carburado, acontecendo que a partícula carburada seja transportada pelo efeito da gravidade até a interfase escória-metal, sendo assimilado pela fase metálica⁽²⁹⁾ conforme figura 3.7.

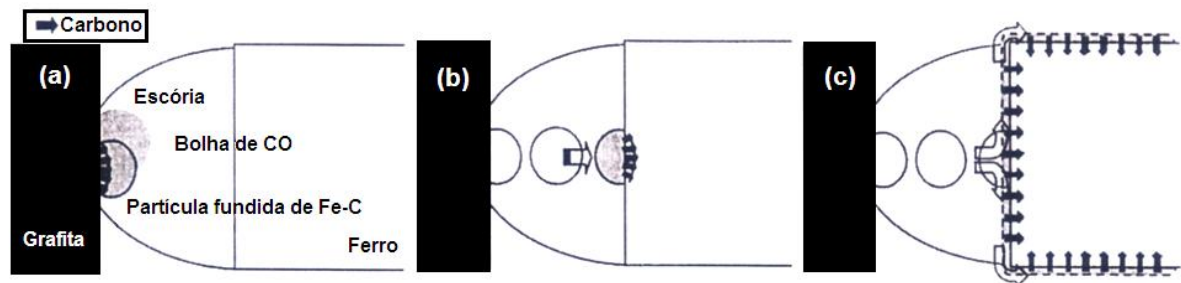


Fonte: Referência 30.

Figura 3.7. Transporte de ferro-carbono por gravidade.

3.5.2 Transporte de carbono por efeito *Marangoni*.

Quando o óxido de ferro contido na escória entra em contato com o carbono sólido, o mesmo é imediatamente reduzido e formam-se uma partícula de Fe e uma bolha de CO, como mostra a figura 3.8 (a). A partícula de Fe é simultaneamente carburada pelo carbono e se liquefaz na interface escória-carbono. A partícula líquida de Fe-C é transportada da interface escória-carbono para a interface escória-ferro devido ao fluxo de escória baseado na diferença de tensão superficial (efeito *Marangoni*) como é mostrado na figura 3.8 (b). A partícula líquida de Fe-C coalesce imediatamente na superfície do ferro e o carbono se difunde como indicado na figura 3.8 (c). O ferro reduzido se carburaria continuamente pela repetição desta seqüência. Entre as condições experimentais tem-se uma escória com entre 10 a 40% em massa de FeO e concentração de carbono na interface ferro-escória nas fases iniciais do processo esta na faixa de 0,3% em massa ⁽³¹⁾.



Fonte: Referencia 31.

Figura 3.8. Processo de carburização por efeito *Marangoni*.

3.5.3 Transporte de carbono por escórias carbetadas.

Em altas temperaturas, em condições altamente redutoras, como por exemplo, em fornos elétricos de redução ou em fornos de aciaria elétrica, pode-se formar carbetos de cálcio pela reação



O carbeto de cálcio, que funde aproximadamente a 2300°C, pode dissolver apreciáveis quantidades de óxidos diminuindo seu ponto de fusão. Por isso o CaC_2 e CaO formam uma mistura eutética com aproximadamente 50% em massa de CaO que funde a aproximadamente 1800°C ⁽³²⁾. Além disso *Shanahan e Cooke* ⁽³³⁾ reportaram que uma mistura eutética de CaC_2 e CaO com aproximadamente 10% em massa de Al_2O_3 funde a 1620°C. Os mesmos autores encontraram que entre 1400 e 1500°C uma escória com 50% CaO e 50% Al_2O_3 é capaz de dissolver só 0.6% em massa de CaC_2 , de onde se tem que a solubilidade do CaC_2 no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é baixa. O que normalmente é chamado de escória carbetada é provavelmente uma emulsão de escória de silicato e carbeto fundido, o último com consideráveis quantidades de óxidos dissolvidos. A escória, como um líquido iônico, tem a presença de carbono dissolvido na escória que pode ser na forma de carbeto-ânion (C_2^{-2} escória redutora) ou carbonato (CO_3^{-2} escória oxidante) de onde vem o conceito de capacidade de carbeto de escórias. Os carbetos dissolvidos nas escórias tem a capacidade de carburar os metais que estejam em contato com ela em altas temperaturas.

As reações de carbetação mais prováveis dependendo da composição da escória são mostradas com suas respectivas equações de energia livre de Gibbs e temperatura de equilíbrio (atividade unitária e pressão = 1 atm) na tabela 3.1.

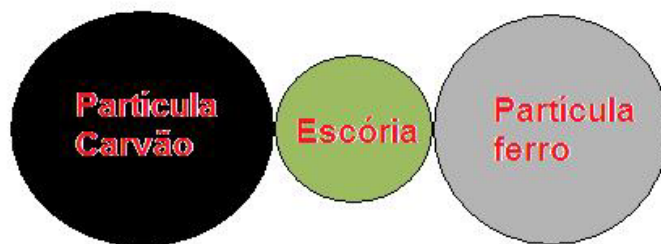
Tabela 3.1 Dados termodinâmicos sobre a formação de carbetos.

Reação química.	Energia livre de Gibbs.	Temperatura de equilíbrio.
$\text{CaO}+3\text{C}=\text{CaC}_2+\text{CO}$	109750-51,81T	2118,32K (1845,32°C)
$2\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{C}=\text{Al}_4\text{C}_3+6\text{CO}$	592250-269,68T	2196,12K (1923,12°C)
$\text{SiO}_2+3\text{C}=\text{SiC}+2\text{CO}$	152160-84,69T	1796,67K (1523,67°C)

Fonte: referencia 18.

3.5.4 Barreira física.

Em condições normais, o carbono possui baixa solubilidade na escória. Para poder ser transportado através da escória, precisa de um meio de transporte, o qual é fornecido por meio de um óxido redutível. Diversos estudos mostram, em forma indireta, que quando a escória carece de um óxido redutível, ou pior ainda, não atinge a temperatura *liquidus*, a tendência é impedir a carburação, agindo como barreira física como observado na figura 3.9 ⁽³⁰⁾.



Fonte: referencia 30.

Figura 3.9. Barreira física entre uma partícula de carvão e outra de ferro criada pela escória.

3.5.5 Barreira de silício.

Para explicar o fenômeno de por que as cinzas do coque atrapalham a carburação nos processos siderúrgicos, foram realizadas experiências e foi detectado que a sílica em condições adequadas é reduzida a silício, o qual difunde na fase metálica.

Este silício gera uma camada que, por ter afinidade negativa com o carbono, aumenta a atividade deste no ferro, dificultando a carburação ⁽³⁵⁾ como mostra a figura 3.10.



Fonte: referencia 30.

Figura 3.10. Barreira a carburação pelo silício dissolvido.

3.6 Fatores que influenciam a fusão das pelotas autorredutoras.

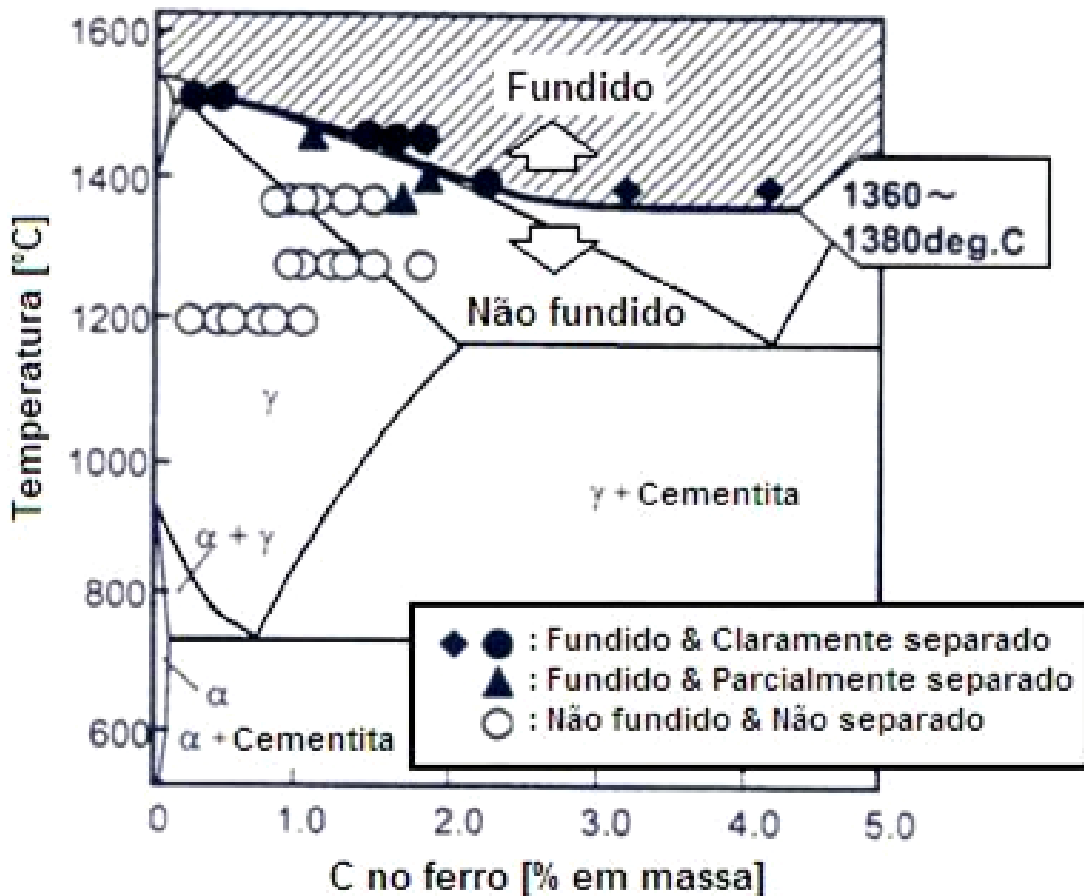
O processo de fusão do ferro obedece ao diagrama de equilíbrio Fe-C. A localização do estágio em uma determinada região dependerá basicamente da concentração de carbono no ferro e da temperatura. Apesar do sistema Fe-C teoricamente permitir a formação de ferro líquido aproximadamente a 1423 K, não é atingido na prática devido ao tempo e a baixa temperatura, o que ocasiona uma baixa transferência de massa para uma grande quantidade de soluto necessário para passar de sólido a líquido.

A carburação a 1423 K progride lentamente, sendo necessário para atingir a temperatura *liquidus* tempos maiores há 45 minutos, (um tempo longo demais e sem relevância prática). Para acontecer fusão do ferro a 1573 K, são necessários tempos maiores que 16 minutos. Diversos pesquisadores apontam como a temperatura mínima prática para se obter a fusão do ferro a temperatura de 1593 K, sempre com altos conteúdos de carbono ⁽¹⁾.

Segundo *T. Matsumara* ⁽³⁸⁾, na sua pesquisa, a temperatura *liquidus* da fase metálica tem lugar a 1643 K. Ele alega que a reação de fusão da pelota é o ponto no qual a escória de baixa temperatura *liquidus* contendo FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃, funde, e a

temperatura *liquidus* do ferro é reduzida pela carburação do ferro pelo carbono e pelo CO que permanecem após a redução do óxido de ferro (conhecido como o modelo do ciclo de carburação e regeneração do gás). Na sua pesquisa, o ferro tem uma concentração de carbono de 1,7% em massa, inferior a outros estudos ^(1,38).

Na figura 3.11 podem-se observar os resultados da pesquisa de Shimizu ⁽²⁸⁾, onde se sugere as composições e temperaturas sobre o diagrama Fe-C para atingir a fusão parcial ou total das pelotas de ferro.



Fonte: referencia 28.

Figura 3.11. Curva limite da fusão das pelotas autorredutoras e sua separação da escória no diagrama Fe-C.

3.7 Estudo do processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono em pelotas autorredutoras.

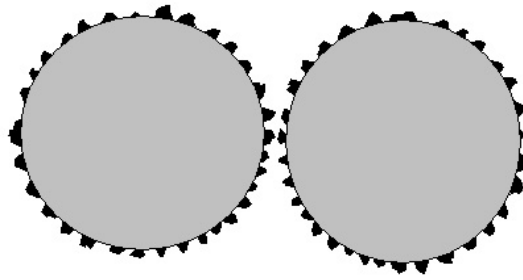
3.7.1 Causas da não coalescência dos líquidos.

Espera-se que duas gotas do mesmo líquido, quando entram em contato, imediatamente se unam para formar um único volume. Se duas gotas estão inicialmente separadas uma da outra, uma camada imiscível de gás circunda o líquido, levando um tempo para drenar o espaço intersticial entre as duas gotas. O resultado final é a coalescência.

Se duas gotas de diferentes líquidos estão rodeadas por um terceiro meio, elas se atraem ou repelem uma à outra dependendo dos valores relevantes da constante de *Hamaker*, que está relacionada às energias de coesão e adesão. Duas quantidades do mesmo material sempre se atrairão uma à outra, se nenhum meio as separa. Em particular, se duas gotas idênticas são colocadas muito perto no ar, elas experimentam uma atração mútua que eventualmente leva à coalescência ⁽¹⁶⁾.

Quando o líquido possui uma alta tensão superficial, ele fica muito susceptível à contaminação superficial, pelo fato das impurezas não poderem ultrapassar a barreira que a superfície lhes impõe, localizando-se externamente ⁽¹⁶⁾. Este é o caso, a modo de exemplo, de duas gotas de mercúrio (figura 3.12).

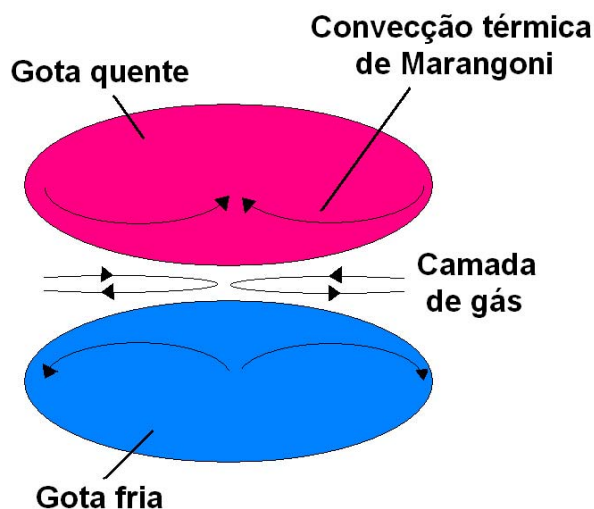
A convecção termo capilar implica o movimento de um fluido gerado pela variação da tensão superficial induzida por diferenças de temperatura. Para muitos líquidos, a tensão superficial decresce com o aumento da temperatura. Conseqüentemente, um gradiente de temperaturas na superfície pode gerar uma movimentação da superfície na direção oposta, que corresponde com a convecção influenciada pela diferença de viscosidade. O fenômeno é conhecido por convecção térmica de *Marangoni* ⁽³⁶⁾.



Fonte: referencia 16.

Figura 3.12. Representação esquemática de duas gotas com alta tensão superficial. As impurezas localizam-se na superfície, evitando a coalescência.

Na figura 3.13 observa-se um aumento na região de contato aparente entre duas gotas com uma separação hipotética entre as duas. A inferior, mais fria, induz uma região fria localizada no centro da superior mais quente, e vice-versa. Tem-se um gradiente de temperatura entre o centro da parte superior e inferior de ambas as gotas, o que gera um gradiente de tensões superficiais. O movimento resultante da superfície não só gera movimento dos fluidos das gotas, mas também gera o movimento do gás ambiental que rodeia as gotas. Gera-se uma camada de gás lubrificante entre as gotas mantendo-se sua separação. A carga que pode sustentar este filme é função da diferença de temperatura entre as gotas, o que afeta o vigor do movimento da superfície ⁽³⁶⁾.

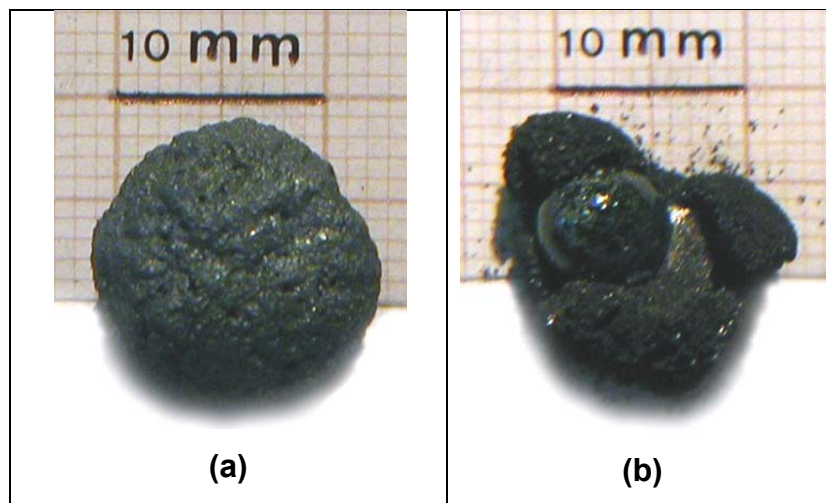


Fonte: referencia 36.

Figura 3.13. Separação de duas gotas pela convecção térmica de *Marangoni*.

3.7.2 Efeito da fase líquida da escória no processo de obtenção de nódulos de ferro-carbono.

A não obtenção da fase líquida da escória dificulta o processo de carburação e coalescimento das partículas de ferro-carbono limitando a obtenção de nódulos de ferro-carbono, já que a escória em estado sólido cria uma barreira física como explicado no capítulo 3.5.4 ⁽³⁰⁾. Na figura 3.14 (a) tem-se uma pelota autorredutora cuja escória possui alta temperatura *liquidus*, na qual nem a fase metálica nem a escória fundiram, e na figura 3.14 (b) tem-se a mesma pelota autorredutora só que com escória de baixa temperatura *liquidus*, onde se observa a fusão tanto da fase metálica como da escória, obtendo-se nódulos de ferro-carbono ⁽³⁴⁾.



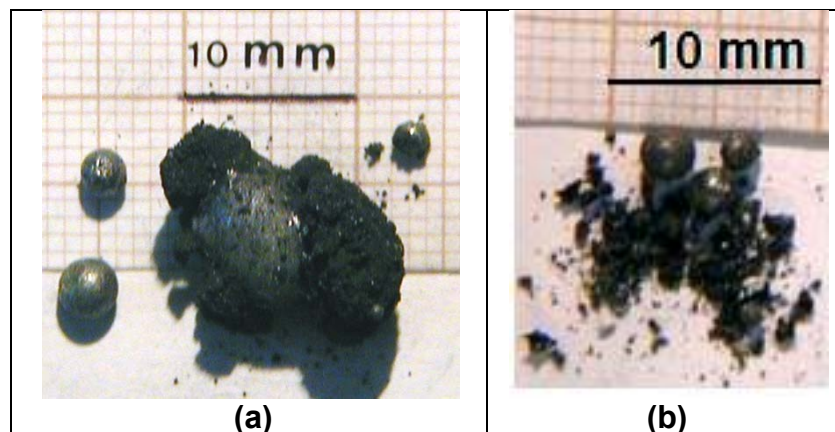
Fonte: referencia 34.

Figura 3.14. (a) Pelota de minério de ferro e grafita, 7% em massa seca de cimento Portland tipo ARI, escória de alta temperatura *liquidus*, ciclo em etapas, 10 minutos a 1573 K, e 10 minutos a 1673 K. (b) Pelota de minério de ferro e grafita, 7% em massa seca de escória reformulada, escória de baixa temperatura *liquidus*, ciclo em etapas, 10 minutos a 1573 K, e 10 minutos a 1673 K.

3.7.3 Efeito do incremento do redutor.

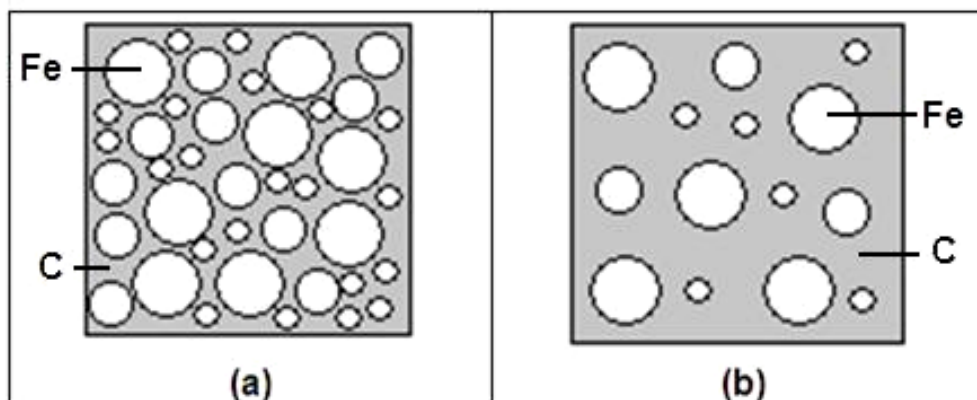
Poder-se-ia pensar intuitivamente, em que o aumento da quantidade de redutor além da necessária para fornecer a composição eutética da liga ferro-carbono, levaria à obtenção de nódulos de ferro maiores, pelo decréscimo da temperatura *liquidus* do ferro-carbono causado pelo incremento da carburação. Entretanto, isto não foi confirmado experimentalmente (figuras 3.15 (a) e (b)).

Na medida em que se aumenta a quantidade de redutor acima da concentração de carbono do ponto eutético, isto não aumenta a carburação do ferro líquido, pois nestas condições, o carbono não é o reagente limitante. O que limita neste ponto a carburação do ferro é a cinética de dissolução do carbono sólido no ferro líquido, que é controlada por transporte de massa. O excedente de redutor acima da composição eutética o que faz é aumentar a distância entre as partículas de ferro, como mostrado na representação esquemática da figura 3.16 (a) e (b) dificultando o coalescimento, obtendo-se maior quantidade de nódulos de ferro-carbono de menor diâmetro que quando se trabalha numa concentração perto da composição eutética (16).



Fonte: Referência 16.

Figura 3.15. Comparação dos resultados obtidos com pelotas autorredutoras projetadas para se ter (a) composição eutética (b) excesso de carbono.



Fonte:Referencia 16.

Figura 3.16. Representação esquemática dos nódulos de ferro-carbono separados pelo redutor em pelotas autorredutoras projetadas para se ter (a) composição eutética (b) excesso de carbono.

3.8 Morfologia da fase de ferro em pelotas autorredutoras.

Diversos pesquisadores ^(2, 4, 37,38) têm estudado as morfologias obtidas no processo de redução e fusão, reportando os seguintes resultados:

Existem três tipos clássicos de morfologia de ferro que ocorrem durante o processo, dependendo da temperatura de teste. *Whisker*, *whisker* cônicos e nódulos de ferro-carbono.

No intervalo de 1223 a 1323 K os *whisker* nucleiam e crescem a partir do substrato de FeO. Neste caso a redução acontece perto do equilíbrio FeO-Fe, a energia de ativação para a nucleação do ferro aumenta; conseqüentemente acontece um decréscimo na velocidade de nucleação. Por isso só acontece nucleação de *whisker* de ferro em alguns defeitos da superfície de FeO ⁽³⁸⁾. A 1273 K os *whisker* são as morfologias principais na fase de ferro, geradas tanto na camada externa (agrupados e sinterizados) e no centro das pelotas.

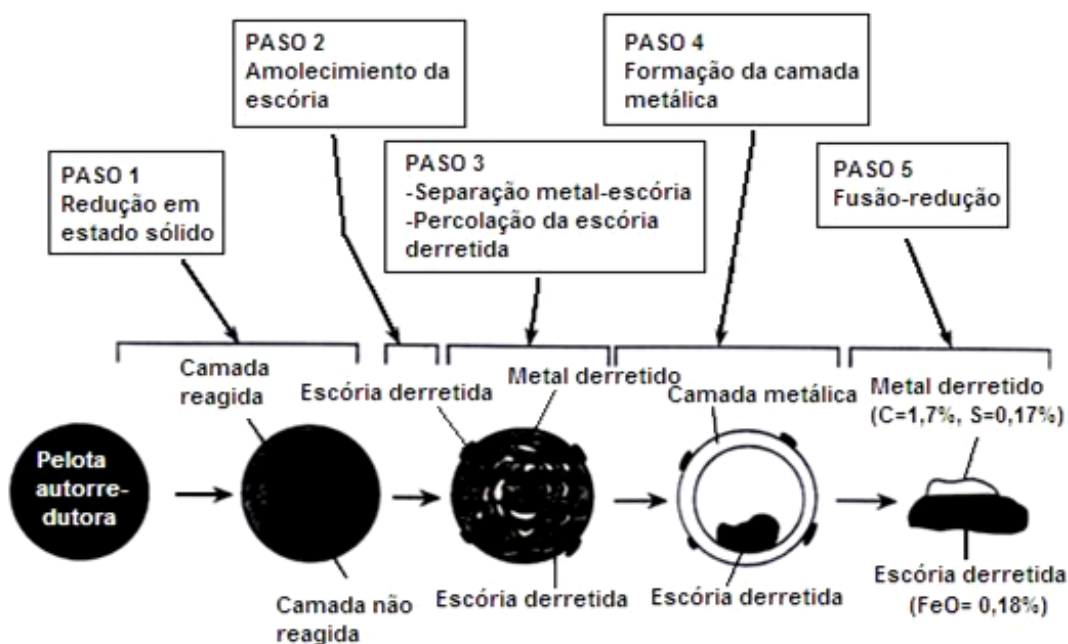
A 1473 K, em um tempo de 45 minutos, é possível identificar uma casca metálica de ferro na pelota e a existência de glóbulos metálicos no núcleo da pelota. A metalografia dos glóbulos de ferro evidencia a presença de lamelas de grafita e

estrutura dendrítica, ambas as microestruturas relacionadas a uma fusão prévia da fase metálica. Na mesma temperatura, para 5 minutos de reação, a morfologia predominante são os filamentos cônicos, próximo da periferia, e a formação de muitos glóbulos pequenos no centro da pelota.

Para 1573 K e 1623 K as microestruturas mostram as mesmas características obtidas a 1473 K, a exceção da concha externa metálica, altamente sinterizada, devido às altas temperaturas. Nestas condições, uma forte contração das pelotas foi observada, particularmente em longos períodos de redução, levando a camadas agrupadas e sinterizadas. Como consequência, um grande vazio é formado no centro da pelota.

Na periferia das pelotas, para 45 minutos de reação, atinge-se a seguinte concentração de carbono de acordo com a temperatura de teste: 1473 K (0,7% C), 1573 K (0,8%) e 1623 K (0,6%C). Como condições para estas experiências se tiveram: composição da pelota: 70,5 % em massa de minério de ferro (hematita); 20,7 % em massa de coque; 7,3 % em massa de fluxante e 1,5 % em massa de aglomerante, em atmosfera de N₂ no intervalo de temperaturas entre 1273 K a 1623 K⁽³⁷⁾.

Matsumura⁽³⁸⁾ propõe na figura 3.17 as etapas necessárias para a formação de um nódulo de ferro. É interessante ressaltar que neste modelo, existe a formação de casca prévia ao nódulo, apesar da elevada temperatura empregada (1773 K); na obtenção do nódulo, o metal líquido, com uma porcentagem de carbono de 1,7 % em massa, flutua acima da escória, formando um corpo único. A escória na sua composição tem 0,18 % em massa de FeO. A elevada temperatura de trabalho, a formação de casca metálica antes da formação do nódulo metálico, a concentração de carbono inferior aos 2 % em massa, a presença de FeO na escória, e esta ter formado uma fase líquida, faz com que se suspeite que a concentração de carbono na pelota fosse insuficiente para o bom desempenho da mesma. Como condições de trabalho se têm: pelotas autorredutoras com 80,3 % em massa de minério de ferro (magnetita), 18,5 % em massa de coque, e 1,2 % em massa de bentonita; as pelotas eram de 17 mm de diâmetro, em atmosfera de N₂, em um fluxo de 2,0 Nlmin⁻¹, a 1773 K.



Fonte: referencia 38.

Figura 3.17. Imagem esquemática do processo de produção de nódulos de ferro-carbono, a partir de pelotas autorredutoras com 80,3 % em massa de minério de ferro (magnetita) 18,5 % em massa de coque, e 1,2 % em massa de bentonita; de 17 mm de diâmetro, em atmosfera de N_2 a $2,0 \text{ Nlmin}^{-1}$, a 1773 K.

3.9 Procedimentos tradicionais de redução de minério de ferro.

Os processos de redução de minério de ferro podem ser classificados em dois grandes grupos, dependendo da fonte do redutor: baseados em gás natural ou processos baseados em carvão. Os processos baseados em carvão são os mais empregados, sendo que atualmente o alto forno possui um elevado grau de desenvolvimento. Os processos baseados em gás natural representam 7% da produção mundial anual de ferro, distribuídos em 67% na forma de tecnologia Midrex, 22% na forma de tecnologia HYL e 11% outras tecnologias. O fato de basearem-se em gás natural implica que a planta deve estar localizada em um lugar com acesso a gás natural barato; isto faz com que alguns projetos não sejam viáveis. Em função disto, muitas companhias siderúrgicas estão desenvolvendo novos processos à base de carvão.

3.9.1 Problemas atuais da indústria siderúrgica.

O processo clássico de redução de minérios de ferro em alto forno emprega como combustível o produto da coqueificação ou pirólise de carvão fóssil a alta temperatura, conhecido como coque metalúrgico.

O coque é o produto da decomposição térmica, em condições não oxidantes, de carvões do tipo betuminoso ou similares. Estes carvões, com 18 a 30% de matéria volátil na substância carbonosa pura, amolecem e tornam-se plásticos em certo intervalo de temperatura, durante a pirólise, e ressolidificam na forma de um resíduo aglomerado, poroso, de resistência mecânica elevada, o coque. Para a obtenção de coque metalúrgico (coque possuidor das características exigidas pelo alto forno) são necessários carvões especiais, de comportamento plástico, teor de matéria volátil, teor de cinzas e de enxofre apropriados. Estes carvões, os chamados coqueificantes, são ainda, relativamente abundantes em países como Estados Unidos, Rússia, Alemanha, etc., mas tendem a tornar-se mais escassos, à medida que vão sendo consumidos e que a demanda continua a crescer ⁽³⁹⁾.

Entre os problemas atuais que terá que enfrentar a indústria siderúrgica nos próximos anos, está o desabastecimento de carvões coqueificáveis, o encarecimento dos combustíveis em geral, e a implantação de normas ambientais mais rigorosas.

Existem dois enfoques básicos para a solução destes problemas. O primeiro é tentar utilizar, por diversas técnicas, carvões não coqueificáveis ou outros materiais carbonáceos na mistura a coqueificar, para sua posterior utilização no alto forno. Outra linha busca utilizar um processo alternativo ao alto forno.

No caso particular do Brasil, o minério de ferro é reduzido basicamente com coque de carvão mineral, nos grandes produtores, e carvão vegetal nos médios e pequenos produtores.

No caso do gás natural, neste momento a infra-estrutura nacional não atende as necessidades internas, o que gera uma grande dependência na importação; a crise energética que apresentam nossos países vizinhos, somadas a instabilidade política da região, fazem com que projetos vinculados ao gás natural tenham associado um percentual de risco muito grande, fator que crescerá com o aumento da demanda.

O carvão mineral coqueificável é importado, necessita de uma infra-estrutura para ser transportado, estocado, coqueificado, etc., o que faz com que só grandes produtores possam se beneficiar do mesmo.

O carvão vegetal é uma grande alternativa ao gás natural e ao carvão mineral, com grandes benefícios ambientais, como a captação de carbono, e sociais, como a geração de renda em zonas rurais. Atualmente uma boa parcela da produção com carvão vegetal é predatória.

Existe certo número de países que não dispõem de apreciáveis depósitos de carvões coqueificáveis, mas tem quantidades suficientes de outros redutores. Um exemplo típico é o caso da América do Sul, onde se tem grandes depósitos de petróleo, gás natural e carvão. Os depósitos de carvão são constituídos, principalmente, de carvões não coqueificáveis ou coqueificáveis apenas parcialmente ⁽⁴⁰⁾.

Este panorama faz com que se estudem processos de redução alternativos especialmente aqueles que não dependam exclusivamente de carvão mineral coqueificável ou de gás natural. Uma breve introdução nos diferentes métodos propostos realiza-se a seguir.

3.9.2 Métodos para a produção de ferro e aço.

Entre as rotas tradicionais de fabricação de aço tem-se:

Alto forno e Convertedores a Oxigênio (BOF): Utiliza-se o alto forno para reduzir a carga metálica (minério de ferro, sinter e pelota). O combustível e redutor pode ser

o carvão vegetal ou o coque. O produto, ferro-gusa líquido, é transportado para o conversor a oxigênio (LD, por exemplo) onde é soprado oxigênio e é obtido o aço líquido, que passa normalmente por uma metalurgia secundária para ajustes finais de composição química e temperatura.

Fornos Elétricos a Arco: Nessa segunda alternativa, a matéria-prima principal é a sucata de aço e os pré-reduzidos, que são fundidos no Forno Elétrico a Arco (EAF). Tem-se utilizado também, como carga do EAF, o ferro-gusa sólido ou mesmo líquido (produzidos no alto-forno). Essa alternativa tem como base a reciclagem do material (sucata de aço) e está bastante difundida nos países desenvolvidos ⁽⁴¹⁾.

O alto-forno não é o único processo de redução, apesar de ser o principal e o mais utilizado. Existem processos de Redução Direta cujo produto é o ferro esponja sólido (DRI) e outros processos de redução e refino, cujo produto também é o ferro-gusa líquido (Corex, por exemplo).

3.10 Métodos alternativos.

Como anteriormente comentado, o novo panorama da indústria siderúrgica faz com que se busquem novas rotas para a obtenção de ferro e aço.

Os principais objetivos destes novos desenvolvimentos são:

- Ambientalmente amigável.
- Incremento da produção.
- Baixo custo de investimento.
- Flexibilidade na matéria prima de entrada.
- Flexibilidade de produção.
- Redução do consumo de energia.
- Usar de uma forma mais eficiente todos os recursos disponíveis.

Entre os novos processos alternativos, destacam-se aqueles que utilizam misturas ou aglomerados autorredutores ⁽²⁸⁾. Na medida em que o redutor está na

composição do aglomerado, o reator é mais compacto, não requerendo o uso de combustíveis especiais, como o custoso coque metalúrgico⁽³⁷⁾.

Neste contexto, as características físico-químicas dos aglomerados autorredutores tem sido o alvo de várias pesquisas, para contribuir com os desenvolvimentos mencionados.

Muitos dos processos emergentes são considerados por seus promotores viáveis industrialmente. Alguns exemplos destes processos são Tecnored, Fastmet, Inmetco, Dryiron, Redsmelt, ITmk3, etc.

O processo Tecnored, desenvolvido no Brasil, emprega pelotas autorredutoras em forno com alimentação lateral do combustível e alimentação da carga autorredutora em cuba central. Energia é fornecida pela queima do combustível por sopro de ar quente por ventaneiras. O aglomerado redutor é aquecido pelos gases em contracorrente na cuba, o que promove as reações de redução, e quando atinge o final da cuba o material sofre fusão. O produto é ferro-gusa líquido.

O sucesso do RHF (Rotary Hearth Furnace) para a reciclagem de rejeitos de óxidos se deve ao fato de que a produção de finos não é tão severa como no alto forno. A tecnologia de RHF em América é basicamente a versão Inmetco. No Inmetco, os óxidos de rejeitos gerados na indústria do aço inoxidável são reduzidos em um RHF e fundidos em um forno de arco submerso para produzir produtos metálicos. Um dos problemas que apresenta o sistema RHF está na carga e descarga das pelotas, que apresentam certos problemas técnicos⁽⁴²⁾.

No processo Fastmet pelotas compostas de minério de ferro e carvão são reduzidas em um forno de soleira rotativa. Este processo oferece vantagens sobre os processos convencionais de redução direta. Sua velocidade de redução é muito rápida e o consumo de combustível é menor. Além disto, não está severamente restringida na sua localização. As pelotas reduzidas sem chegar a fundir contêm certa quantidade de ganga mineral, o que significa que uma quantidade adicional de energia é requerida para o processo de fusão em um forno elétrico.

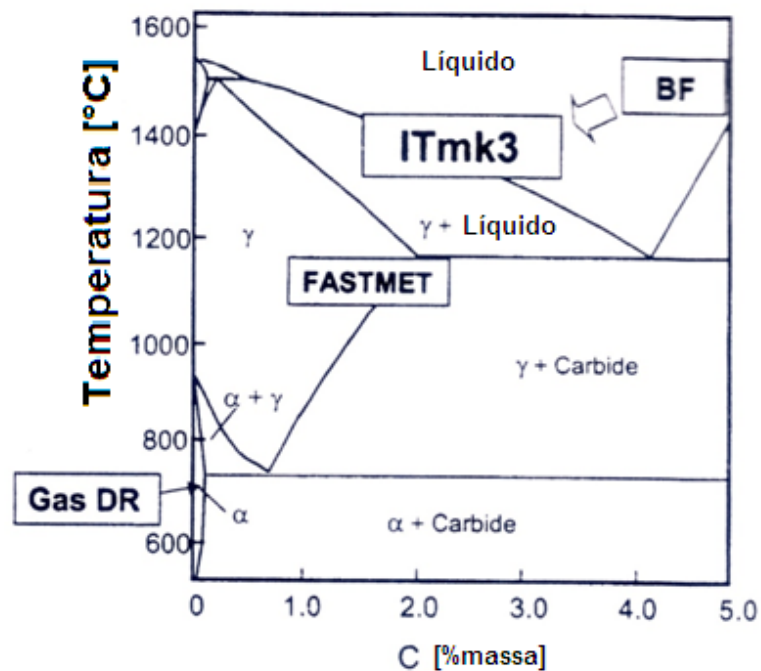
O processo ITmk3, desenvolvido pela Kobe Steel, é uma nova tecnologia para produzir ferro reduzido a partir de pelotas autorredutoras. Neste processo, o carvão e o minério de ferro contido nas pelotas são aquecidos, acontecendo as reações de redução e geração de gás simultaneamente. Temperaturas acima de 1623 K permitem a formação de ferro líquido e escória. Sob condições adequadas de processamento, o metal e a escória separam-se facilmente ⁽¹⁾.

O produto, nódulos de ferro, é obtido em poucos minutos sem resíduos com um conteúdo de carbono entre 3-5%. O conteúdo de FeO na escória é baixo. Como o material não é pirofórico o transporte e a estocagens são facilitadas. O produto do processo ITmk3 pode ser usado na alimentação do forno elétrico a arco (EAF) para substituir a sucata ou em conversor a oxigênio básico (BOF).

Os processos como o Fastmet, Comet e Inmetco, trabalham abaixo de 1573 K. O processo ITmk3 é diferente porque ele opera a temperaturas que permitem a fusão. O ponto principal do ITmk3 são as transformações que acontecem quando as pelotas são processadas a temperaturas superiores a 1623 K, onde o ferro e a ganga começam a fundir. Entre outras coisas, foi encontrado que a fusão da fase metálica é controlada pela carburação do ferro metálico.

No processo ITmk3 torna-se possível produzir nódulos de ferro-carbono sem escória, isto reduz o consumo de energia no forno elétrico, o que reduz os custos de produção de aço ⁽²⁾.

Na figura 3.18 podem-se observar as distintas regiões do diagrama Fe-C onde alguns processos de redução trabalham ⁽²⁸⁾.



Fonte :referencia 28.

Figura 3.18. Área de operação dos processos de redução.

A seguir são mostrados alguns dados sobre os processos alternativos que utilizam pelotas autorredutoras.

3.10.1 TECNORED

Empresa: Tecnoired (Brasil).

Estágio de desenvolvimento: planta industrial em construção.

Produto: gusa líquido.

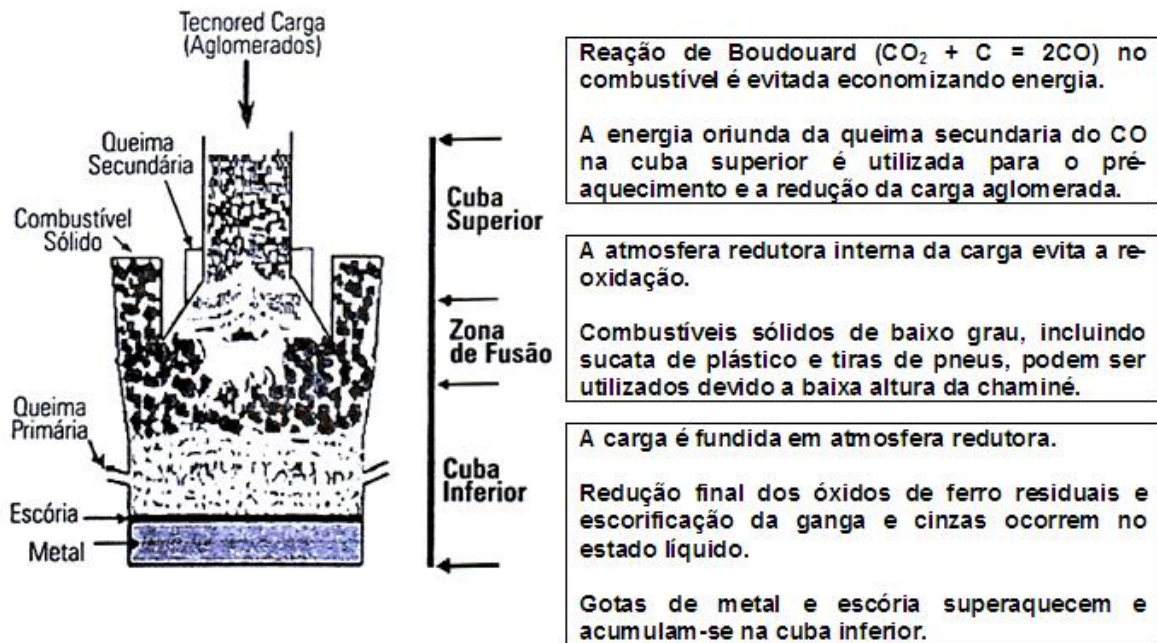
Redutor: finos de carvão e coque.

Carga metálica: finos de minério de ferro.

Fundamentos: a matéria-prima é produzida através da pelotização ou briquetagem de finos de minério de ferro com finos de carvão, formando uma pelota ou briquete autorredutor. As pelotas ou briquetes são carregados no reator em contracorrente com um gás aquecido, produzido na parte inferior do forno pela queima do

combustível sólido (carregado diretamente na parte inferior do reator) com ar pré-aquecido. A figura 3.19 mostra, esquematicamente, esse processo ⁽⁴³⁾.

Pontos positivos: uso de finos de minério de ferro.



Fonte: Referência 43.

Figura 3.19. Processo TECNORED.

3.10.2 FASTMET

Empresa: Midrex Direct Reduction Corporation.

Estágio de desenvolvimento: plantas industriais em operação.

Produto: DRI (ferro esponja sólido).

Redutor: carvão, coque, carvão vegetal (70-80% < 0,074 mm).

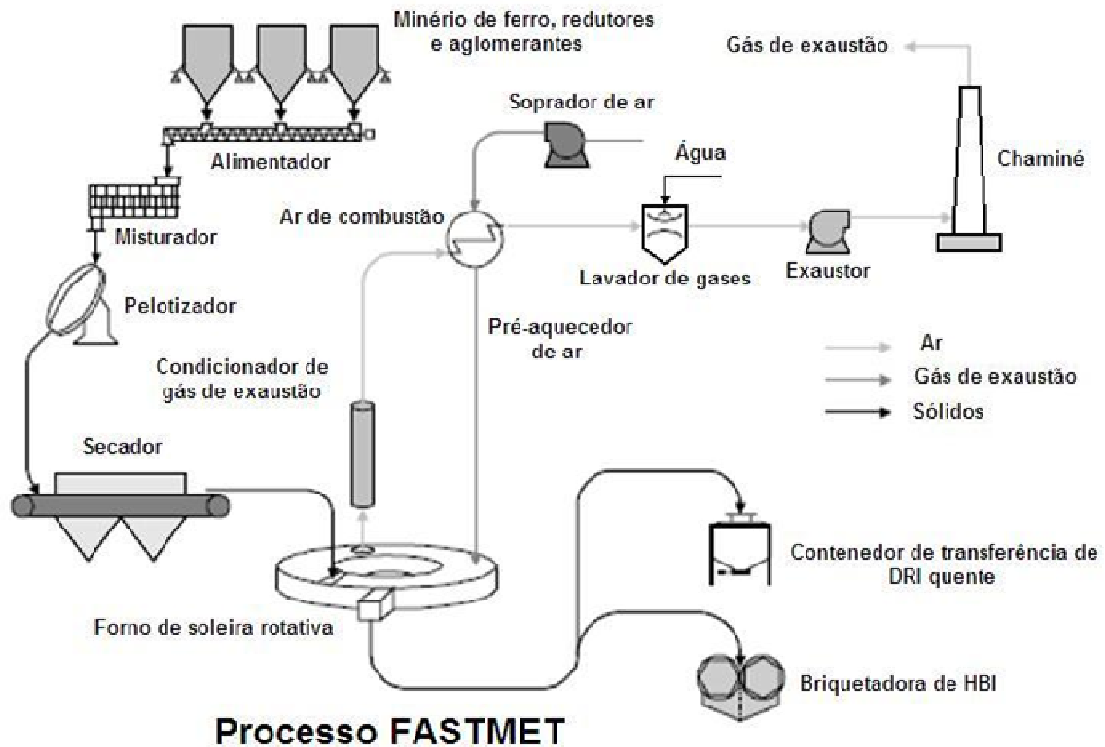
Carga metálica: finos de minério de ferro.

Fundamentos: pelletização de uma mistura de finos de minério de ferro, carvão pulverizado e aglomerantes, gerando pelotas com 12,7 mm de diâmetro. Secagem das pelotas verdes a 120°C até atingir 1% de umidade. Redução das pelotas em forno de soleira rotativa a temperaturas de 1250-1350°C, por um período que pode

variar de 8 a 20 min., conforme o tipo de minério de ferro utilizado e o número de camadas de pelotas ⁽⁴¹⁾. O produto da redução, DRI, é descarregado continuamente e apresenta um grau de metalização de 90 a 95%, figura 3.20.

Pontos positivos: uso de finos de combustíveis sólidos e finos de minério de ferro.

Pontos negativos: baixa produtividade.



Fonte: referencia 44.

Figura 3.20. Processo FASTMET.

3.10.3 ITmk3

O processo ITmk3 (Iron Technology Mark 3) é baseado em um forno de soleira rotativa similar ao forno FASTMET que reduz pelotas verdes secas feitas com minério de ferro, finos de redutor e aglomerantes para produzir nódulos de ferro-carbono e escória. O processo opera em alta temperatura e pressão atmosférica, figura 3.21.

Descrição do processo:

O óxido de ferro é alimentado ao forno ITmk3 na forma de Pelotas autorredutoras feitas com finos de minério de ferro, redutores e aglomerantes. Os aglomerantes são para dar as pelotas suficiente resistência mecânica para suportar o manuseio e os golpes no processamento. As pelotas são secadas e peneiradas para obter pelotas verdes de diâmetro entre 17 to 19 mm. O material por debaixo e acima desta medida são re-circulados para alimentar o disco pelotizador.

As pelotas logo são distribuídas dentro do forno de soleira rotativa. Na medida em que viajam através do forno, as pelotas são aquecidas acima de 1350 °C. No processo de aquecimento, o material é secado, o carvão é desvolatilizado e os óxidos de ferro reduzidos. O contato íntimo entre o óxido de ferro e o carbono a altas temperaturas resulta em uma alta velocidade de reação. Com o aquecimento dos componentes da ganga e das cinzas acontece o amolecimento e coalescimento das gotas de escória. O produto é peneirado, separado magneticamente, sendo que os nódulos de ferro-carbono maiores são o produto final, os nódulos de ferro-carbono menores são recarregados no processo e a escória encaminhada para outros processos industriais. ⁽⁴⁴⁾.

Vantagens do processo.

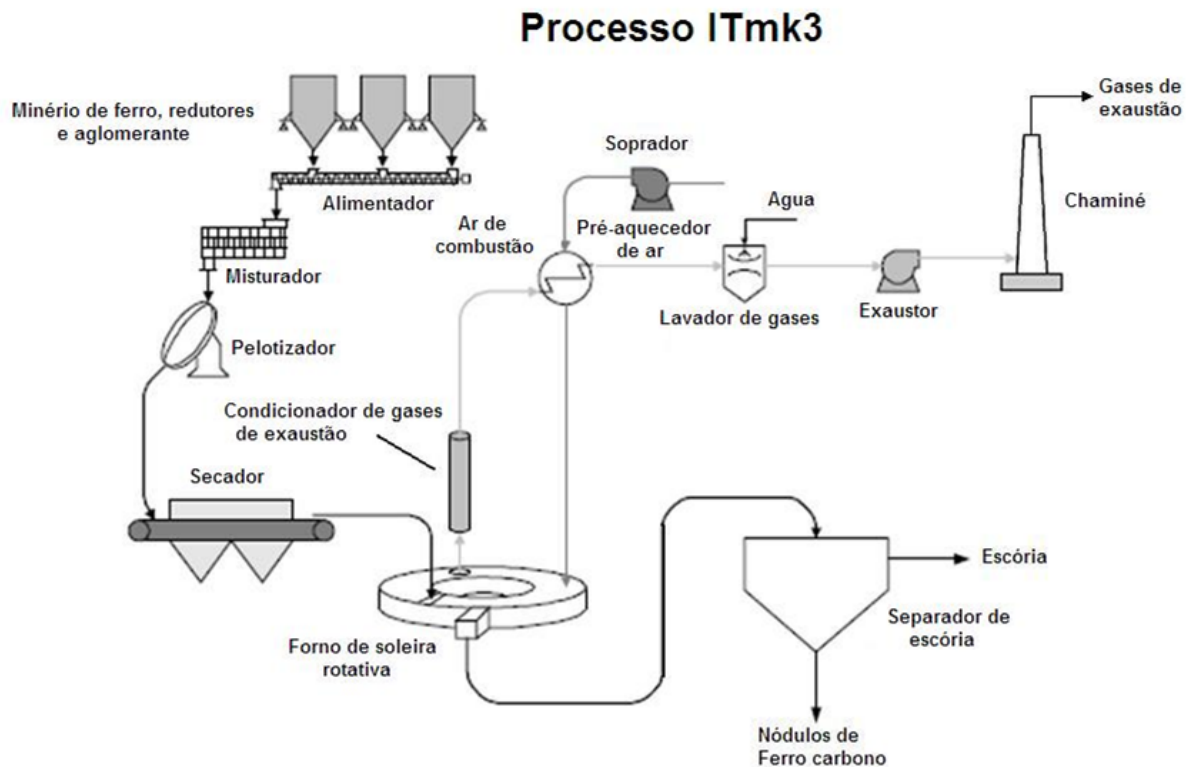
Utiliza finos de minério de ferro como matéria prima.

Variedade de redutores sólidos.

Menor tempo de redução

Separação completa do metal quente da escória.

O produto, nódulos de ferro-carbono, é muito adequado para fusão em forno elétrico.



Fonte: referencia 44.

Figura 3.21. Processo ITmk3.

3.10.4 PRIMUS

Empresa: Paul Wurth S.A.

Estágio de desenvolvimento: em ProfilArbed Belval, Luxemburgo, foi instalado um forno com capacidade de 2t/h que tem operado com sucesso.

Produto: DRI (ferro esponja sólido).

Redutor: finos de carvão.

Carga metálica: finos de minério de ferro.

Fundamentos: é um forno vertical com vários compartimentos rotativos, presos por uma coluna axial. No topo ou no primeiro compartimento, são carregados os finos de carga metálica, que irão sendo aquecidos através da injeção de finos de carvão e ar. Essas injeções acontecem em todos os compartimentos ⁽⁴⁵⁾. O material vai descendo

de um compartimento para o outro logo abaixo e a redução vai ocorrendo pelos gases CO e H₂.

Pontos positivos: uso de finos de carvão e de finos de minério de ferro, baixo custo de investimentos.

Pontos negativos: ainda não testado em escala industrial.

3. 11 Fornos rotativos.

Fornos rotativos têm sido usados ao longo dos anos para realizar um grande número de operações nas indústrias químicas, cerâmicas, cimenteiras, metalúrgicas e de materiais, como secagem, calcinação, ustulação, sinterização, redução, volatilização, etc. Caracterizam-se pela capacidade de tratar materiais com diferentes tamanhos de partícula, cujo tamanho e propriedades variam significativamente durante o tratamento, e podem utilizar diferentes tipos de combustíveis evidenciaram que fornos rotativos apresentam seu máximo rendimento em termos térmicos quando são empregados para realizar operações que envolvem processos endotérmicos, como calcinação e redução carbotérmica ⁽⁴⁶⁾. A seguir são descritos dois processos consolidados que utilizam fornos rotativos.

3.11.1 Processo *Waelz*.

O tempo tem demonstrado que, por meio do processo *Waelz*, zinco, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio, bismuto e estanho podem ser volatilizados satisfatoriamente. Desta forma minérios de ouro de difícil processamento podem ser tratados para permitir a recuperação do metal precioso. Minério de ferro contendo zinco está sendo tratado para remover o zinco e recuperar o ferro ⁽⁴⁷⁾.

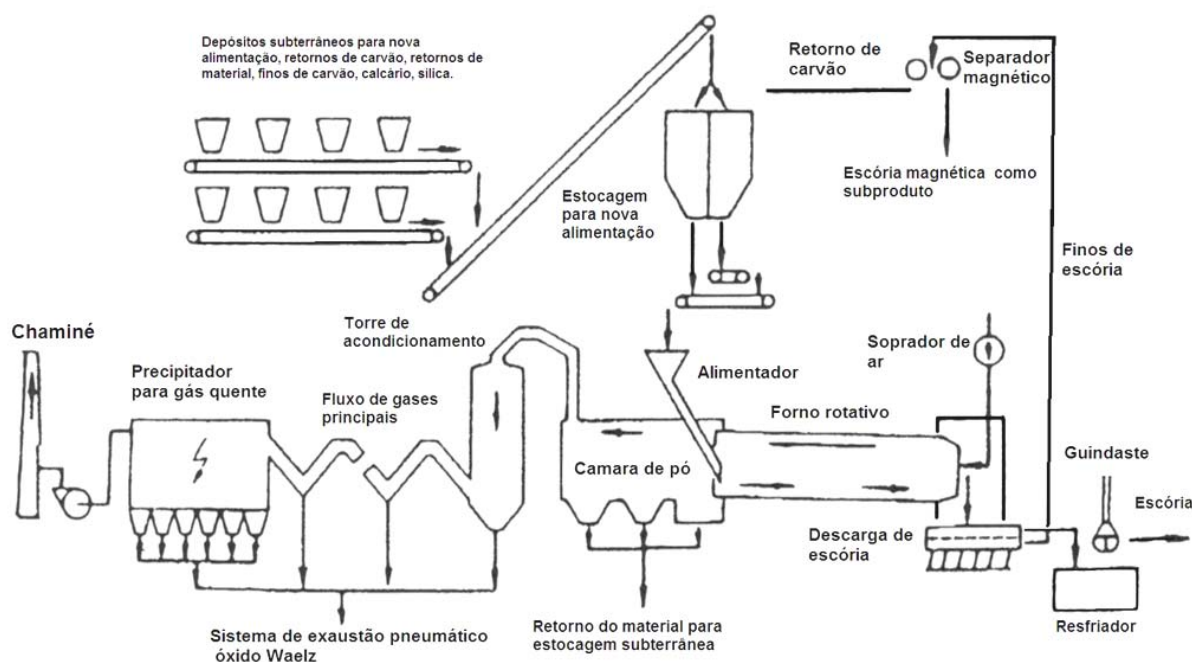
Na Alemanha, está se recuperado o tálio em quantidades comerciais a partir dos fumos de óxido de zinco; índio, gálio e germânio também estão concentrados em um grau tal que justifica a recuperação, ainda que estes metais sejam raros, só

reconhecíveis no minério por meio do espectroscópio. As características físicas, químicas e mineralógicas da matéria-prima afetam muito pouco a aplicabilidade do processo.

A aplicação mais difundida do processo *Waelz* é a de recuperar zinco dos pós de aciaria. O nome *Waelz* é derivado do termo alemão *Waelzen*, significando um “movimento de rodagem”, que descreve muito acertadamente o movimento da carga através do forno rodando lentamente. A recuperação de zinco e chumbo por volatilização em um forno rotativo tem a sua origem em um processo patenteado em 1910 por *Edward Dedolph*, da *British Columbia* ⁽⁴⁷⁾.

O processo *Waelz* figura 3.22, é um processo no qual minério de baixo teor, escórias ou resíduos de retortas podem ser tratados para a recuperação de zinco individualmente, ou para a recuperação de zinco, estanho, chumbo e outros. Ele emprega um forno rotativo, onde os pellets dos óxidos, carvão e aditivos como calcário são alimentados e aquecidos a uma temperatura entre 1473-1573 K (1200-1300 °C), reduzindo, vaporizando e re-oxidando o zinco, convertendo-se em fumos do óxido.

O processo é capaz de tratar um variado tipo de materiais, por exemplo, minérios de óxidos e sulfetos de zinco, calamina (minério de carbonato de zinco) detritos, rejeitos, limos, concentrados, restos de bronze e latão, resíduos de lixiviação de zinco, resíduos de fundição de zinco, escórias de chumbo. O método também é empregado para a recuperação de resíduos como os que contêm poeira de forno elétrico, sucata galvanizada, entre outras, sendo que nestes casos o ferro é um subproduto. A escória final pode ser empregada como agregado para concreto.



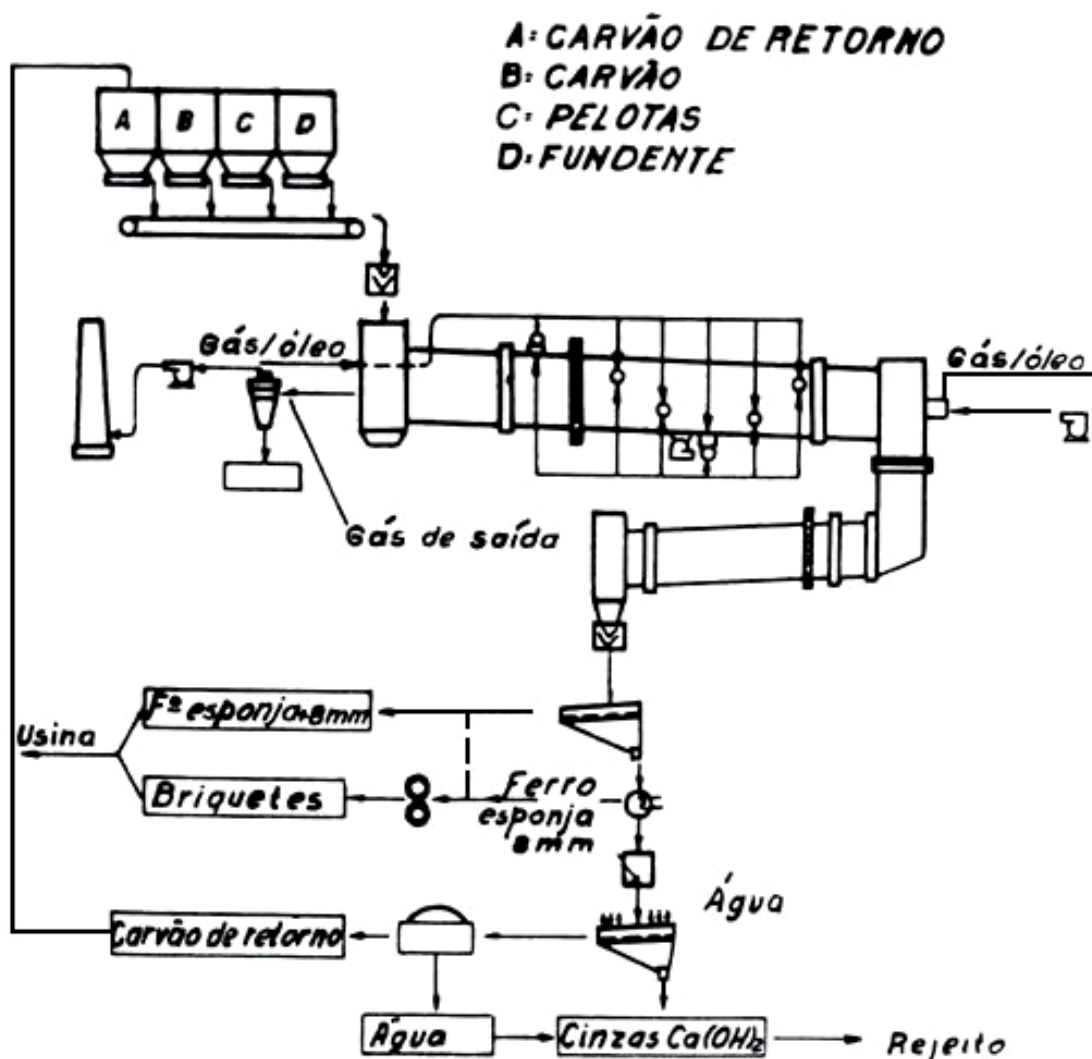
Fonte: referencia 47.

Figura 3.22. Processo WAELZ.

3.11.2 Processo SL/RN.

O processo SL/RN é o resultado do trabalho desenvolvido por dois grupos de companhias. O grupo SL — *The Steel Company of Canada, Limited*, de *Hamilton, Ontario*, e a *Lurgi Gesellschaft für Chemie und Hüttenwesen*, de *Frankfurt, Alemanha* — desenvolveram um processo baseado, essencialmente, na redução de concentrados de minério de ferro de alto teor. O grupo RN — *Republic Steel Corporation*, de *Cleveland, Ohio* e a *National Lead Company*, de *New York*, desenvolveram um processo baseado, essencialmente, na elevação, por redução, do teor metálico dos minérios de ferro. Em 1964 a associação das duas técnicas deu origem a um processo adequado e de grande aplicação, o SL/RN.⁽⁴⁰⁾ O fluxograma pode ser observado na figura 3.23.

Minério graúdo ou pelotas convencionais são carregadas juntamente com carvão e o agente dessulfurante (calcário ou dolomita) no forno rotativo (*kiln*) e reduzidos a temperatura de 1273 a 1423 K (1000-1150°C). Uma relação dos materiais consumidos no processo pode ser observada na tabela 3.2⁽⁴⁸⁾.



Fonte: referencia 40.

Figura 3.23. Fluxograma de uma usina de redução direta pelo processo SL/RN.

A distribuição de temperaturas desejada ao longo do forno é obtida por meio de um maçarico central, localizado na extremidade de descarga, e pelas entradas laterais de ar dispostas em todo seu comprimento. O material descarregado do forno, completada a redução, atravessa uma cortina estanque a gases e penetra numa caixa de resfriamento, onde é resfriado abaixo de 373 K (100°C), para se evitar a re-oxidação do ferro esponja ⁽⁴⁰⁾.

A granulometria da carga é ajustada de forma a que a maior parte do ferro esponja obtido possa ser separada do restante dos produtos de descarga do forno, por uma operação de peneiramento. A separação do ferro esponja de granulometria fina do

restante dos produtos não-metálicos, é feita por meio de um sistema de separação magnética de baixa intensidade; o carvão não utilizado é separado da mistura de cinza e cal com auxílio de um jato de ar.

Tabela 3.2. Materiais consumidos no processo SL/RN por t de esponja.

	kg/t de esponja
Concentrado de magnetita	1.350
Bentonita	9,5
Antracito	317
Dolomita	40,5
Gás natural (m ³)	144

Fonte: referencia 48.

Essa última operação poderia ser feita por uma série de outros processos, porém é preferível a utilização do jato de ar por várias razões. O carvão recuperado é recirculado e a mistura cinza/cal desprezada.

3.11.3 Processo SL/RN, experiência brasileira.

A unidade de redução de Aços Finos Piratini (AFP) nas décadas de 60 e 70 possuía um forno de 50 m de comprimento, diâmetro externo de 3,60 m, diâmetro interno de 2,40 m, com capacidade nominal de produção de 9 t/h (216 t/dia) de ferro esponja. Utilizava minério pelotizado de 65 a 67% de ferro e carvão da jazida de Charqueadas beneficiado até 35% de cinzas. Seu produto, ferro-esponja com mais de 90% de metalização (razão Fe metálico/ Fe total), adicionado de certa quantidade de sucata, era transformado em aços especiais, em forno elétrico a arco, segundo procedimento clássico ⁽³⁹⁾.

O material não magnético de teor de C suficientemente elevado era utilizado como combustível termoelétrico. A composição dos gases de saída pode ser observada na tabela 3.3. Apesar de que os problemas operacionais foram superados na época, o

projeto foi abandonado pela baixa produtividade do forno motivado pelo modesto diâmetro interno.

Tabela 3.3. Composição dos gases de saída do processo SL/RN, AFP.

Espécie	% (vol.)
CO ₂	23,7%
CO	1,6%
H ₂	2,9%
CH ₄	0,2%
N ₂	71,5%

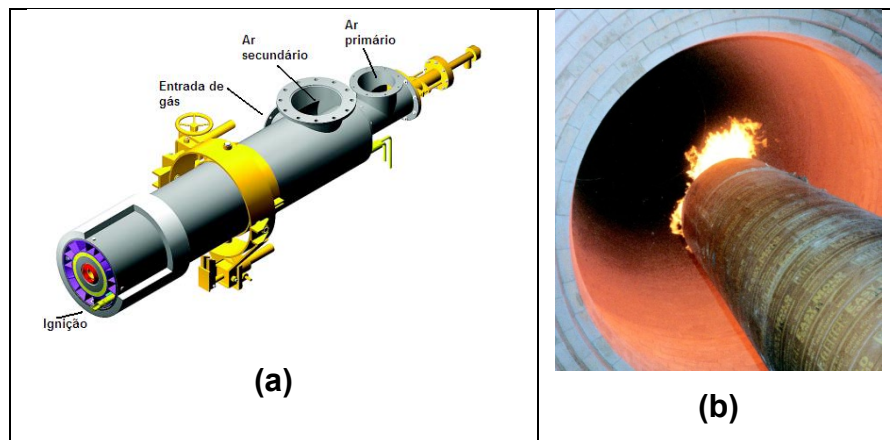
Fonte: referencia 39.

3.12 Desenvolvimentos em Fornos Rotativos.

A popularização dos fornos rotativos em diversos processos de fabricação fez com que se projetassem diferentes acessórios e configurações para aumentar a eficiência do mesmo. A seguir são mostradas algumas ferramentas existentes para trabalhar com os fornos rotativos e para aumentar seu rendimento:

3.12.1 Queimadores.

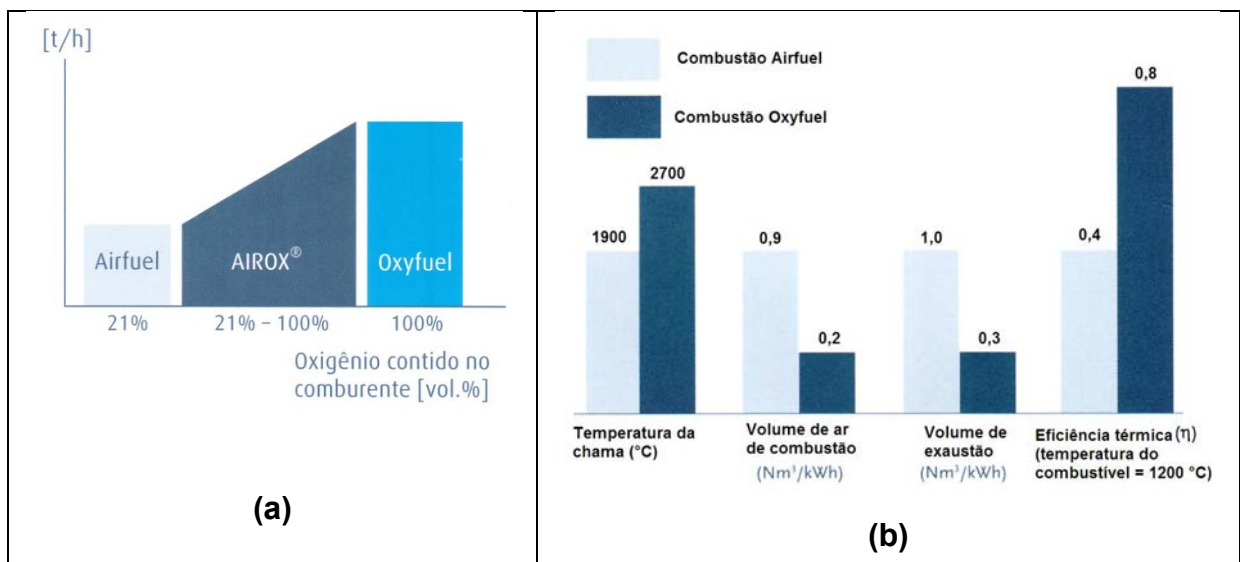
Atualmente, existem queimadores especificamente projetados para trabalhar com fornos rotativos como na figura 3.24, podendo trabalhar com diversos tipos de combustíveis, seja sólido, líquido ou gasoso; alguns com um sistema telescópico que permite aquecer zonas retiradas do forno, como por exemplo para gerar fusão de um anel de colagem ⁽⁴⁹⁾.



Fonte: referencia 49.

Figura 3.24. (a) Queimadores projetados especificamente para fornos rotativos, (b) queimador em funcionamento.

Atualmente existem tecnologias de combustão que comportam temperaturas de chamas bem elevadas ($> 2273\text{ K}$), como mostrado na figura 3.25, o que permite realizar diversos processos térmicos queimando combustível ⁽⁵⁰⁾.



Fonte: referencia 50.

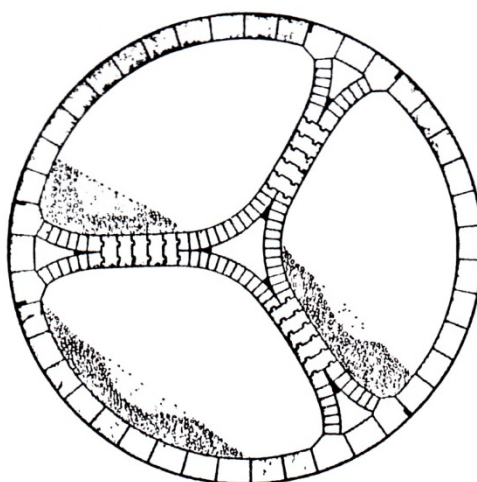
Figura 3.25. (a) Definição das diferentes misturas aplicadas nos queimadores, e (b) temperaturas de chama, eficiências atingidas por elas e volumes de ar de combustão e exaustão.

3.12.2 Zona de correntes e cruces.

Em alguns sistemas, comumente de calcinação ou produção de cimento, instala-se no começo do forno uma montagem de correntes e cruces de metal. Esta zona abrange cerca de 25% do comprimento do forno. Sua função é retirar a água da pasta, secando-a e desidratando-a. As correntes absorvem calor dos gases de combustão, transferindo-o a pasta e ao mesmo tempo transportam-na para adiante. O projeto dos refratários deve ser compatível com a fixação e espaçamento das correntes ⁽⁵¹⁾.

3.12.3 Sistema TREFOIL.

O sistema TREFOIL é um sistema de recuperação de calor que consiste de câmaras excêntricas que fazem com que a carga cruze o fluxo de gases, absorvendo calor por convecção. Na figura 3.26 encontra-se um corte transversal de mesmo, mostrando a subdivisão da seção do forno em três compartimentos. O idealizador do TREFOIL afirma que a capacidade produtiva do forno pode ser elevada de 25 a 30%, com redução no consumo de energia da ordem de 5 a 10% ⁽⁵¹⁾.

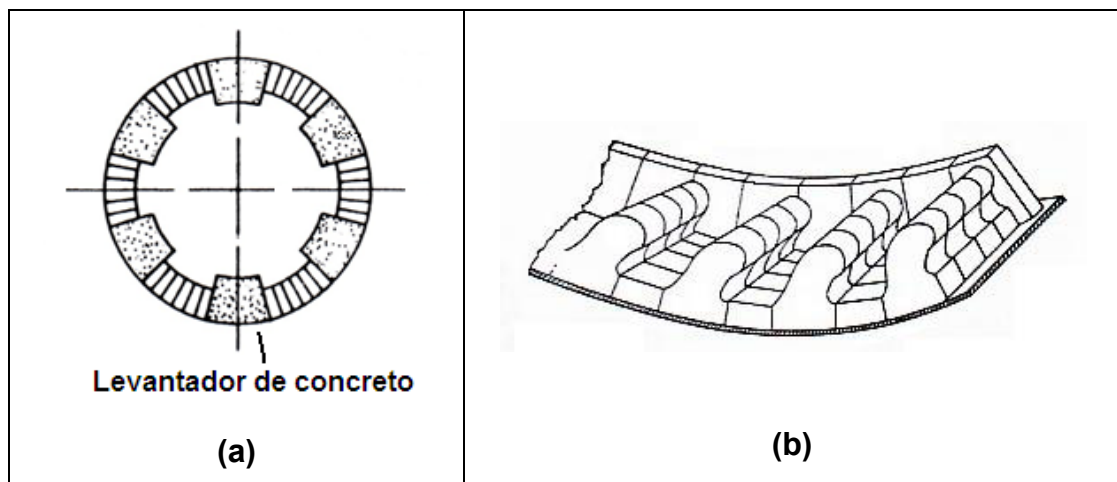


Fonte: referencia 51.

Figura 3.26. Sistema de recuperação de calor TREFOIL.

3.12.4 Refratários com geometria especial.

Outro modo de aumentar a eficiência de transferência de calor no começo do forno é a introdução de levantadores (*lifters*) cerâmicos moldados em concreto como da figura 3.27 (a), ou refratários com geometria especial como da figura 3.27 (b). Tais sistemas são baratos, não possuem tantas exigências mecânicas, e são fáceis de serem aplicados. O objetivo destes acessórios é levantar a carga para o alto do forno e lançá-la no fluxo de gases, para aquecê-la por convecção ^(51, 52).

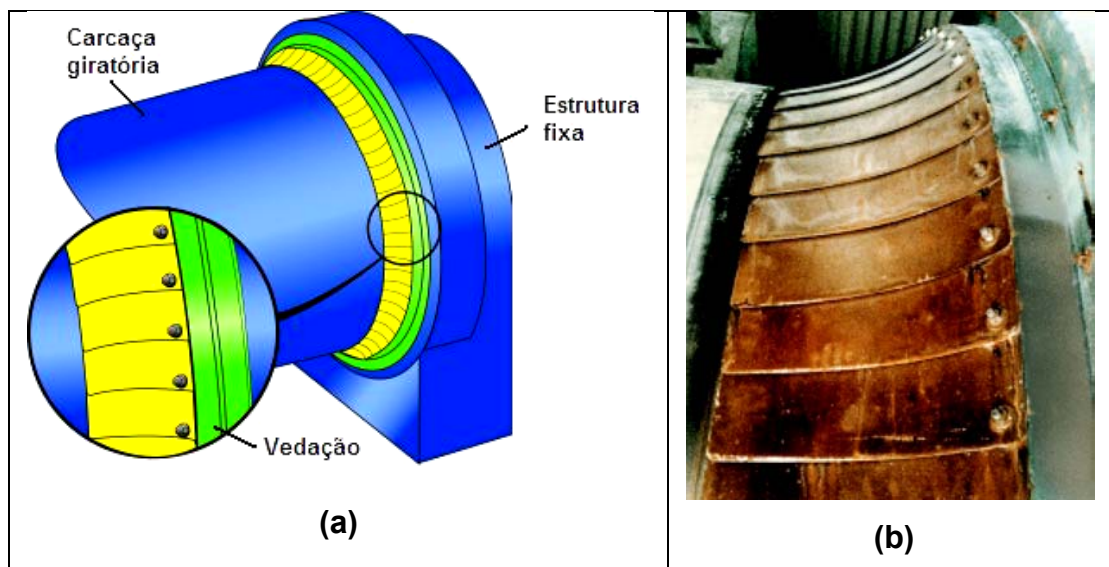


Fonte: referência 51 e 52.

Figura 3.27. (a) Levantadores (*lifters*) cerâmicos moldados em concreto ou (b) refratários com geometria especial.

3.12.5 Sistemas de vedação.

Com o intuito de aumentar a eficiência da combustão dentro do forno, evitar o vazamento de fins e ter um melhor controle ambiental sobre os gases do sistema existem vários sistemas de vedação nas extremidades do forno, como os que podem ser observados na figura 3.28 (a) e (b) ⁽⁴⁹⁾.



Fonte: referência 49.

Figura 3.28. (a) Representação esquemática de um sistema de vedação no forno rotativo e (b) sistema de vedação em funcionamento.

3.13 Formação e destruição de anéis nos fornos rotativos.

As condições de trabalho dos fornos rotativos são determinadas por um número de fatores em sua maioria variáveis. Estas variáveis são dependentes do tipo e características particulares do forno, do desenvolvimento da combustão e do material processado.

Teoricamente existem condições de marcha ótimas quando tais variáveis tomam valores determinados. Na marcha corrente não é possível fixar todas as variáveis nos valores mais convenientes. Os desvios que aparecem, de acordo a sua importância, dão lugar a perturbações, e entre elas os anéis são dos mais graves (53).

Uma vez formados os anéis, provocam sérios prejuízos, desta forma é necessário proceder a sua eliminação sem perda de tempo. Da investigação das causas que motivam a formação dos anéis se deduzem os processos adequados para evitá-los e para destruí-los.

3.13.1 Passo do material através do forno rotativo.

O passo do material através do forno rotativo dá lugar a três efeitos diferentes:

1. Circulação.
2. Corrosão.
3. Incrustação.

Se o revestimento refratário e a matéria prima fossem absolutamente inertes entre si, a circulação do material seria total. Como em geral, existe um maior ou menor grau de afinidade química entre o material circulante e o revestimento, produzem-se as inevitáveis corrosões e incrustações. Se em uma zona limitada do revestimento as corrosões são maiores que as incrustações, o revestimento vai se destruindo e a chapa externa fica sem proteção. Uma mancha, ou zona da chapa vermelha, é o sinal exterior das corrosões do revestimento.

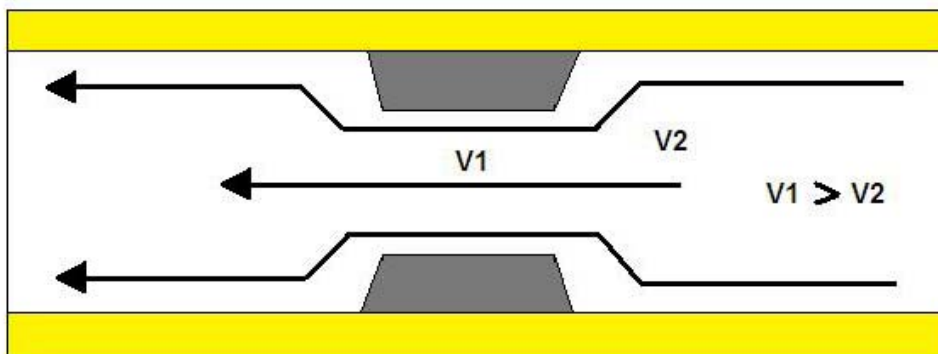
Quando as corrosões se compensam com as incrustações, o revestimento mantém-se e permite uma conveniente circulação do material. Quando em um ponto determinado as incrustações aumentam de volume, diminui o diâmetro do passo livre para o material. Fala-se, então, que se formou um anel ⁽⁵³⁾.

Formando-se um anel de colagem no interior de um forno rotativo notam-se as seguintes perturbações:

- A circulação de material vê-se obstaculizada. A carga se acumula detrás do anel e tão só uma pequena parte consegue passar pela barreira anular. O forno se carrega irregularmente e é preciso reduzir ou suspender a alimentação do material. Por esse motivo, a formação do anel diminui a produção do forno.
- O produto obtido por um forno rotativo quando se forma um anel é de inferior qualidade que o da produção normal.
- A formação de um anel impede o normal desenvolvimento da combustão. O combustível não pode queimar antes de chegar ao anel e completa sua combustão

após passar o obstáculo. Com freqüência observam-se temperaturas elevadas na zona do forno que deveria estar mais fria, e ainda mais alta na câmara dos fumos. Esta irregularidade dá lugar a um mau aproveitamento do calor de combustão e a uma diminuição do rendimento térmico ⁽⁵³⁾.

- Como consequência da formação do anel no forno rotativo aumenta as perdas de pó, seja pela aceleração do fluxo gasoso ao passar a seção estrangulada ou pela acumulação do pó que forma-se atrás do anel figura 3.29.
- Se não é possível a destruição do anel com o forno em marcha, é necessário pará-lo, o que dá lugar a danos praticamente irreparáveis no revestimento refratário.



Fonte: O autor.

Figura 3.29. Aumento da velocidade dos gases e de arraste de partículas no anel.

Na formação de anéis, possivelmente somam-se varias causas, sendo que em poucas oportunidades poderá ser apontada uma como a única.

3.13.2 Causas que dependem do forno e seus mecanismos.

Diâmetro do forno: Existe uma predisposição favorável dos fornos de pequeno diâmetro para a formação dos anéis.

Velocidade de rotação: Os anéis têm menor tendência a formarem-se quando o forno gira a velocidades de rotação mais elevadas, pois diminui a possibilidade de se agarrar em um ponto determinado. Fornos modernos geralmente estão equipados

com motores de velocidade variável. A maior das velocidades não deve ser inferior a uma volta por minuto ⁽⁵³⁾.

Acessórios e anexos do forno: Os acessórios e anexos que se colocam no interior ou no exterior do forno com vistas a um melhor aproveitamento do calor de combustão podem ser causas de formação de anéis, na medida em que perturbem a circulação do material ou a saída de gases.

Deformações, excentricidades o deslocamentos: Sempre que seja advertido qualquer defeito no forno rotativo, e se suspeite que possa causar anéis, é prudente corrigi-lo, ainda que os anéis não se devam a esta causa.

3.13.3 Causas que dependem da combustão.

Composição química dos carvões: Em geral, atribui-se às cinzas a culpa da formação da maior parte dos anéis. E surpreendente, porém, que os anéis se produzem, mesmo assim, em fornos rotativos aquecidos com gás ou com derivados de petróleo. Os anéis não vão desaparecer pelo fato de suprimir as cinzas, senão se cuidam os demais aspectos da produção.

Poder calorífico do combustível: De acordo com *Mastouchek* ⁽⁵⁴⁾, quanto maior o poder calorífico do combustível, menos tendência observa-se na formação de anéis.

Grau de finura dos carvões: Quanto mais fino é o pó de carvão, mais rápido queima totalmente. De acordo com *Veh* ⁽⁵⁵⁾, a finura da moagem do carvão deve ser tanto mais elevada quanto mais pobre é o combustível em matérias voláteis. O carvão grosseiramente moído queima irregularmente. As partículas de cinzas muito pesadas podem, efetivamente, depositar-se sobre o leito do material e dar lugar a formação de um anel. As partículas muito leves são arrastadas pela corrente de fumaça e tem muito poucas oportunidades de incorporar-se ao material.

Relação de ar utilizado: É preciso que o forno trabalhe com excesso de ar, suficiente não só para queimar o combustível na sua totalidade, mas para evitar falta de ar em qualquer lugar inadequado da zona de combustão. É conhecido o fato de que uma parte do carvão pode atravessar sem queimar um forno de 90 metros, provido de correntes, se o excesso de ar é insuficiente.

Mistura do comburente com o combustível: A mistura de ar com o combustível, nos fornos rotativos, é tardia, irregular e imperfeita. A chama está, quase sempre, pobre em ar na região que segue imediatamente ao injetor. Às vezes chega-se ao final do forno, principalmente nos fornos curtos, com excesso de ar e combustível sem queimar. É, pois, interessante verificar o bom desempenho do injetor quando aparece em um forno rotativo o problema dos anéis.

3.13.4 Causas que dependem da matéria prima.

Composição química do material: Os anéis dos fornos rotativos começam a combater-se na etapa de preparação da carga. Tem que se estabelecer uma adequada composição teórica que leve em consideração as perdas de material por efeito de arraste e a incorporação de cinzas. Admite-se, de fato, que as matérias primas são mais propensas a formação de anéis quando começam a formar sua fase líquida a temperaturas relativamente baixas ⁽⁵³⁾.

Composição química dos anéis.

Quando aparecem anéis em um forno rotativo, tem que explorar-se a fundo o problema do ponto de vista químico. Devem servir de base as composições normais da matéria prima, do produto e do material que forma os anéis.

Os anéis, na realidade, não são homogêneos.

A discrepância entre o material que forma os anéis e a matéria prima ou o produto médio é notória, e só pode ser explicado pelas seguintes hipóteses:

- A matéria prima não é homogênea.
- A composição da matéria prima é alterada pela segregação de certos materiais, que são arrastados pelo fluxo gasoso.
- A composição da matéria prima é alterada pela adição de matérias estranhas procedentes de:
 - Os combustíveis;
 - O revestimento refratário.

3.14 Procedimentos recomendados para a destruição de anéis.

Os principais procedimentos adotados para destruição de anéis são:

Procedimentos mecânicos: percussão ou furadeira; explosão; impacto.

Procedimentos químicos: condições alternativas de oxidação e redução; variação na composição da matéria prima.

Procedimentos térmicos: resfriamento; aquecimento até a fusão; choque térmico
(53).

3.15 Transferência de calor em fornos rotativos.

A transferência de calor no forno rotativo compreende os seguintes pontos:

- Transferência de calor por radiação entre os gases de combustão e o material da carga do forno.
- Transferência de calor por convecção entre os gases de combustão e o material.
- Transferência de calor por radiação entre as paredes do forno e o material.

O calor é suprido pelas paredes do forno por radiação, convecção e condução na superfície inferior da carga em cada revolução do tubo do forno ⁽⁵⁶⁾. O calor de reação requerido no forno rotativo é suprido pela alta temperatura do gás produzido pelo processo de combustão. Pelo estado da segunda lei da termodinâmica, para que a transmissão de calor aconteça tem que ter uma diferença de temperatura.

A quantidade de calor Q transmitida pelo gás ao material no tempo τ é de acordo a equação geral de transferência de calor:

$$Q = \alpha * (\Theta \text{ gás} - \Theta \text{ material}) * F * \tau \quad [\text{J}] \quad (3.9)$$

Onde:

α = coeficiente de transferência de calor (ao respeito da transferência de calor do gás ao material) [W/mK].

Θ gás = temperatura do gás [K].

Θ material = temperatura do material [K].

F = área de superfície do material em contato com os gases [m²].

T = tempo [s].

Se por exemplo as condições como o coeficiente de transferência de calor ou a área de superfície não são favoráveis, então a diferença de temperatura entre o gás e o material tem que ser grande no sentido de efetuar a transferência de calor da quantidade requisitada; conseqüentemente, a temperatura do gás de saída será alta. A utilização intensiva do calor do gás automaticamente resultara em baixas temperaturas de gases de saída e em baixas perdas ⁽⁵⁶⁾.

A temperatura do gás necessária para efetuar a transmissão de calor é por tanto refletida na temperatura dos gases de saída (com o cuidado que esta não seja diminuída por infiltração externa de ar) Uma alta temperatura dos gases de saída significa que o coeficiente de transferência de calor α ou a área de superfície F e muito pequena para habilitar a quantidade de calor requerida a ser transmitida.

Se o comprimento do forno é incrementado, uma quantidade proporcional de calor terá que ser transmitido à carga do forno. A quantidade adicional de calor requerido pode ser suprida das seguintes formas:

- Incrementando a diferença de temperatura entre o gás e a carga.
- Aumentando o coeficiente de transmissão térmica α (por exemplo, com insertos intercambiadores de calor).
- Incrementando a área de superfície F.

Se a área F e o coeficiente α não são aumentados instalando insertos no forno, o calor adicional requerido pode ser transmitido à carga do forno exclusivamente incrementando a diferença de temperatura entre o gás e o material.

Em temperaturas do gás acima de 1073 a 1173 K (800-900 °C), e baixas velocidades dos gases, o calor pode ser transmitido inteiramente por radiação⁽⁵⁸⁾. A transmissão de calor por radiação incrementa com a espessura do fluxo de gás: A espessura da camada de gás no forno rotativo é determinada pelo diâmetro efetivo do forno, o diâmetro deve ser multiplicado pelo fator 0,9 para obter a espessura efetiva do fluxo de gás.

90% do calor é subministrado ao material por radiação nos fornos rotativos. Conseqüentemente a transferência de calor total no forno rotativo é proporcional a transmissão de calor por radiação:

$$Q=K*D^{1,5}*L*\Delta\theta \text{ [J]} \text{ (3.10)}$$

Onde K é uma constante.

A quantidade de calor transmitido ao material no forno é proporcional a $D^{1,5}L$ (a potência de D pode variar de 1,4 a 1,6).

Além disso, a transmissão de calor é dependente de:

1. A diferença de temperatura entre o gás e o material;

2. O conteúdo de pó dos gases.
3. Do fator de carga do forno.
4. Do material de carga do forno: tamanho de partícula, cor, quantidade de material sem reagir ⁽⁵⁷⁾.

Esta confirmação é então prevista para a equação expressando a transmissão de calor no forno rotativo:

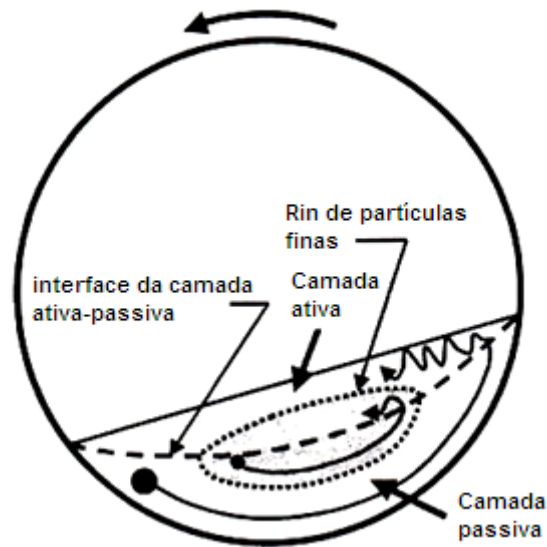
$$Q=K*D^{1,5}*L \text{ [J]} \text{ (3.11)}$$

3.15.1 Transferência de calor no plano transversal do leito.

A transferência de calor para as superfícies expostas e cobertas do leito tem sido o objetivo de diversos estudos e é geralmente aceitado que a regeneração pelas paredes de refratário é significativa só onde as condições de transferência de calor para a superfície expostas do leito são relativamente fracas; ou seja, quando a temperatura do gás livre é baixa para moderada, onde a convecção é o principal mecanismo para transferência de calor. A radiação até a superfície exposta do leito incrementa rapidamente assim como a temperatura do gás ultrapassa os 1273 K (1000 °C) e é o mecanismo dominante no comprimento do forno ⁽⁵⁹⁾.

A pesar da transferência de calor até a superfície do leito estar razoavelmente bem estudada, as subseqüentes distribuições de energia térmica dentro do leito não estão. Dentro do leito, a transferência de calor está fortemente associada ao movimento do leito, particularmente no plano transversal. As operações industriais esforçam-se para compreender a modalidade de rolagem mostrada na figura 3.30. Os trabalhos experimentais têm confirmado que a rolagem gera duas regiões diferentes ⁽⁵⁹⁾.

A camada ativa que é formada pelos 5 a 15 % da camada superior do leito. O fluxo granular das partículas dentro de esta camada é caracterizado pelo alto cisalhamento e a velocidade de mistura de partículas na superfície do leito.



Fonte: referencia 59.

Figura 3.30. Esquema da movimentação do leito mostrando as camadas de partículas finas e grossas.

A camada passiva ou tampão de fluxo é a camada formada por partículas rolando como um corpo rígido paralelo a parede do forno. Excetuando para menores percolações ou grãos ultrafinos na parede do forno, não acontece mistura de partículas dentro de esta região.

No modo rolagem, a presença contínua de uma camada ativa minimiza a resistência térmica do leito. Apesar de o comportamento da mistura induzida por rotação dentro da camada ativa ser desconhecida, os casos limites são os seguintes.

Mistura perfeita normal à superfície do leito, por exemplo, transferência de calor advectiva pelas partículas (análogo a turbulento ou transporte de *Eddy* em fluidos), é suficiente para eliminar gradientes térmicos. Dada a inércia térmica de toda a camada ativa, isto implica em gradientes térmicos desprezíveis paralelos a superfície (59).

Mistura nula normal a superfície, por exemplo, transferência de calor na camada ativa, e por condução exclusivamente. Neste caso, podem ser esperados gradientes térmicos substanciais, paralelos e normais a superfície.

O desenvolvimento de gradientes térmicos dentro do leito pode ser parcialmente dependente no caso de condições de mistura, como determinado pela reologia de partícula, enchimento, e velocidade de rotação, entre outros.

A alimentação de material para fornos rotativos industriais necessariamente inclui partículas de vários tamanhos, formas e possivelmente densidade. Isto gera segregação na direção axial e radial. Segregação radial acontece pela percolação de partículas menores ou mais densas descendentes pelos espaços vazios gerados na camada ativa.

Este processo de desmistura trabalha contra a mistura induzida por rotação e é suficientemente rápida para que sistemas isotérmicos de partículas inicialmente uniformemente misturadas de diferentes tamanhos terminam atingindo uma condição altamente segregada dentro de varias revoluções do tubo, por exemplo as mais finas partículas formam os distintos rins mostrados na figura 3.30.

Somado com uma mistura inadequada dentro da camada ativa para eliminar gradientes térmicos radiais, a segregação radial pode resultar em histórias térmicas diferentes para partículas de diferentes tamanhos e, no passo pelo forno, as partículas finas geralmente experimentaram menores temperaturas que o material grosso por ficarem na camada passiva. Isto pode explicar porque, por exemplo, os fornos de calcinação têm dificuldade em processar a fração fina ⁽⁵¹⁾. As misturas da camada ativa e inadequada para eliminar gradientes térmicos e nas experiências o material fino têm as menores temperaturas simplesmente porque residem dentro do núcleo do leito ⁽⁵⁹⁾.

4.0 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS.

4.1 Materiais.

Os materiais empregados nesta pesquisa foram:

- Minério hematítico de alto teor (*pellet feed*).
- Minério hematítico de baixo teor.
- Pó de ferro grau analítico.
- Grafita.
- Coque de petróleo.
- Pó de serragem.
- Cal hidratada.
- Cimento *Portland* tipo ARI.
- Melaço líquido de cana.
- Pó de alumina grau analítico.
- Pó de sílica grau analítico.
- Adesivo industrial (éster de cianoacrilato).
- Fluorita.
- Gás argônio.

A seguir serão descritas as características de cada um destes materiais.

4.1.1 Minério de ferro.

A seguir são apresentadas as composições químicas dos minérios de ferro empregados, tabela 4.1, e a análise granulométrica do minério hematítico de alto teor, tabela 4.2.

Tabela 4.1. Composição química do minério hematítico de baixo e alto teor (% em massa).

Minério	Fe ₂ O ₃	Ganga	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P	LOI
Minério hematítico de baixo teor.	83,7	16,3	1,7	8,3	3,7	2,6	-	-
Minério hematítico de alto teor.	97,9	2,1		0,6	1,4	0,1	0,03	0,7

Tabela 4.2. Análise granulométrica do minério hematítico de alto teor (% em massa).

+ 1 mm	1 - 0,15 mm	0,15 - 0,045 mm	- 0,045 mm
2,0	12,0	56,0	30,0

4.1.2 Redutores.

A análise imediata dos redutores é mostrada na tabela 4.3, assim como a composição química das cinzas do pó de serragem é mostrada na tabela 4.4.

Tabela 4.3. Análise imediata dos redutores (% em massa).

Redutor	C fixo	Matéria volátil	Cinzas	Enxofre
Grafita	99,3	-	-	-
Coque de petróleo	88,8	10,8	0,4	0,8
Pó de serragem	15,4	83,3	1,4	-
Análises em concordância com ASTM D 1102-84 e ASTM E 872-82				

ASTM D 1102-84 Método de teste padrão para quantificar as cinzas na Madeira (original em inglês).

ASTM E 872-82 Método de teste padrão para determinar a quantidade de matéria volátil em análise de combustíveis de partículas de madeira (original em inglês).

Tabela 4.4. Composição química das cinzas do pó de serragem (% em massa).

Componente	% em massa	Componente	% em massa
Na ₂ O	1,9	K ₂ O	5,2
MgO	27,0	CaO	20,4
Al ₂ O ₃	3,9	MnO	2,5
SiO ₂	10,0	Fe ₂ O ₃	29,0

4.1.3 Aglomerantes.

A composição química da cal hidratada é apresentada na tabela 4.5, assim como a composição do cimento Portland tipo ARI e mostrada na tabela 4.6.

Tabela 4.5. Composição química da cal hidratada, (% em massa).

SiO₂	CaO	MgO	H₂O
4,0	57,5	31,6	6,9

Tabela 4.6. Composição do cimento *Portland* tipo ARI.

Componentes	% em massa	Componentes	% em massa
CaO	64,3	K ₂ O	0,7
SiO ₂	19,1	MgO	0,6
Al ₂ O ₃	4,9	Na ₂ O	0,1
Fe ₂ O ₃	2,8	CaO livre	1,0
SO ₂	2,6	outros	4,0
Análises típicas.			

4.1.4 Gás inerte.

As análises típicas do gás argônio utilizado é mostrado na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Composição do gás argônio.

Grau de pureza	99,997%	CnHm	<1 ppm
H ₂ O	<3 ppm	N ₂	<40 ppm
O ₂	<2 ppm		
Análises típicas.			

4.2 Equipamentos.

Entre os equipamentos, tem-se:

- Misturador Turbula da WAB (figura 4.1).
- Prensa mecânica de 30 toneladas da EMIC para ensaios a compressão (figura 4.3).
- Forno rotativo da Termolab (figura 4.4).
- Forno Vertical Lindberg/Blue adaptado para ensaios termogravimétricos (figura 4.8).
- Balança digital Ohaus Precision Plus.
- Balança para secagem Ohaus MB 200.
- Cadinhos de alumina (figura 4.10).
- Fio de resistência 70%Cr / 30%Ni, 1 mm de diâmetro.
- Moinho a disco, da Joy Manufacturing Company.
- Jarra de alumina de alta densidade para moagem (figura 4.13)
- Moinho de bolas (figura 4.14).
- Almofariz de porcelana (figura 4.15)
- Malhas de análise granulométrica.
- Filmadora e maquina fotográfica digital Mitsuca.
- Transportador vibratório.
- Filtros para luz ultravioleta.
- Régua milimétrica.

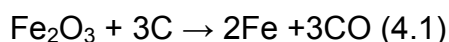
4.3 Métodos.

4.3.1 Seleção e tratamento das matérias primas.

Os materiais foram previamente quarteados e secados. Foram seguidas as determinações da norma ASTM E 877-03 para seleção e preparação de amostras de minério de ferro e materiais relacionados. No caso das matérias primas que não apresentassem a granulometria preestabelecida, foram moídas em um moinho a disco, e peneiradas até que toda a amostra passasse pela malha escolhida (-100 mesh.) a fim de evitar a separação pela diferença de dureza. No caso do pó de serragem ele foi utilizado na sua granulometria original. A grafita foi utilizada como redutor padrão, pelo elevado grau de pureza, descartando o efeito das cinzas e voláteis. Cada matéria prima foi devidamente identificada.

4.3.2 Cálculo da relação minério-redutor para cada caso.

Basicamente, a filosofia do cálculo foi à seguinte: se calculou a quantidade de redutor necessária para reduzir a hematita a ferro metálico. Para efeitos de cálculo empregou-se um caso particular da reação global (3.5):



Foi escolhida esta reação (4.1) pelo fato deste trabalho ser desenvolvido acima de 1673 K o que garante a predominância volumétrica do CO sobre o CO₂ já que a temperaturas acima de 1273 K o equilíbrio da reação de Boudouard desloca-se para o CO.

Por simplicidade, considera-se que a hematita reage diretamente com o carbono, porém a redução do óxido de ferro acontece majoritariamente por via gasosa como explicado no capítulo 3, sistema de reações 1. Obtida a quantidade necessária de redutor para obter-se a redução do minério de ferro, agrega-se depois a quantidade de redutor necessário para atingir-se aproximadamente à concentração eutética, 5% da massa total de ferro obtido.

Trabalha-se só com o carbono fixo do redutor, pois se considera que os voláteis, por evoluírem na faixa de 623 K, contribuem pouco com a redução da própria pelota, como será discutido mais adiante. Entre os erros cometidos com este modelo de cálculo está o fato de ignorar a porcentagem de carburação prévia com o gás CO durante a redução, porém, pela simplicidade do modelo, e pelo fato dos resultados não escaparem muito do desejado, considera-se o modelo satisfatório. Independentemente do caso, o reator no qual é processado o material e recoberto com um tubo de grafita, como será explicado proximamente em detalhe, sendo que o sistema possui todo o carbono que ele precisa. As diferentes relações entre o minério hematítico e o redutor empregadas, tanto para alto como para baixo teor, estão reportadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Diferentes relações entre o minério hematítico e o redutor empregadas, tanto para alto como para baixo teor.

Mistura.	Minério de ferro % em massa.	Redutor % em massa.
Minério hematítico de baixo teor e coque de petróleo.	81,0	19,0
Minério hematítico de baixo teor e coque de petróleo (em excesso)	71,0	29,0
Minério hematítico de baixo teor e pó de serragem.	43,5	56,5
Minério hematítico de alto teor e grafita	80,0	20,0
Minério hematítico de alto teor e coque de petróleo.	78,0	22,0
Minério hematítico de alto teor e grafita (em excesso)	70,0	30,0
Minério hematítico de alto teor e coque de petróleo (em excesso)	68,0	32,0

4.3.3 Seleção das amostras estudadas.

Com o intuito de estudar o efeito sobre o processo de redução, carburação e coalescimento de nódulos de ferro-carbono no forno rotativo experimental, as seguintes variáveis: temperatura de processamento, Quantidade de redutor, quantidade de voláteis no redutor, Temperatura *liquidus* da escória, quantidade de escória, e conformação como pelota ou mistura autorredutora, foram contempladas nas amostras apresentadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Descrição das amostras selecionadas neste estudo.

N° Amostra.	Descrição
1	Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +10% ARI 1673 K (1400°C).
2	Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +10% ARI 1773 K (1500°C).
3	Mistura 43,48% min hem B.T. 56,52 % pó de serr. 1773 K (1500°C).
4	Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +5% cal +50% recarga 1773 K. (1500°C).
5	Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +5% cal 1673 K (1400°C).
6	Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +5% cal 1773 K (1500°C).
7	Pelota 71% min hem B.T. 29% C.P. +10% ARI 1773 K (1500°C)
8	Pelota 71% min hem B.T. 29% C.P. +10% ARI 1673 K (1400°C)
9	Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. 1773 K (1500 °C).
10	Mistura 78% min hem A.T. 22% C.P.. 1773 K (1500 °C).
11	Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% B.B.=1, 1773 K (1500 °C).
12	Mistura 70% min hem A.T. 30% Gr. 1773 K (1500 °C).
13	Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. +7% ARI 1773 K (1500°C).
14	Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% ARI 1773 K (1500°C).
15	Pelota 78% min hem A.T. 22% C.P. +7% ARI 1773 K (1500°C).
16	Pelota 70% min hem A.T. 30% Gr. +10% ARI, 1773 K (1500°C)
17	Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. Melaço, 1773 K (1500°C).
18	Mistura 81% min hem B.T., 19% C.P., +5% cal +2% fluorita 1673 K (1400 °C).
19	Mistura 81% min hem B.T., 19% C.P., +7% ARI, 1773 K (1500 °C).
20	Mistura 80% min hem de A.T., 20% Gr +10% ARI, 1773 K (1500 °C)
Min.: minério; Hem: hematítico; B.T: Baixo teor; A.T: Alto teor; C.P: Coque de petróleo; ARI: Cimento de alta resistência inicial, pó de serr.: pó de serragem; Gr: Grafita; B.B.: Basicidade binária.	

4.3.4 procedimento de fabricação das misturas autorredutoras.

Chama-se mistura autorredutora a aquela elaborada com minério de ferro, redutor, e em alguns casos, corretores de escória e fluxantes, a qual é processada diretamente na forma de pó, sem conformar.

As misturas autorredutoras foram preparadas seguindo os procedimentos e relações antes descritos. Para ter-se certeza de que a mistura era homogênea, ela foi processada no misturador Turbula (figura 4.1) durante 30 minutos. Dependendo do caso, foi adicionado corretores de escória e fluxantes.

No caso específico da mistura autorredutora de 43,5% de minério hematítico de baixo teor e 56,5% de pó de serragem, o cálculo da relação foi feito na base do carbono fixo do pó de serragem.

Para se entender a nomenclatura de composição empregada neste trabalho, quando se lê sobre uma mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita +10% ARI, significa que a uma mistura de 80% de minério hematítico de alto teor mais 20% de grafita foi adicionado posteriormente 10% de cimento *Portland* tipo ARI.



Figura 4.1. Misturador Turbula da WAB.

4.3.5 Procedimento de fabricação das pelotas.

Após a preparação das matérias primas, estas eram secadas a 393 K por duas horas, para eliminar umidade. Pesavam-se as quantidades de minério de ferro e redutor como previamente calculado, e logo era colocado no misturador Turbula (figura 4.1) por 30 minutos para homogeneizar a mistura. Posteriormente era adicionada água em 20% em massa, e as pelotas eram modeladas manualmente em um diâmetro aproximado de 17 mm. Deixava-se secar ao ar por 24 horas e depois devidamente armazenadas. No caso em que se adicionava cimento *Portland* tipo ARI e/ou corretores de escória, figura 4.2 (a), deixavam-se as pelotas por um tempo de cura de 28 dias, para garantir a resistência necessária para a manipulação das pelotas. Com as pelotas aglomeradas com melaço líquido de cana, figura 4.2 (b), aproveitava-se o estado líquido do aglomerante para preparar a mistura, sem adição de água. Adicionava-se o melaço aos poucos até atingir o grau de consistência necessária para a conformação.

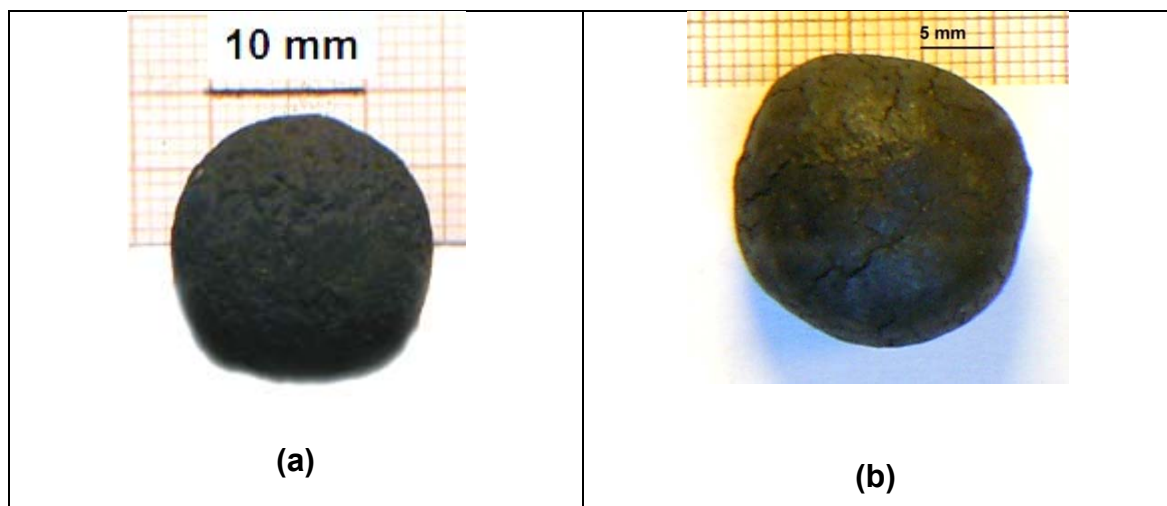


Figura 4.2. Pelota autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita (a) aglomerada com +10% de cimento ARI, e (b) aglomerada com melaço líquido de cana.

4.3.6 Medida da resistência à compressão a frio das pelotas.

A resistência a compressão das pelotas foi determinada com ajuda da prensa EMIC figura 4.3, estudando-se o efeito da composição da pelota, e o tipo e concentração do aglomerante empregado. Obtiveram-se os resultados mostrados na tabela 5.2. Para cada valor foram testadas cinco pelotas, obtendo-se a média. O tempo de cura para cada caso foi superior aos 28 dias, lapso de tempo no qual o cimento *Portland* convencional atinge sua resistência de trabalho ⁽⁶¹⁾. O cimento *Portland* tipo alta resistência inicial (ARI) atinge sua resistência de trabalho em 7 dias, porém por segurança, foi dado um tempo maior. Apesar de estar trabalhando com pelotas autorredutoras e não existir normas específicas para este caso foi levada em consideração a norma ASTM E 382-07 para pelotas convencionais.



Figura 4.3. Prensa EMIC, de 30 toneladas, utilizada no teste de resistência a compressão a frio das pelotas autorredutoras.

ASTM E 382-07 Método de teste padrão para a determinação da força de esmagamento de pelotas de minério de ferro (original em inglês).

4.3.7 Medição do tempo de residência.

O tempo de residência é o tempo que tarda uma determinada porção de material em recorrer à totalidade do forno rotativo. O tempo de residência foi medido tanto para misturas como para pelotas autorredutoras. Ambas as amostras, por terem geometrias diferentes, adquirem velocidades intrínsecas para uma mesma inclinação. Basicamente, trabalhou-se com o forno frio, media-se uma altura determinada do forno com uma régua milimétrica, como as dimensões do forno são conhecidas, calculava-se por trigonometria o grau de inclinação com base na linha horizontal. A rotação do forno era fixa = 5 R.P.M. sendo escolhida neste valor para corrigir o fator de escala relacionado a fornos maiores. Escolhia-se uma inclinação, carregava-se o material, colocava-se um marcador, o qual era uma bolinha de alumina, e media-se o tempo de residência. Foram levantados 3 pontos em cada curva, conforme mostrado em resultados, figuras 5.1 e 5.2.

4.3.8 Processamento das misturas e pelotas autorredutoras no forno rotativo.

As misturas e pelotas autorredutoras foram processadas em um forno rotativo (figuras 4.4 e 4.5) a 1673 K (1400 °C) e 1773 K (1500°C). O perfil interno de temperatura do forno pode ser observado na figura 4.6. Como os materiais a ser processados possuem certa agressividade química, e o tubo original de refratário é custoso, foi decidido que para preservar o tubo fosse colocado um tubo interno de grafita como mostrado na figura 4.7. Para reduzir a presença de oxigênio pelo vazamento do ar, era injetado argônio a uma taxa aproximada de 1nL/min. O material era carregado dentro do forno rotativo com ajuda de um transportador vibratório. As amostras eram processadas por um tempo aproximado de 10 minutos, tempo considerado satisfatório como será abordado oportunamente. Este tempo de residência era atingido com uma determinada inclinação, dependendo da amostra, como reportado na tabela 5.1.



Figura 4.4. Vista frontal do forno rotativo empregado.

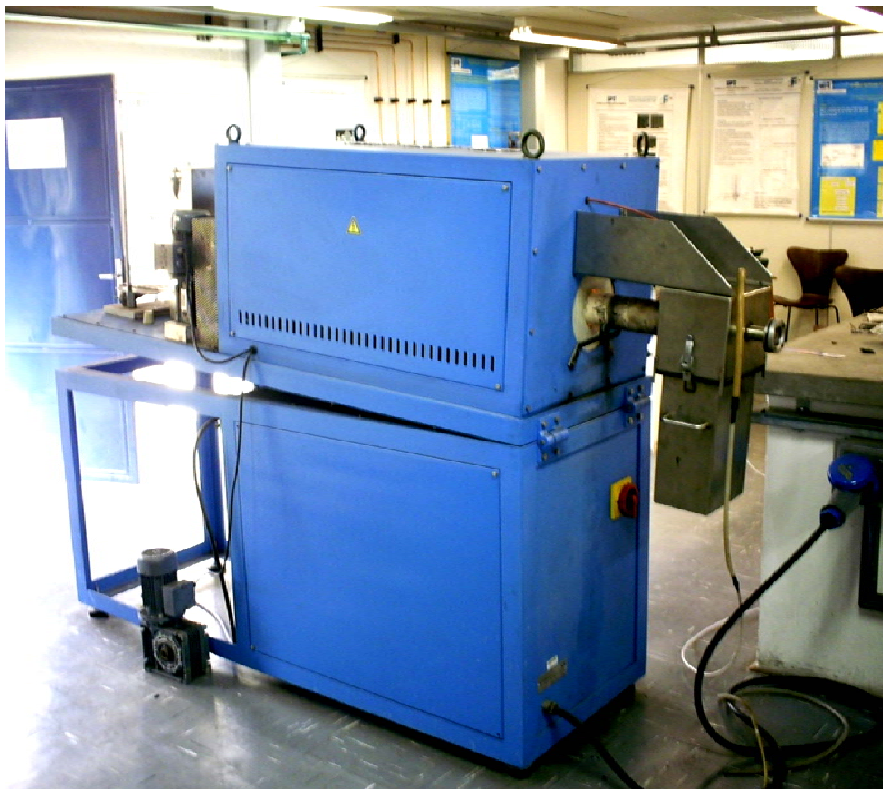


Figura 4.5. Vista posterior do forno rotativo.

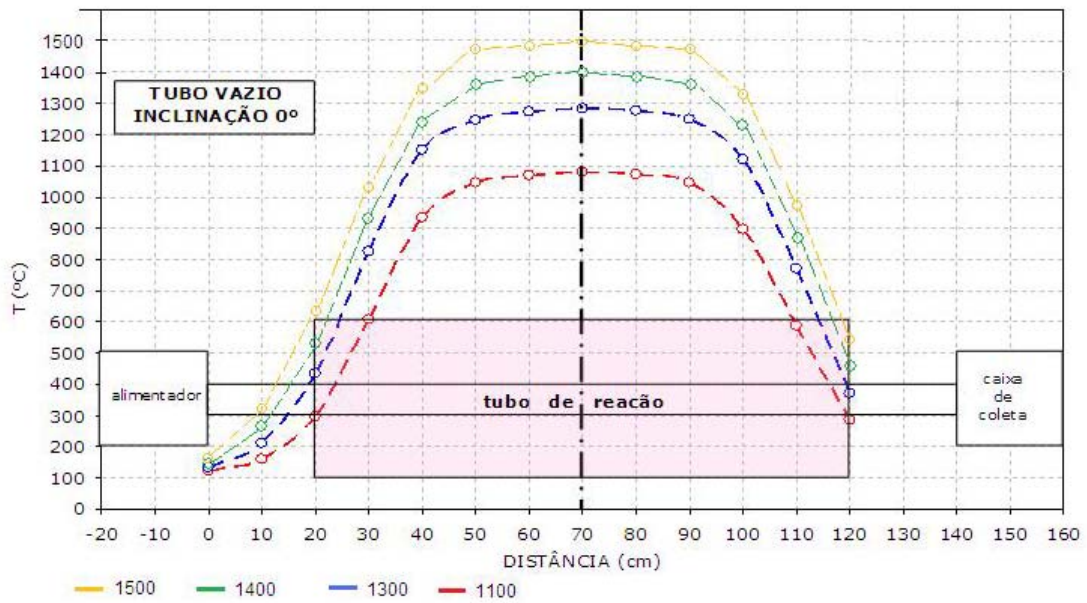


Figura 4.6. Perfil interno de temperatura em [°C] do forno rotativo utilizado nesta pesquisa.

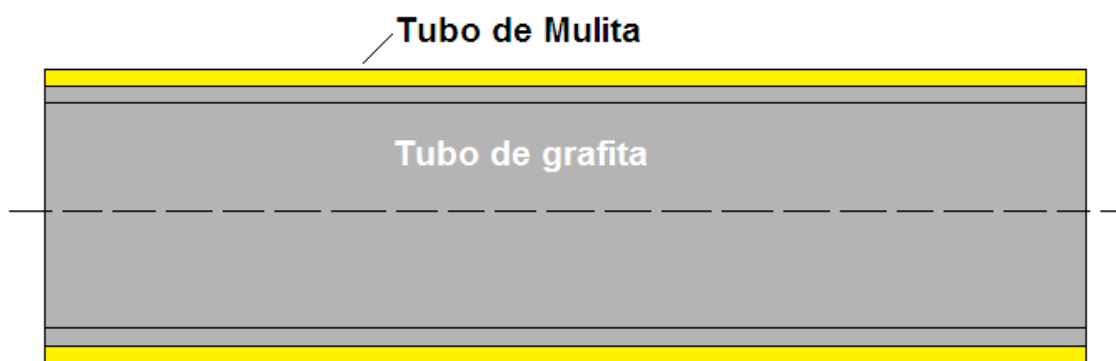


Figura 4.7. Recobrimento interno do tubo de mulita com um tubo de grafita. Diâmetro interno= 48 mm; comprimento 1500 mm.

4.3.9 Cálculo da fração de redução.

A fração de redução no instante t geralmente é calculada aplicando as equações 4.2 e 4.3.

$$fr = \frac{m_1}{m} \quad (4.2)$$

$$m_1 = \frac{M_i - M_t}{M_i} \quad (4.3)$$

Onde:

fr = Fração de redução no instante t.

M_i = Massa inicial da pelota, seca [g].

M_t = Massa da pelota no instante t [g].

m_1 = Perda de massa relativa a massa inicial [g].

m = Fração de redução máxima. Obtida pelo método em etapas ⁽¹⁶⁾.

4.3.10 Medição da fração de redução por métodos indiretos.

Durante o processamento do material, partes dos materiais carregados saem junto com os gases de saída, especialmente a fração mais fina, além de terem-se perdas no transportador vibratório. Se fosse aplicada a diferença entre a massa inicial e a final para estabelecer a fração de redução, o erro cometido seria muito grande. Em função disto, foi projetado um cálculo da fração de redução por métodos indiretos, ou seja, utiliza-se outra via para estimar a fração de redução.

Se um determinado material estive-se totalmente reduzido, ao misturar com mais redutor (sem voláteis) e aquecer não deveria apresentar perda de massa. Em caso de apresentar, essa perda de massa estaria relacionada com a fração que faltou por

reduzir, como representado graficamente na figura 4.11. Em função disto, foi elaborado o procedimento a seguir: Primeiramente, se verificou a ausência de voláteis da grafita e a ausência de oxigênio dentro do forno vertical, figuras 4.8 e 4.9. Aquecendo uma amostra de grafita, com uma vazão de argônio de 2NL/min., suspensa com um fio de resistência em um cadinho de alumina como mostrado na figura 4.10.



Figura 4.8. Forno Vertical Lindberg/Blue adaptado para ensaios termogravimétricos.

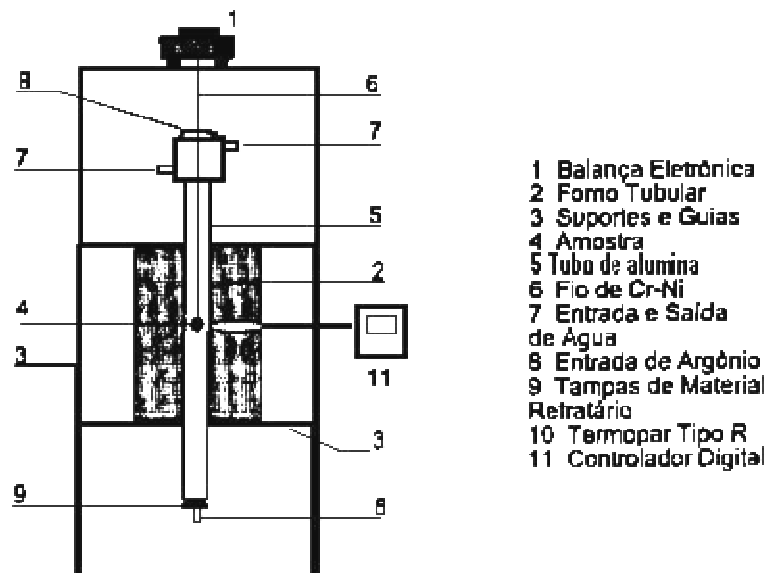


Figura 4.9. Forno Vertical Lindberg/Blue adaptado para ensaios termogravimétricos (diagrama esquemático).

Ao se comparar o peso inicial com o final deduziu-se que a grafita não tinha voláteis e que não havia vazamento de oxigênio dentro do forno. Verificado isto, pegou-se uma amostra de material processado, devidamente quarteado, misturou-se com 10% a mais de grafita, secou-se a 120 °C durante 2 horas; pesou-se (massa inicial) e se aqueceu a amostra a 1673 K (1400 °C) durante 10 minutos.

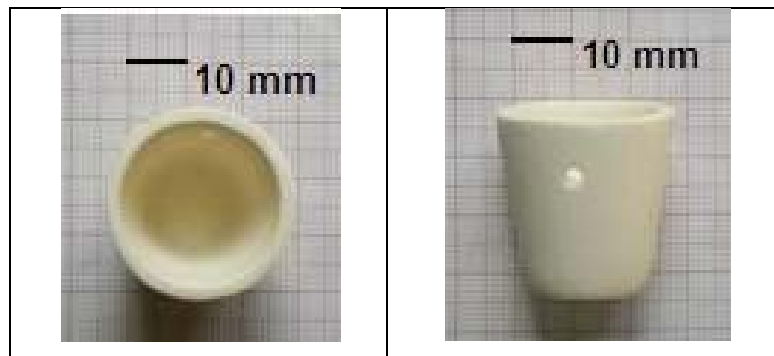


Figura 4.10. Cadinho de alumina com perfuração para sustentação; (a) vista superior e (b) vista lateral.

Pesou-se novamente (massa final). Como se tem o valor o valor da fração máxima de redução, que no caso da grafita é $m=0,396$ ⁽¹⁶⁾, pode se calcular a fração de redução atingida utilizando:

$$fr=1-fr_{\text{nov}} \quad (4.4)$$

$$\%fr=fr*100 \quad (4.5)$$

Sendo que o fr_{nov} é calculado como explicado no capítulo 4.3.9. As frações de redução atingidas durante estas experiências são reportadas em resultados, tabela 5.3.

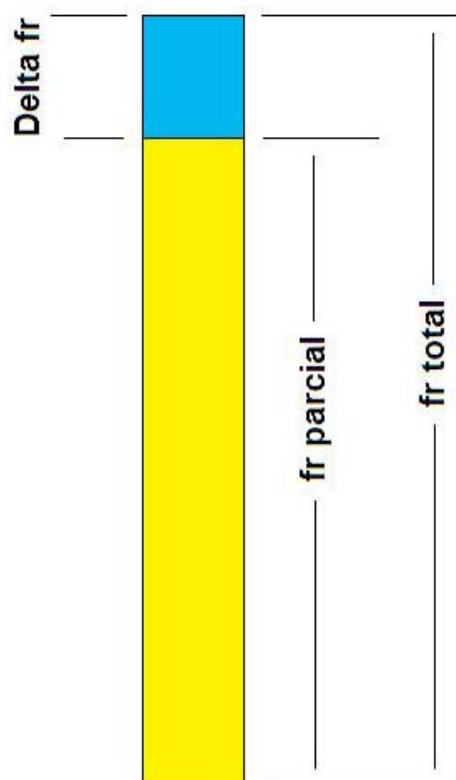


Figura 4.11. Representação esquemática da medição da fração de redução por métodos indiretos.

4.3.11 Medição do grau de coalescimento dependendo da composição, do tipo de conformação e da temperatura.

Uma das variáveis a ser estudada é o grau de coalescimento do produto obtido. Foram comparadas diferentes composições autorredutoras, tipos de conformados e temperaturas, com o intuito de entender melhor as variáveis do coalescimento e sua possível otimização. Apesar de o pó de ferro-carbono ter seu valor comercial, é desejável que os nódulos metálicos possuam um determinado volume, já que a maior volume dos nódulos, reduz a superfície específica dos mesmos, diminuindo suas possibilidades de re-oxidação.

Para medir o grau de coalescimento, o qual é proporcional ao diâmetro das partículas de ferro-carbono obtidas, o material foi desagregado pelo método do

tambor, ASTM E 279-97. Como não existem normas específicas de desagregação para pelotas autorredutoras, para validar este método foi comparado com a desagregação por moagem manual, em almofariz de porcelana (figura 4.15), levantadas suas análises granulométricas e analisada a dispersão entre ambos os métodos, como será descrito posteriormente. Para medir a granulometria do produto obtido, foram empregadas duas baterias de malhas, em ambos os casos seguindo a norma ASTM B 214-76. A primeira, com uma série de malhas para obter a distribuição da fração mais fina, utilizando as aberturas de malhas: 20, 32, 50, 100 e 150 *Tyler*. A segunda, com o intuito de medir a distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono, empregando-se aberturas de malha maiores apontada à continuação: 5/16, 3,5, 4, 7 20 *Tyler*. Na tabela 4.10 tem-se a relação entre as medidas *Tyler* e sua respectiva abertura em mm. Cada amostra foi analisada granulometricamente em três ocasiões consecutivas, sendo que os valores reportados representam a media para cada amostra assim como foi determinado a media do erro das medidas. A medição destas granulometrias e sua respectiva comparação geraram uma série de figuras mostradas nos resultados, figuras 5.12 a 5.37, e a tabela 5.5.

Tabela 4.10. Medidas *Tyler* com suas aberturas em mm associadas.

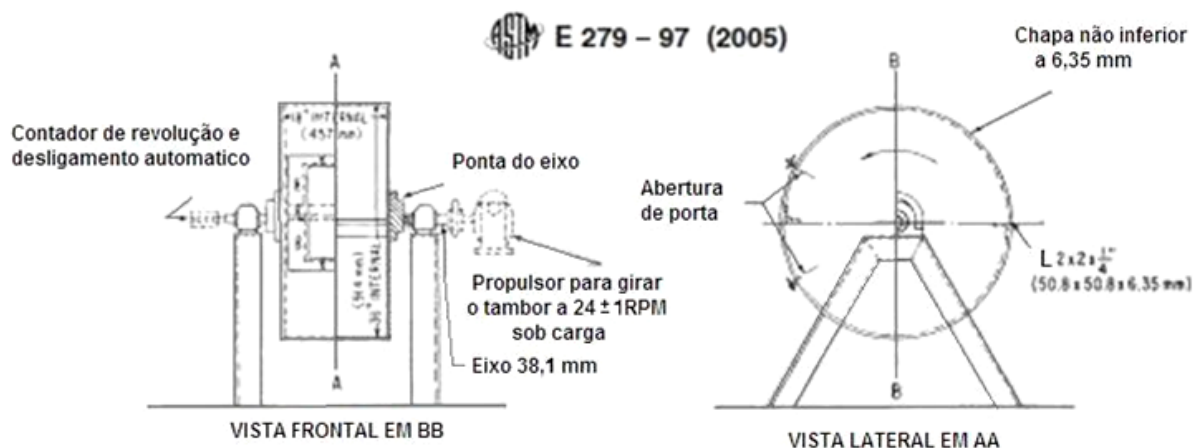
<i>Tyler</i>	Abertura (mm)	<i>Tyler</i>	Abertura (mm)
20	0,84	5/16	7,93
32	0,5	3,5	5,66
50	0,3	4	4,76
100	0,149	7	2,83
150	0,106	20	0,84

4.3.12 Desagregação do material pelo método do tambor (norma ASTM E 279-97).

Na ausência de normas específicas para desagregar conformados e misturas autorredutoras, foi seguida uma adaptação de uma norma aplicada a pelotas convencionais e sinter de minério de ferro, a norma ASTM E 279-97, a qual

estabelece um equipamento como mostrado na figura 4.12, o qual possui um tambor de 914 mm de diâmetro interno e 457 mm de comprimento interno, com uma porta de aceso. Possui dois levantadores em L opostos diametralmente, de 50,8x50,8x6,35 mm. Utiliza-se uma quantidade de amostra de 11,3 kg previamente desidratada, se processa a amostra em um ciclo de 200 revoluções com uma rotação de 24 ± 1 R.P.M. onde posteriormente é analisado granulometricamente.

Como neste caso a quantidade de material obtida nos ensaios em geral é inferior a 300 gramas foi redimensionado o tambor para se adaptar a esta realidade. O tambor de alumina de alta densidade tem como medidas 300 ± 1 mm de comprimento interno (figura 4.13 (a)) e 200 ± 1 mm de diâmetro interno (figura 4.13 (b)) aproximadamente, com dois levantadores em L de 50,8X50,8X1 mm.. O material previamente desidratado será processado durante 200 revoluções na montagem mostrada na figura 4.14, e posteriormente será analisada sua granulométrie, estabelecendo comparações entre a moagem manual e o teste do tambor, mostrando os resultados nas figuras 5.12 a 5.37.



Fonte: ASTM.

Figura 4.12. Montagem empregada na avaliação da resistência ao desgaste das pelotas de minério de ferro convencionais e sinter em concordância com a norma ASTM E 279-97.

ASTM B 214-07 Método de teste padrão para a análise por peneiras de pós metálicos (original em inglês).

ASTM E 279-97 Método padrão de teste para a determinação da resistência à abrasão de pelotas e sinter de minério de ferro pelo teste do tambor (original em inglês).

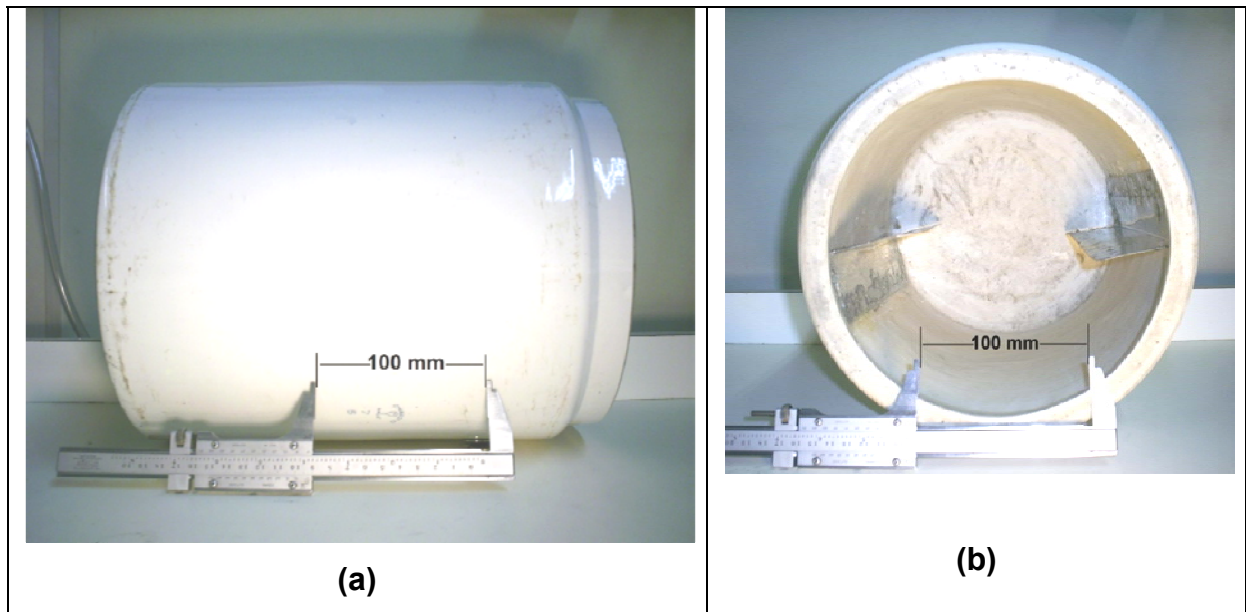


Figura 4.13. Jarra de cerâmica empregada no teste do tambor. (a) Vista lateral. (b) Vista frontal, mostrando os levantadores em L.



Figura 4.14. Montagem para a realização do teste do tambor.

4.3.13 Desagregação do material por moagem manual.

Para medir o grau de desagregação do método do tambor, esta foi comparada com a moagem manual, em almofariz de porcelana como da figura 4.15, pressupondo-se que esta moagem não teria força suficiente para triturar os nódulos de ferro-carbono, e sim as aglomerações de escória. As comparações entre ambos os métodos e os resultados da mesma aparecem reportados em resultados capítulo 5.4.1.



Figura 4.15. Almofariz de porcelana para moagem manual.

4.3.14 Estudo do efeito da recarga do material de saída, no processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.

No processo ITmk3 ⁽⁴⁴⁾ forma parte do procedimento a recarga na entrada do sistema dos nódulos de ferro-carbono que não atingiram o tamanho desejado. Para avaliar o efeito da recarga do material de saída no processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono, foi preparada uma mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de Baixo Teor, 20% de Coque de Petróleo, +5% de cal

processada no forno rotativo a 1773 K (1500°C). O produto deste processo foi novamente carregado com a matéria prima original, sem nenhum tipo de beneficiamento, em uma relação de 50% de matéria prima original, e 50% de recarga. O produto deste processo foi desagregado, analisado granulometricamente, realizando-se uma comparação entre o produto sem e com recarga.

4.3.15 Efeito do excesso de carbono.

O carbono nas pelotas autorredutoras cumpre duas funções básicas: a de reduzir o minério de ferro, e carburar a fase metálica. Como se explicou no item 4.3.2 (cálculo da relação minério-redutor para cada caso), na pelota autorredutora uma fração do carbono é adicionada para reduzir o minério de ferro e outra para carburar a fase metálica. Poder-se-ia pensar, que aumentar a quantidade de carbono destinada à carburação do ferro acima da necessária para atingir a composição eutética (excesso de carbono), aumentaria a concentração do carbono na fase metálica, aprimorando a fusão do ferro. Esta variável foi abordada em estudos anteriores ⁽¹⁶⁾, porém em forma estática, sem o material se movimentando. Neste caso, foi estudado o efeito do excesso de carbono na carga do forno rotativo (aproximadamente 15% de carbono da massa final de ferro). Empregou-se tanto misturas como pelotas autorredutoras, com minério hematítico de alto e baixo teor. As relações estudadas entre o carbono fixo do redutor e o minério de ferro sem a ganga foram as da tabela 4.11, sendo que para cada caso á variações dependendo da quantidade de ganga do minério e da quantidade de voláteis do redutor, conforme tabela 4.9.

Tabela 4.11. Composição das misturas empregadas para estudar o efeito do excesso de redutor, tanto para mistura como para pelotas autorredutoras, com minério hematítico de alto e baixo teor.

Mistura	Minério de ferro % em massa.	Redutor % em massa.
Carbono suficiente para redução mais correspondente a 5% em massa do ferro total.	80,0	20,0
Carbono em excesso	70,0	30,0

4.3.16 Efeito da fase líquida da escória no processo de carburação e coalescimento do ferro em pelotas autorredutoras.

Para estudar o efeito da fase líquida da escória no processo de carburação e coalescimento do ferro em pelotas autorredutoras, realizou-se a seguinte experiência: Preparam-se três tipos de pelotas. O primeiro grupo, as pelotas padrão, de 17 mm de diâmetro, com 95 % em massa de pó de ferro grau analítico mais 5% em massa de grafita, ambos menores que 100 *mesh*.

O Segundo grupo possui a mesma relação ferro-carbono, porém com 11,34 % em massa de escória de alta temperatura *liquidus* (≈ 2273 K), equivalente a 7% em massa de cimento das pelotas autorredutoras geralmente estudadas com minério de ferro. Neste caso a escória foi simulada com cimento Portland tipo ARI (alta resistência inicial), com uma composição esperada como mostrada na tabela 4.12.

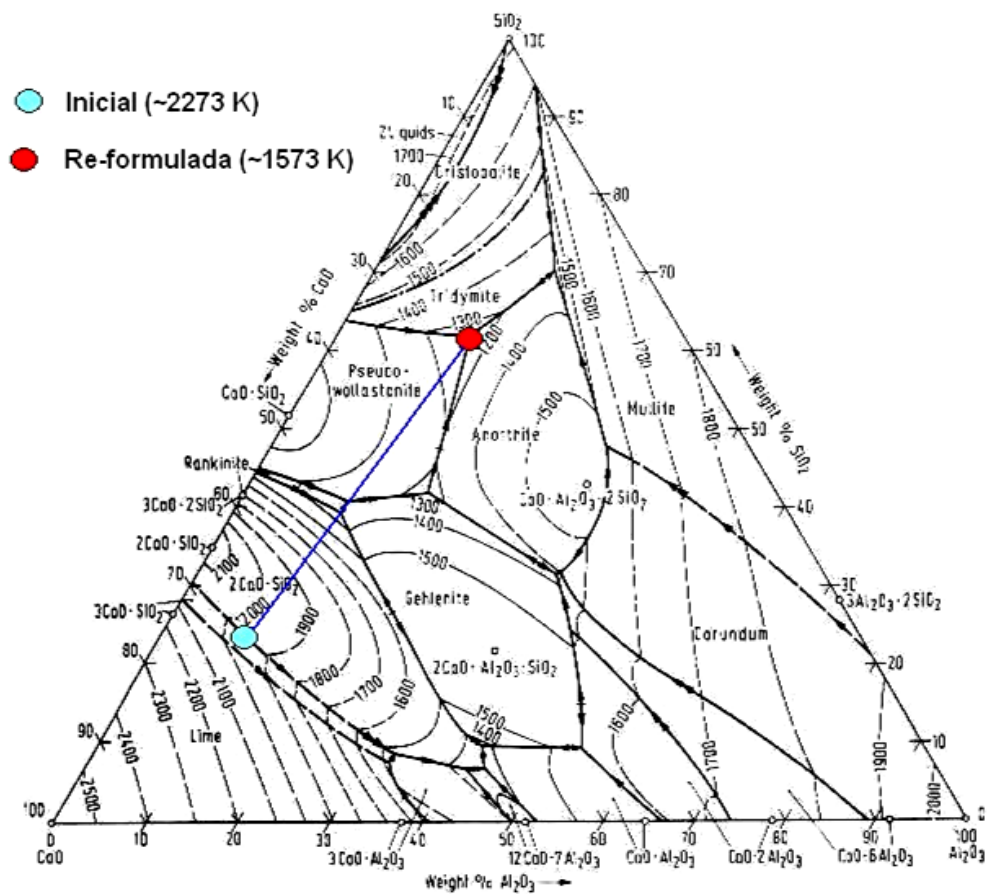
O terceiro grupo, com a mesma relação de ferro, escória e carbono, porém com escória de baixa temperatura *liquidus* (≈ 1573 K). Para este último grupo, a escória foi preparada previamente misturando-se cimento Portland tipo ARI com sílica e alumina nas quantidades calculadas para atingir a composição indicada, tabela 4.12.

A localização das ditas composições no diagrama ternário pode ser vista na figura 4.16.

Tabela 4.12. Composição da escória de alta e baixa temperatura *liquidus*.

Escória	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Escória de alta temperatura <i>liquidus</i> (T. <i>liquidus</i> ≈ 2273 K)	72,85	21,58	5,57
Escória de baixa temperatura <i>liquidus</i> (T. <i>liquidus</i> ≈ 1573 K)	23,33	62,86	13,81

Nota: a composição da escória (cimento Portland tipo ARI) foi levada a um sistema ternário CaO, SiO₂, e Al₂O₃, para estimativa da temperatura *liquidus*.



Fonte: referencia 34.

Figura 4.16. Localização das composições da escória no diagrama ternário.

A mistura para baixa temperatura *liquidus* foi fundida a 1673 K em cadinho de aço inox para garantir a obtenção da fase líquida, e posteriormente moída e adicionada às pelotas nas quantidades especificadas. As pelotas foram aglomeradas manualmente com 25% em massa de parafina, por dois motivos: o primeiro para evitar a aglomeração com água ou associados, o que poderia oxidar o ferro do sistema alterando a composição desejada das escórias ou reagindo com o carbono; e o segundo para simular uma baixa compactação na fabricação das pelotas como acontece na aglomeração manual ou nos sistemas pelletizadores.

É importante ressaltar que nesta experiência, é desprezível a presença de oxigênio, seja na atmosfera ou na forma de óxido facilmente redutível, o que diminui a possibilidade de carburação gasosa através de CO. Portanto, induzindo-se para que o sistema de carburação seja por vias sólido-sólido e/ou sólido-líquido. O ciclo térmico consistiu de desvolatilização a 723 K por 5 minutos, e depois processamento das pelotas a 1673 K, durante 10 minutos, em atmosfera de argônio com vazão de 2 NI/min.

A amostra foi resfriada em atmosfera de argônio. Realizaram-se análises das amostras obtidas no microscópio óptico, MEV e EDS. Também se realizaram quantificações da concentração de carbono via LECO, para o qual as amostras foram decapadas com ácido nítrico 1N, para eliminar quaisquer vestígios de carbono não associado à carburação do ferro.

4.3.17 Influência da escória líquida no transporte de carbono a 1673 K.

Para estudar-se a influência da escória líquida no transporte de carbono foi realizada a seguinte experiência:

Preparou-se uma escória base com temperatura *liquidus* ≈ 1573 K (1300°C) com composição: 23,33% de CaO, 62,86% de SiO₂ e 13,81% de Al₂O₃ em massa preparando-se duas amostras, em cadinhos de alumina, na qual tinha-se uma camada de redutor, uma camada de escória e no fundo uma camada de ferro metálico, conforme figura 4.17 (a). Em um caso adicionou-se 20% de FeO sobre a

massa de escória, obtendo-se o FeO com uma mistura de Fe_2O_3 mais Fe metálico aquecido a 1173 K (1000 °C). No segundo caso, a escória não possuía FeO. Posteriormente ambas as amostras foram sinterizadas e aquecidas a 1673 K (1400 °C) durante 2 horas. O perfil de composição tanto da camada de escória como da camada metálica foi levantada por EDS segundo a figura 4.17 (b).

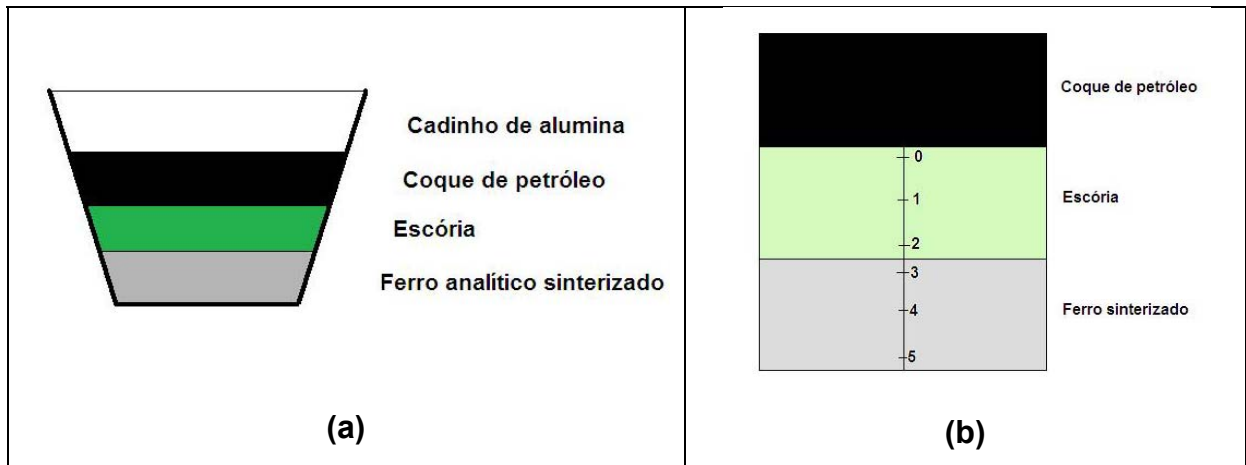


Figura 4.17. (a) Representação esquemática da experiência, e (b) Localização dos pontos de amostragem.

4.3.18 Cálculo do erro.

Para se ter uma idéia do erro cometido no procedimento experimental aplicou-se formulas básicas de estimativa de erro, ou no caso em que a precisão do equipamento fosse inferior ao erro estatístico tomava-se a precisão do equipamento como o erro final. As formulas empregadas foram:

$$\text{Média} = \bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (4.6)$$

$$\text{Desvio padrão sobre a média} = s = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$\text{Erro padrão da média} = \mathcal{E} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (4.8)$$

Então:
$$x = \bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (4.9)$$

Onde xi= os diferentes valores, e N= número de amostras.

Em conformidade com as normas:

ASTM E 29-06b e ASTM E 1488-02.

ASTM E 29-06b Práticas padronizadas para o uso de dígitos significativos nos dados de teste em conformidade com as especificações (original em inglês).

ASTM E 1488-02 Guia padronizada de procedimentos estatísticos para a utilização no desenvolvimento e aplicação de métodos de teste (original em inglês).

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 Determinação do tempo de residência em função da inclinação do forno rotativo.

No processo de redução, carburação e coalescimento, a variável tempo de processamento é uma variável vital. O tempo de residência é o tempo necessário para que o material transite pela totalidade do forno em condições pré-determinadas.

O tempo de residência necessário dentro do forno rotativo está relacionado com o perfil térmico para determinado processamento industrial. Neste caso em particular, como é conhecida a curva de redução a 1673 K (1400 °C) ⁽¹⁶⁾, sendo que o ciclo de redução é de aproximadamente 5 minutos, e tendo-se experiências bem sucedidas de carburação e coalescimento em períodos totais de 10 minutos, tem-se, por esses motivos, que um tempo de residência igual ou maior a 10 minutos na faixa de 1673 a 1773 K (1400-1500 °C) é considerado satisfatório.

O tempo de residência foi medido tanto para a mistura autorredutora como para as pelotas autorredutoras, já que o formato da carga é uma das variáveis que afetam o sistema. A curva foi obtida fixando um determinado ângulo e medindo o tempo necessário para que um marcador, uma bolinha de alumina, percorresse a totalidade do forno.

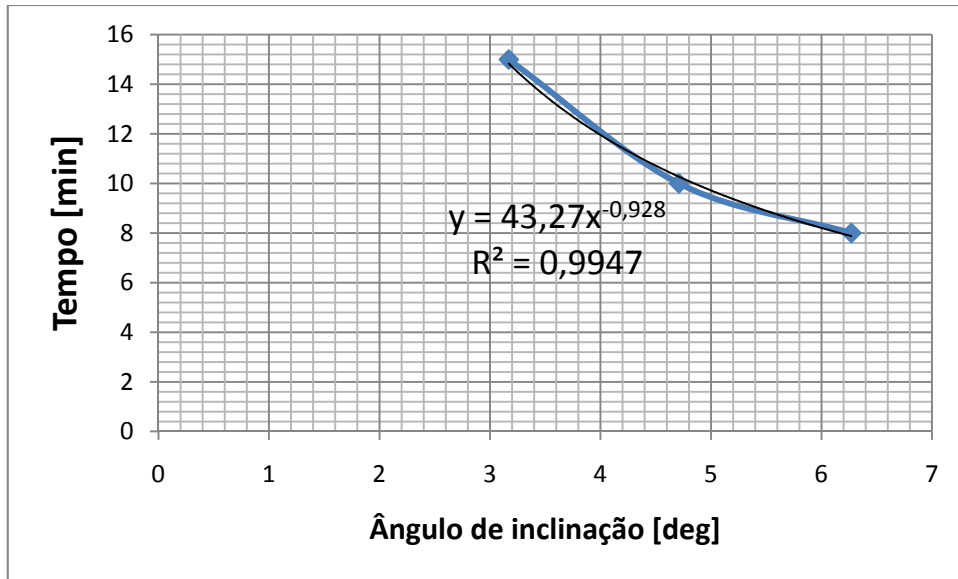


Figura 5.1. Tempo de residência no forno rotativo experimental. Mistura autorredutora, diâmetro interno=48 mm, L=1500 mm, rotação= 5 R.P.M.

Na figura 5.1 pode-se observar a relação entre o tempo de residência e o ângulo de inclinação com respeito à linha horizontal para as misturas autorredutoras.

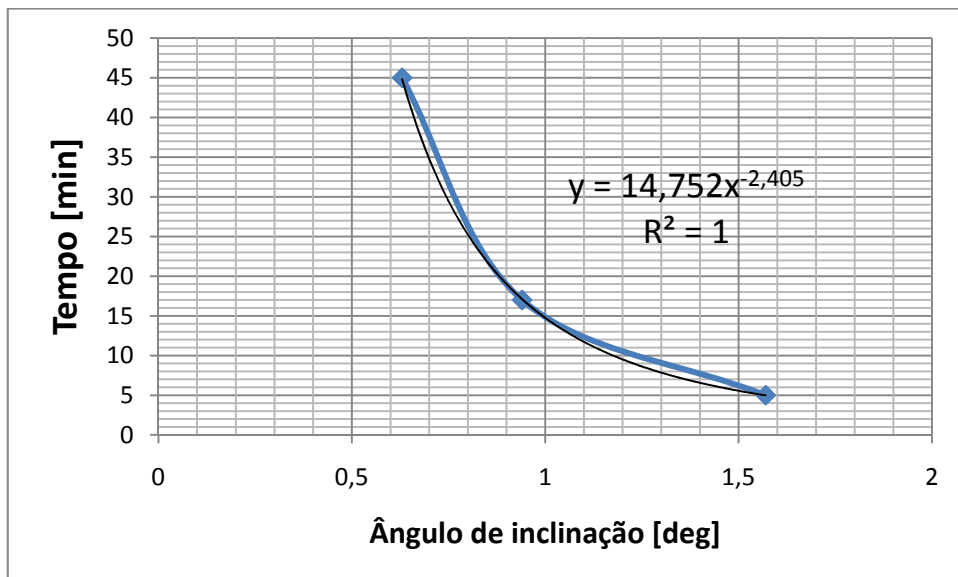


Figura 5.2. Tempo de residência no forno rotativo experimental. Pelotas autorredutoras, diâmetro interno=48 mm, L=1500 mm, rotação= 5 R.P.M.

Na figura 5.2 tem-se o tempo de residência das pelotas autorredutoras. Pelo fato de as pelotas terem uma geometria esférica, faz com que as mesmas fiquem mais sensíveis ao ângulo de inclinação, aumentando a velocidade de transito. Isto obriga

a adotar ângulos de inclinação menores para atingir o tempo de residência desejado. Durante o processamento das pelotas autorredutoras, pode acontecer o desprendimento de material ou deformação das mesmas, o que altera seu comportamento como esfera, o que pode gerar pequenas flutuações no tempo de residência, sem prejudicar seu processamento. Os ângulos de inclinação do forno rotativo para se ter um tempo de processamento aproximado de 10 minutos tanto para a mistura como para a pelota autorredutora estão reportados na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Inclinação do forno rotativo para atingir um tempo de processamento aproximado de 10 minutos.

Amostra	Ângulo para tempo \approx 10 minutos. [deg]
Mistura autorredutora	4,7
Pelota autorredutora	1,2

. Para saber quais ângulos de inclinação máximos toleram as pelotas sem entrar em movimento de rodagem, a partir do equilíbrio, foram feitas experiências com diversas pelotas em planos inclinados até obter que para pelotas autorredutoras, o máximo ângulo suportado, a partir do equilíbrio, para não ter movimentação de rodagem é:

$$\alpha \text{ máx} = 10^\circ \text{ [deg]} (\pm 0,1) \text{ (5.1)}$$

5.2 Medições da resistência mecânica a compressão das pelotas autorredutoras de minério de ferro.

Foram medidas as resistências a compressão das pelotas autorredutoras, sem processar, com tempo de cura superior aos 28 dias ⁽⁶¹⁾, calculando-se a média de 5 corpos de prova por amostra como explicado em materiais, métodos e equipamentos, capítulo 4.3.6, obtendo-se os resultados mostrados na tabela 5.2, detectando-se algumas peculiaridades:

-As pelotas aglomeradas com melaço apresentaram resistência mecânica similar às aglomeradas com cimento, sendo que possuíam um ciclo plástico bem maior.

-Em geral, as pelotas elaboradas com 70% de minério hematítico apresentaram maior resistência mecânica que as de 80% de minério hematítico.

Tabela 5.2. Resultados da resistência mecânica a compressão das pelotas autorredutoras de minério de ferro sem processar, com tempo de cura superior aos 28 dias.

Composição das pelotas	Resistência a compressão [kgf] ($\pm 1\%$)
80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, melaço.	6,14
80% de minério hematítico de baixo teor, 20% de coque de petróleo, +10% ARI.	5,12
78% de minério hematítico de baixo teor, 22% de coque de petróleo, +10% ARI.	7,96
80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, +7%ARI.	4,69
78% de minério hematítico de alto teor, 22% de coque de petróleo, +7%ARI.	5,80
80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, +10%ARI.	8,67
70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, +10 ARI.	16,38
Em conformidade com a norma ASTM E 382-07.	

5.3 Análises do processo de redução e fusão em forno rotativo.

Os processos de redução, carburação e coalescimento, tanto das misturas como das pelotas autorredutoras, foram analisados, fotografados e filmados durante o processamento das diferentes matérias primas. Na figura 5.3 têm-se as respectivas imagens ilustrativas, obtidas a frio, do (a) processamento de uma mistura autorredutora, e (b) do processamento de pelotas autorredutoras.

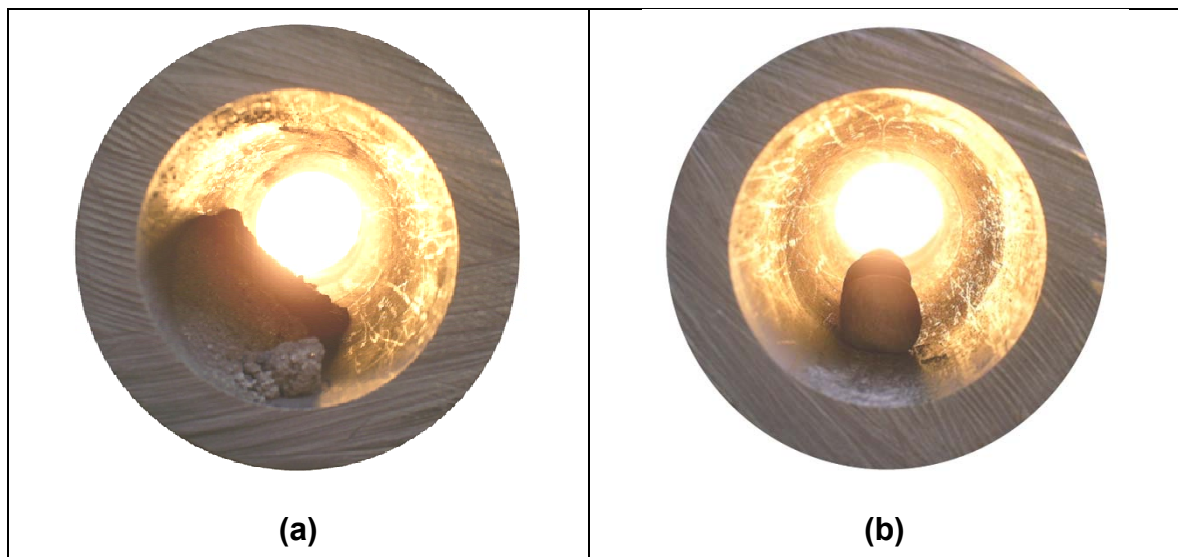


Figura 5.3. Imagens ilustrativas, obtidas a frio, do (a) processamento de uma mistura autorredutora, e (b) do processamento de pelotas autorredutoras.

Na figura 5.4 pode se observar uma representação esquematizada do processo de redução e fusão de uma mistura autorredutora genérica, conforme os fenômenos observados durante o processamento.

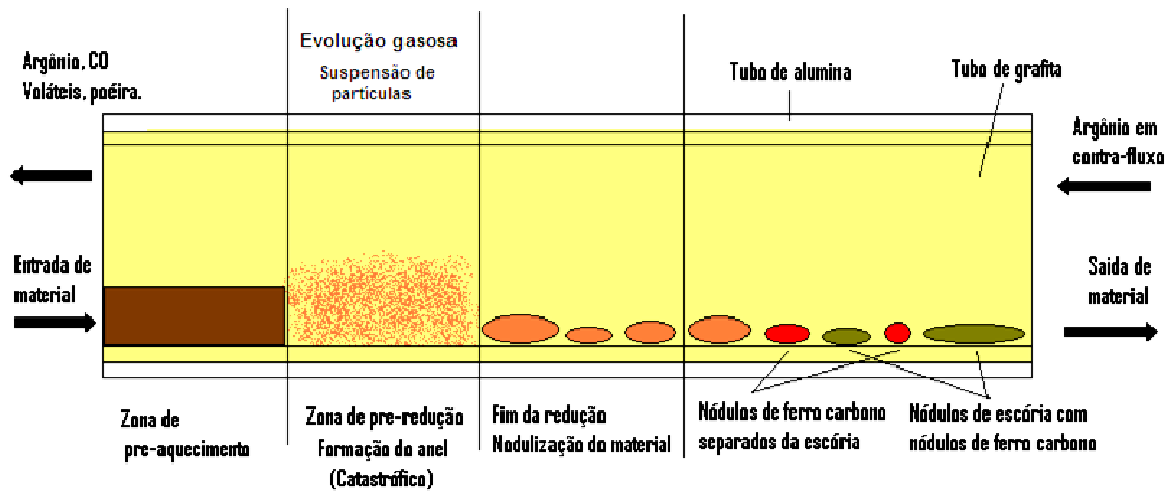


Figura 5.4. Processo esquemático de redução e fusão de mistura autorredutora.

Como se pode observar, no processamento o material é pré-aquecido, entra na zona de redução onde, pelo efeito da evolução gasosa, as partículas entram em suspensão, posteriormente começa o processo de aglomeração e separação de fases metálica e escória, obtendo-se como produtos nódulos de ferro-carbono de diferentes diâmetros, nódulos de escória e poeira de ferro, escória e carbono.

As variáveis de aglomeração serão estudadas e discutidas posteriormente. Quando a carga é mistura autorredutora, é notória a maior quantidade de poeira arrastada junto com os gases de saída do que no caso das pelotas autorredutoras, sendo este um problema também existente na indústria de cimento e contornado com um bom sistema de filtragem ⁽⁵²⁾.

Outro detalhe importante, é que a zona onde visivelmente tende-se a formação do anel (capítulo 3.13), coincide com a zona de reação de redução, caracterizada por uma contração volumétrica e evolução gasosa, onde existe um fenômeno de suspensão de partículas pela evolução gasosa, o que ajuda a controlar o processo de formação de anéis. No processo SL/RN a formação deste anel é reportada acontecer aproximadamente à temperatura de 1273 K (1000°C), e este anel é formado por determinados compostos, sendo que existem diversas formas de controlar e destruir o mesmo, conforme analisado na revisão bibliográfica ⁽⁵³⁾.

No caso das pelotas autorredutoras, figura 5.5, a pelota é pré-aquecida, entrando posteriormente na zona de redução, e posteriormente na zona de carburação e coalescimento.

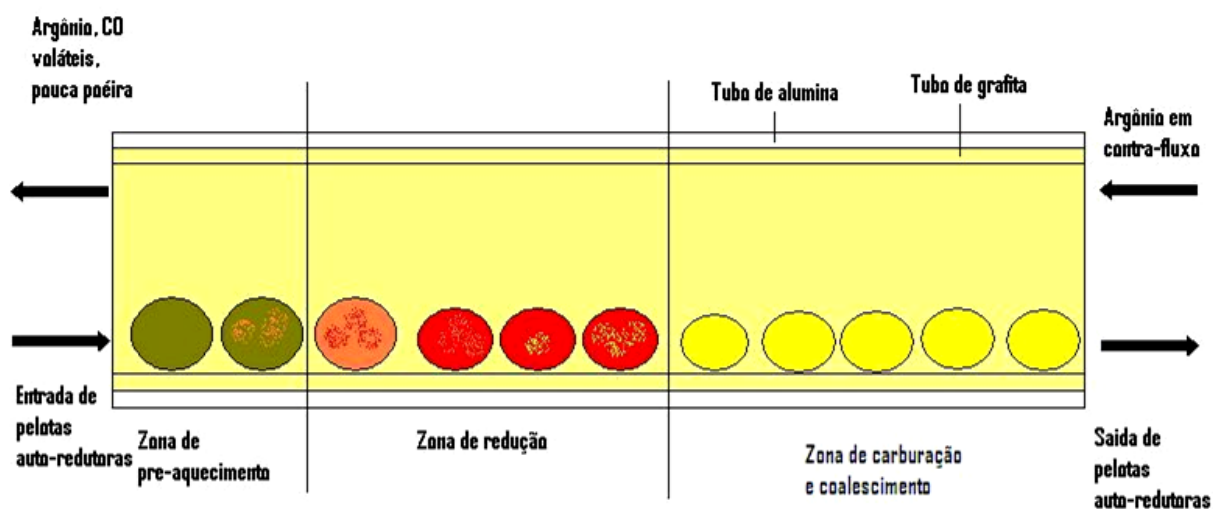


Figura 5.5. Esquema do processo de redução e fusão de pelotas autorredutoras.

É interessante notar que as pelotas pouco se desagregam no processo, mantendo-se a mesma proporção de material no avanço no forno, o que gera algumas vantagens: a primeira é a reduzida quantidade de poeira arrastada junto com os gases de saída se comparada com a mistura autorredutora, e a segunda é gerar uma menor tendência a formação do anel, já que o material permanece unido à pelota, com pouco desprendimento e adesão nas paredes do forno.

5.3.1 Processo de redução e fusão na presença de diferentes concentrações de escória e redutores com diferentes concentrações de voláteis.

Com o intuito de testar a efetividade do processo de redução e fusão em forno rotativo no intervalo de temperaturas entre 1673 e 1773 K (1400 e 1500°C), realizaram-se experiências empregando-se pelotas e misturas autorredutoras, com diferentes composições e temperaturas, como mostrado na tabela 4.9. O tempo de residência dentro do forno rotativo oscilava entre 10 a 15 minutos. Entre as experiências, destaque para os casos mais críticos, como trabalhar com grande

quantidade de escória, obtida a partir de um minério hematítico de baixo teor mais cimento ARI como aglomerante, e a segunda com um redutor com uma grande quantidade de voláteis, como é o caso do pó de serragem, ambos com suas características devidamente documentadas no capítulo 4.1. Em todos os casos, a fração de redução foi próxima dos 99% como mostrado na tabela 5.3 e discutido oportunamente.

No caso das pelotas com 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI o coalescimento foi aceitável em vista da grande quantidade de escória presente, e no caso da mistura de 43,5% de minério hematítico de baixo teor com 56,5% de pó de serragem, o coalescimento foi um dos melhores, como será discutido posteriormente, além de provar a possibilidade de reduzir diretamente minério de ferro com pó de serragem, sem necessidade de desvolatilizá-la.

5.3.2 Ação oxidante das misturas e pelotas autorredutoras.

Como foi descrito em materiais, equipamentos e métodos, capítulo 4.3.8, as paredes do tubo refratário foram recobertas por uma camisa de grafita com o fim de protegê-lo de eventuais aderências ou ataque químico. Apesar de os conformados e as misturas autorredutoras possuírem uma alta fração de material redutor, o comportamento da carga é oxidante, fato que deve ser levado em consideração na hora de projetar experiências à escala laboratorial ou em nível de processos industriais.

A causa disto é porque sempre haverá uma partícula oxidante em contato com uma determinada superfície, como por exemplo, a camisa de grafita. A camisa de grafita é consumida na zona de reação, especialmente no começo da zona quente, como pode ser observado nas figuras 5.6 e 5.7. Outra causa que não pode ser descartada é a infiltração de ar dentro do forno rotativo, a qual contribui no consumo do tubo de grafita. Este processo não pode ser confundido com abrasão mecânica, já que o material passa por duas zonas frias, uma antes e outra depois de reduzir, sendo que ditas zonas não apresentam desgaste. Se a ovalização da camisa de grafita for de

tal magnitude que interrompa o fluxo do material dentro do forno, tende-se a formar um anel de ferro como mostrado na figura 5.8.

Este anel não deve ser confundido com o anel clássico dos fornos rotativos (capítulo 3.13), já que este é o produto do consumo da parede de grafita e não da aderência de certas fases mineralógicas no refratário, e também o anel é formado em uma zona incomum, na saída do forno, lembrando que o forno experimental em questão possui uma característica atípica de que o material processado é resfriado antes de sair do reator, o que facilita a formação deste anel especial.

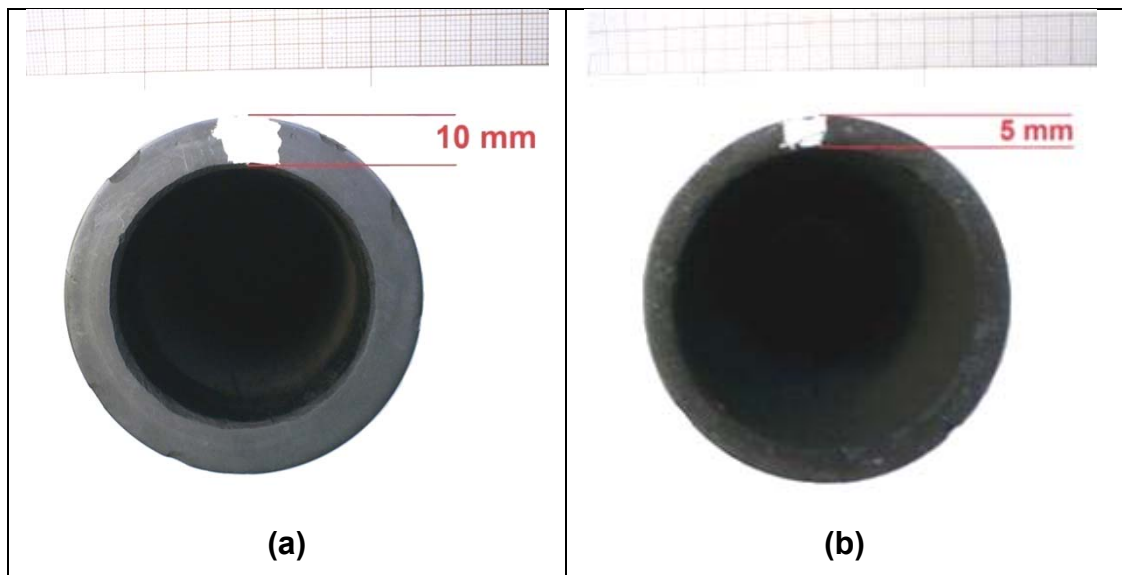


Figura 5.6. Consumo do tubo de grafita na zona quente do forno, secção transversal. (a) Região sem consumir, e (b) região consumida.

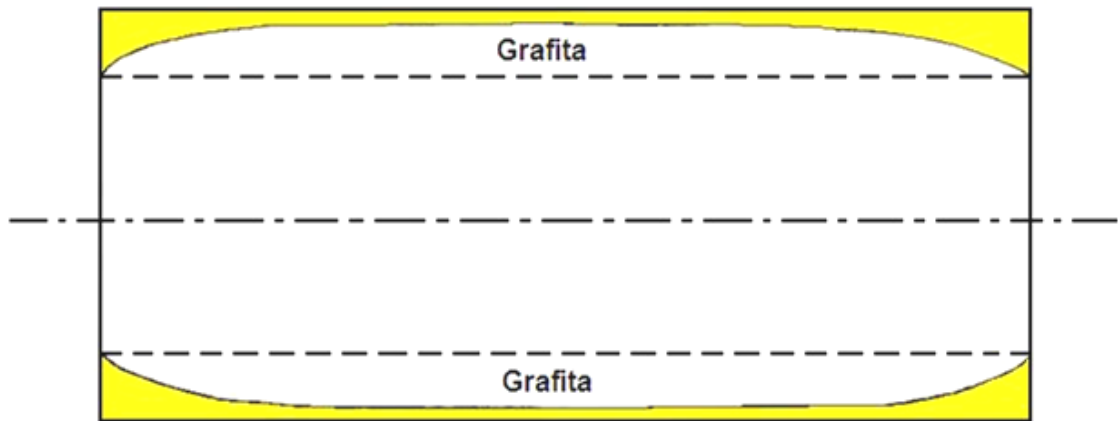


Figura 5.7. Esquema do consumo do tubo de grafita na zona quente do forno, na direção axial.

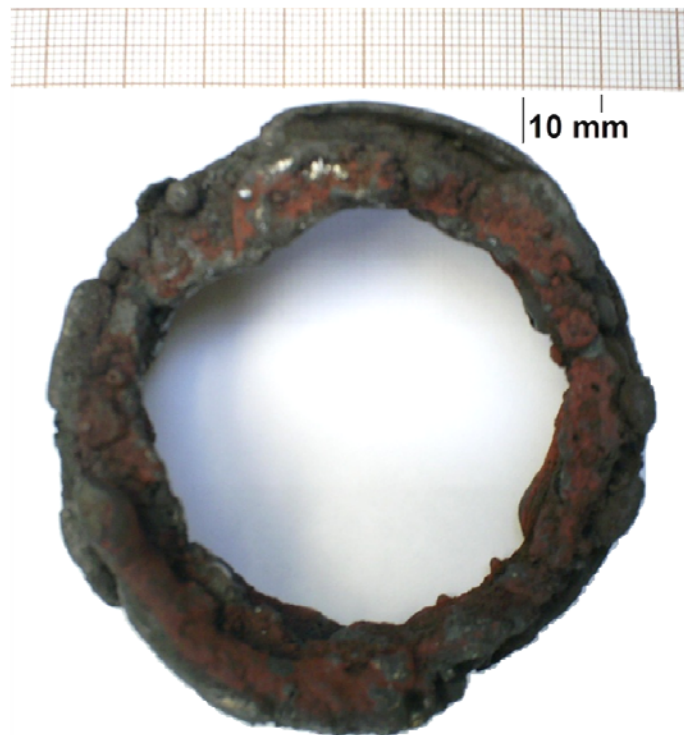


Figura 5.8. Anel de ferro-carbono produzido do consumo do tubo de grafita.

5.3.3 Medição da fração de redução.

Como mostrado em materiais métodos e equipamentos, capítulo 4.3.9, a fração de redução foi obtida por métodos indiretos. As amostras, após serem processadas no forno rotativo, foram misturadas com 10% a mais de grafita, desidratadas, pesadas, processadas novamente a 1673 K (1400 °C) durante 10 minutos no forno termogravimétrico, pesadas novamente, calculando a fração de redução como anteriormente explicado. Na tabela 5.3 têm-se alguns exemplos de frações de redução obtidos em diferentes casos. Em geral se pode afirmar que a fração de redução está acima de 98% tendo-se um bom desempenho. É bom lembrar que o processo de redução do minério de ferro, por efetuar-se em altas temperaturas, 1673-1773 K (1400-1500 °C) e com abundância de redutor, já que além do redutor próprio da mistura ou pelota autorredutora a reação acontece dentro de um tubo de grafita, a fração de redução tende a ser elevada.

Tabela 5.3. Fração de redução por métodos indiretos para diferentes composições e temperaturas.

Descrição	Fração de redução (%) (m=0,396)
Mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de Cal, a 1673 K (1400 °C).	98,3
Mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo,+10% ARI, a 1773 K (1500 °C).	98,7
Mistura autorredutora de 43,5% de minério hematítico de baixo teor, 56,5% de pó de serragem a 1773 K (1500 °C).	99,2
Pelota de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de Grafita, +10% ARI a 1773 K (1500°C).	98,8
Pelota de 78% de minério hematítico de alto teor, 22% de coque de petróleo, +7% ARI a 1773 K (1500°C).	99,1

Ao observar que a mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo,+10% ARI, a 1773 K (1500 °C) obteve uma fração

de redução de fr =98,7%, muito a pesar de possuir 33% em massa de escória no produto final, pode-se inferir que este processo permite reduzir minério de ferro com grandes quantidades de escória, como por exemplo, no caso de redutores com alto conteúdo de cinzas.

No caso da mistura autorredutora de 43,5% de minério hematítico de baixo teor, 56,5% de pó de serragem a 1773 K (1500 °C) tem-se uma fração de redução de fr= 99,2%, mostrando, com todas as ressalvas de uma primeira abordagem, a factibilidade de reduzir minério de ferro diretamente com pó de serragem.

5.3.4 Medição da concentração de carbono nos nódulos de ferro-carbono.

A concentração de carbono de alguns nódulos de ferro-carbono está reportada na tabela 5.4 sendo que todas estão ao redor da composição eutética, 4,3% de carbono, como esperado pelas condições de temperatura, tempo e disponibilidade de carbono. Na figura 5.9 se pode observar uma estrutura comumente encontrada com estas concentrações de carbono no ferro.

Tabela 5.4. Análise de concentração de carbono em um nódulo de ferro-carbono representativo da amostra via LECO.

Amostra	Concentração de carbono em massa (%)
Mistura autorredutora de 78% de minério hematítico de alto teor, 22% de coque de petróleo, a. 1773 K (1500 °C).	5,0 ±0,1
Pelota autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, +7% ARI a 1773 K (1500°C).	5,0±0,1
Mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita a 1773 K (1500 °C).	3,8 ±0,1

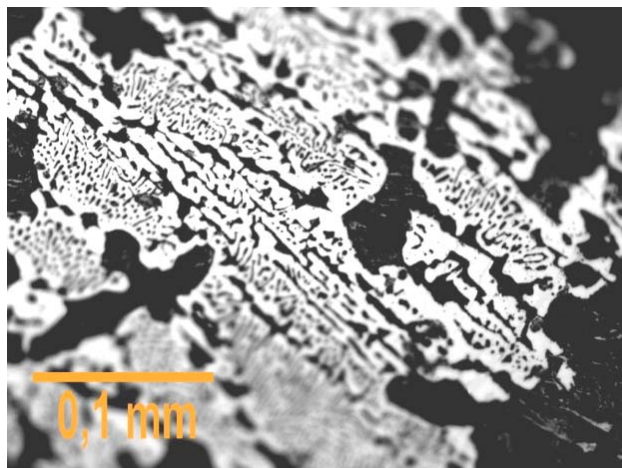


Figura 5.9. Microestrutura de um nódulo de ferro-carbono produto de uma mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, processada a 1773 K (1500°C), microscopia óptica, Nital 4%.

5.4 Estudo do processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.

As figuras 5.10 (a) e (b) mostram diferentes produtos obtidos pelo processamento de pelotas autorredutoras, embutidas em baquelita após aglomeração com éster de cianoacrilato, e preparadas metalograficamente. Ao realizarem-se cortes nas pelotas obtidas, observa-se um dado interessante: quando o teste é feito sem movimentar a carga, dito estático, como o obtido em ensaios termogravimétricos, tem-se que se forma um nódulo principal, justo na base da pelota, seguido de uma camada de nódulos secundários e escória no topo da amostra, figura 5.10 (a). Quando a amostra é obtida em um forno rotativo, observa-se que os nódulos maiores estão distribuídos na periferia das pelotas sendo que os nódulos de menor tamanho tendem a ficar no meio da mesma, figura 5.10 (b).

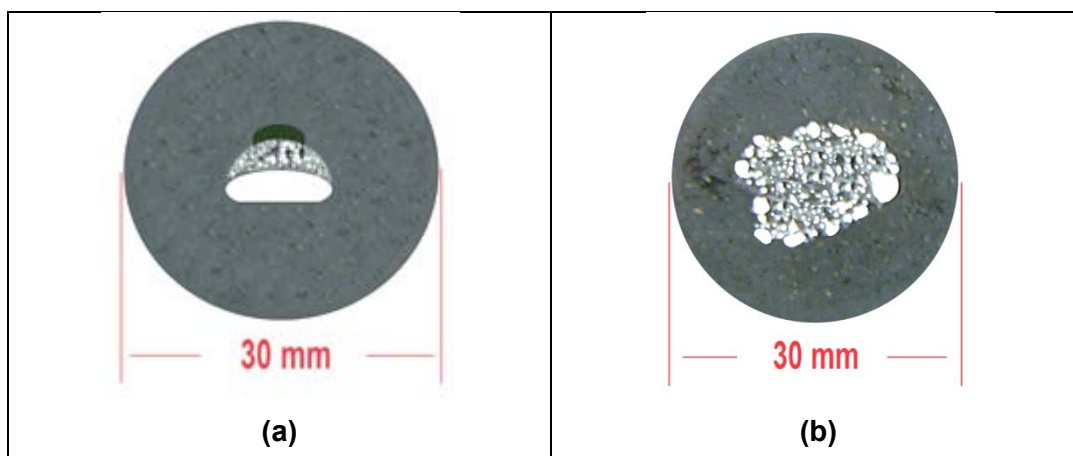


Figura 5.10. (a) pelota, teste estático, isotérmico, 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita +10% escória baixa temperatura *liquidus*, a 1673 K (1400°C). (b) Pelota, testada no forno rotativo, 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita +10% ARI, a 1773 K (1500°C).

Este fenômeno possivelmente possa ser explicado da seguinte maneira. Quando o ensaio é realizado sem movimentar a carga, o peso da pelota é aplicado sempre no mesmo ponto, ajudando a coalescer os pequenos nódulos, formando o nódulo principal na base da pelota, que por sua vez ajuda a coalescer mais nódulos, figura esquemática 5.11 (a). Quando o ensaio é realizado em um forno rotativo, como as pelotas estão constantemente girando, o ponto onde a força do peso é transmitida muda constantemente, fazendo com que se criem diferentes nódulos maiores na superfície da pelota como mostrado na figura esquemática 5.11 (b).

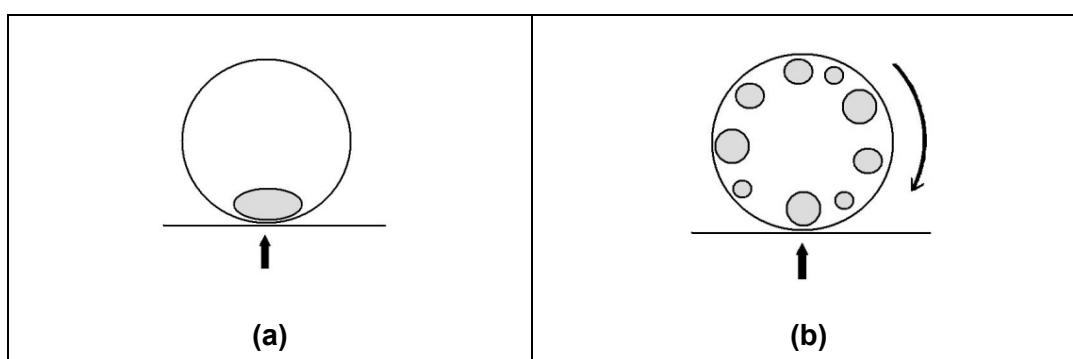


Figura 5.11. Representação esquematizada da formação dos nódulos de ferro-carbono em um sistema (a)estático e em um sistema com (b) rodagem como no forno rotativo.

Para determinar como as seguintes variáveis:

- Temperatura de processamento.
- Temperatura *liquidus* da escória.
- Quantidade de escória.
- Quantidade de redutor.
- Quantidade de voláteis do redutor;

afetam o processo de coalescimento para este sistema em estudo, foram realizadas análises granulométricas para medir o grau de coalescimento atingido em cada caso. Na medida em que maior porcentagem de massa fique retida na malha de abertura maior (> 7.93 mm), será considerado que se obteve um maior grau de coalescimento. As composições, temperaturas do forno e formatos empregados estão descritos na tabela 4.9.

5.4.1 Validação do teste do tambor (ASTM E279-97) como método de desagregação do material obtido.

Na ausência de normas específicas para desagregar misturas e pelotas autorredutoras foi empregada uma adaptação do teste do tambor da norma ASTM E279-97 como discutido anteriormente em materiais, equipamentos e métodos, capítulo 4.3.12. Para avaliar o grau de desagregação obtido com este teste, foram realizadas moagens manuais com as mesmas amostras, levantadas suas respectivas granulometrias e comparadas entre ambos os métodos, calculando a dispersão entre os dois.

Ao se analisar a figura 5.12 e 5.13 pode se observar que os resultados obtidos pelo teste do tambor (ASTM E279-97) ou por desagregação por moagem manual diferem muito pouco, sendo que a dispersão entre ambos os métodos é muito pequena permitindo validar o teste do tambor como um método eficiente para desagregar o material obtido. No anexo A pode se encontrar mais gráficos comparando os dois métodos.

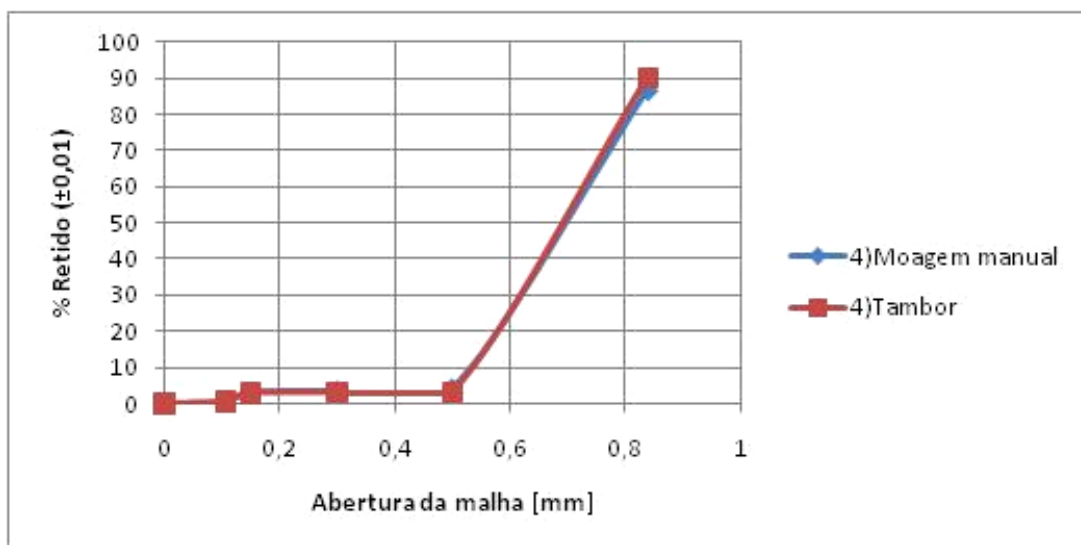


Figura 5.12. Comparação da granulometria final obtida por moagem manual e pelo teste do tambor para uma mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, + 5% de cal +50% de recarga, 1773 K (1500 °C).

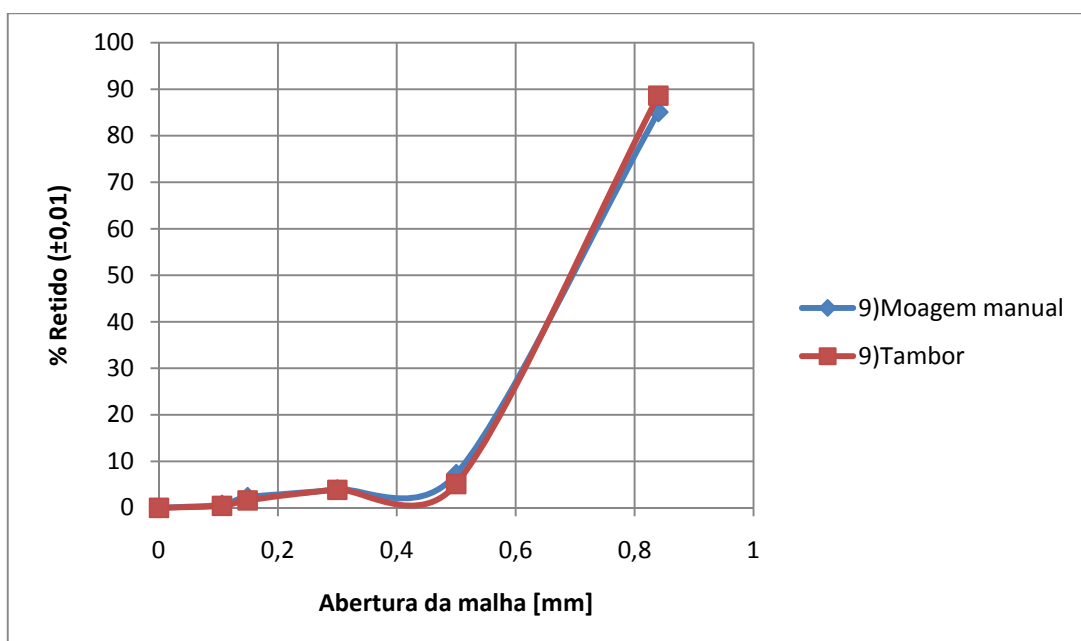


Figura 5.13. Comparação da granulometria final obtida por moagem manual e pelo teste do tambor para uma mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, 1773 K (1500 °C).

ASTM E 279-97 Método de teste padrão para a determinação da resistência à abrasão de pelotas e sinter de minério de ferro pelo teste do tambor (original em inglês).

5.4.2 Análise granulométrica dos nódulos de ferro-carbono desagregada pelo método do tambor (ASTM E279-97).

Nas figuras 5.14 e 5.15 têm-se as curvas das granulometrias acumuladas e retidas para as amostras n.7, a da pelota autorredutora de 71% minério hematítico de baixo teor, 29% de coque de petróleo, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C), e a amostra n.9, a mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, processada a 1773 K (1500 °C) respectivamente.

Da análise das figuras desprende-se que quando a amostra apresenta pouca porcentagem de coalescimento, como no caso da figura 5.14, tanto as curvas retidas como acumuladas crescem subitamente nas granulometrias menores, sendo que a curva retida apresenta valores baixos nas granulometrias de diâmetro de partícula maior.

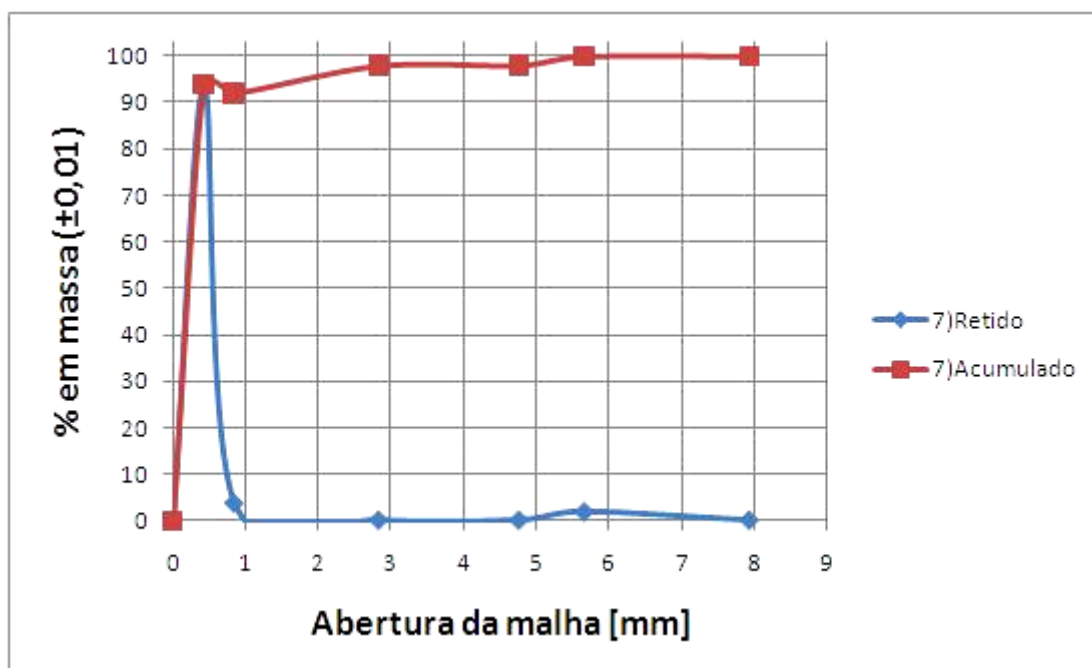


Figura 5.14. Curva retida e acumulada da análise granulométrica da pelota autorredutora de 71% de minério hematítico de baixo teor, 29% de coque de petróleo, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C).

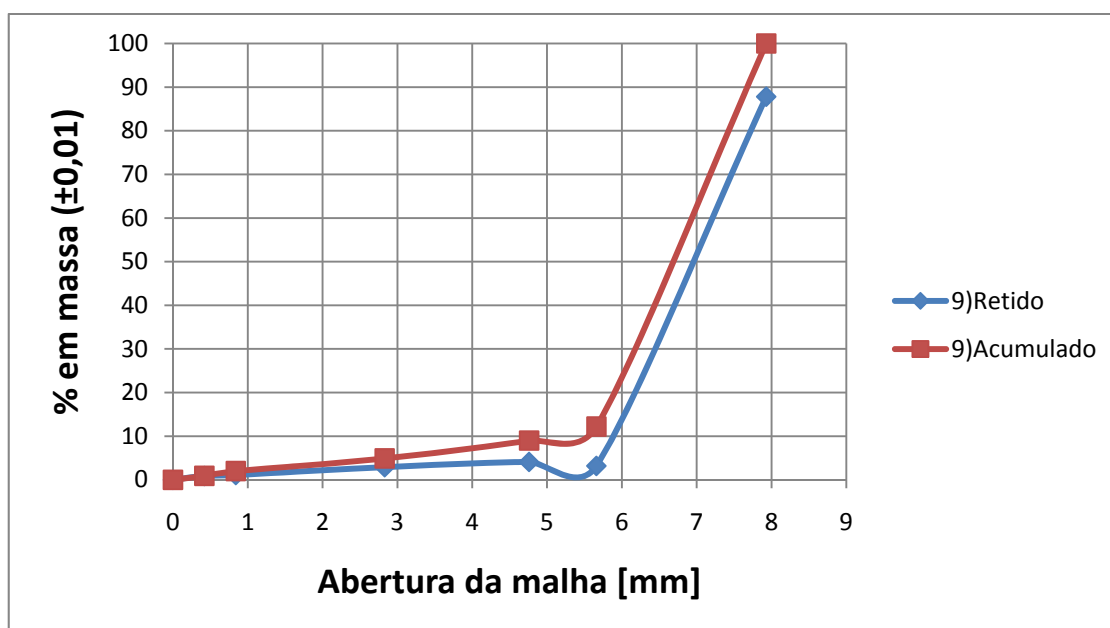


Figura 5.15. Curva retida e acumulada da análise granulométrica da mistura autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de Grafita, processada a 1773 K (1500 °C).

No caso de amostras que apresentam maior porcentagem de coalescimento, ambas as curvas crescem gradualmente na direção das granulometrias maiores, conforme a figura 5.15. Em anexos B aparecem outras figuras mostrando as curvas de material retido e do material acumulado para outras amostras. Na tabela 5.5 têm-se os valores obtidos de porcentagem de material retido e acumulado para cada granulometria das vinte amostras em estudo. Posteriormente serão discutidas as causas dos diferentes graus de coalescimento.

Tabela 5.5. Valores obtidos de porcentagem de material retido e acumulado para cada granulometria das amostras em estudo.

Amostra	Abertura em mm							Tipo
	0	-0,84	0,84	2,83	4,76	5,66	7,93	
1) Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +10% ARI (1400°C).	0,0	23,4	6,0	37,0	13,3	11,1	9,3	%Retido
	0,0	23,4	29,4	66,4	79,6	90,7	100,0	%Acumulado
2) Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +10% ARI (1500°C).	0,0	18,3	11,4	28,2	11,7	10,1	20,3	%Retido
	0,0	18,3	29,7	58,0	70,0	79,7	100,0	%Acumulado
3) Mistura 43,5% min hem B.T. 56,5 % pó de serr. (1500°C).	0,0	2,8	1,2	9,9	14,8	20,9	50,5	%Retido
	0,0	2,8	4,0	13,9	28,8	49,5	100,0	%Acumulado
4) Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +5% cal +50% recarga (1500°C).	0,0	1,9	2,1	8,2	5,8	9,9	72,1	%Retido
	0,0	1,9	4,0	12,2	18	27,9	100,0	%Acumulado
5) Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +5% cal (1400°C).	0,0	12,5	3,8	12,4	10,7	15,4	45,2	%Retido
	0,0	12,5	16,3	28,8	39,4	54,8	100,0	%Acumulado
6) Mistura 81% min hem B.T. 19% C.P. +5% cal (1500°C).	0,0	11,9	5,6	7,9	5,0	14,0	55,7	%Retido
	0,0	11,9	17,5	25,4	30,4	44,3	100,0	%Acumulado
7) Pelota 71% min hem B.T. 29% C.P. +10% ARI (1500°C).	0,0	94,0	3,8	0,1	0,1	1,9	0,1	%Retido
	0,0	94,0	97,8	97,9	98,0	99,9	100,0	%Acumulado
8) Pelota 71% min hem B.T. 29% C.P. +10% ARI (1400°C).	0,0	95,2	4,4	0,1	0,1	0,1	0,1	%Retido
	0,0	95,2	99,6	99,7	99,8	99,9	100,0	%Acumulado
9) Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. (1500 °C).	0,0	0,9	1,1	2,9	4,1	3,2	87,8	%Retido
	0,0	0,9	2,0	4,9	9,0	12,2	100	%Acumulado
10) Mistura 78% min hem A.T. 22% C.P.. (1500 °C).	0,0	1,4	1,2	4,3	3,5	1,7	87,9	%Retido
	0,0	1,4	2,6	6,9	10,4	12,1	100,0	%Acumulado
11) Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% B.B.=1, (1500 °C).	0,0	2,4	3,9	12,6	12,6	15,0	53,5	%Retido
	0,0	2,4	6,3	18,9	31,5	46,5	100,0	%Acumulado
12) Mistura 70% min hem A.T. 30% Gr. (1500 °C).	0,0	73,6	7,0	2,1	4,8	4,0	8,4	%Retido
	0,0	73,6	80,6	82,7	87,5	91,6	100,0	%Acumulado
13) Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. +7% ARI (1500°C).	0,0	42,6	25,5	7,5	6,8	0,0	17,6	%Retido
	0,0	42,6	68,1	75,6	82,3	82,4	100,0	%Acumulado
14) Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% ARI (1500°C).	0,0	42,8	31,3	9,7	1,1	0,1	15,1	%Retido
	0,0	42,8	74,1	83,8	84,9	84,9	100,0	%Acumulado
15) Pelota 78% min hem A.T. 22% C.P. +7% ARI (1500°C).	0,0	42,2	24,3	10,0	6,2	0,1	17,2	%Retido
	0,0	42,2	66,5	76,5	82,7	82,8	100,0	%Acumulado
16) Pelota 70% min hem A.T. 30% Gr. +10% ARI (1500°C).	0,0	92,5	3,9	0,2	0,0	3,4	0,0	%Retido
	0,0	92,5	96,4	96,6	96,6	100,0	100,0	%Acumulado
17) Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. Melaço, (1500°C).	0,0	25,2	7,8	8,9	12,1	15,9	30,1	%Retido
	0,0	25,2	33,0	41,9	54,0	69,9	100,0	%Acumulado
18) Mistura 81% min hem B.T., 19% C.P., +5% cal +2% fluorita (1400 °C).	0,0	3,0	1,5	2,3	2,1	9,0	82,1	%Retido
	0,0	3,0	4,5	6,8	8,8	17,9	100,0	%Acumulado
19) Mistura 81% min hem B.T., 19% C.P., +7% ARI, (1500 °C).	0,0	15,1	8,5	18,1	8,4	12,0	38,0	%Retido
	0,0	15,1	23,6	41,7	50,0	62,0	100,0	%Acumulado
20) Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% ARI, (1500 °C).	0,0	11,9	12,1	12,8	10,2	13,1	39,9	%Retido
	0,0	11,9	24,0	36,8	47,0	60,1	100,0	%Acumulado

Min: minério; Hem: hematítico; B.T: Baixo teor; A.T: Alto teor; C.P: Coque de petróleo; ARI: Cimento de alta resistência inicial, pó de serr.: pó de serragem; Gr: Grafita; B.B.: Basicidade binária.

5.4.3 Estudo do efeito da temperatura de processamento na distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono das misturas autorredutoras.

Na figura 5.16 tem-se uma comparação do efeito da temperatura na distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono no caso de uma mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo +10% de cimento Portland tipo ARI. É possível observar que para uma mesma composição e tempo de processamento, a amostra n. 2 processada a maior temperatura apresenta 20,3% de nódulos de ferro-carbono de diâmetro superior a 7,93 mm, contra 9,3% da amostra n. 1, o que permite deduzir que o incremento da temperatura aumenta a porcentagem de coalescimento. Na figura 5.18 têm-se imagens obtidas com as amostras em questão mostrando aglomerados de nódulos de ferro-carbono e escória comumente encontrados no processamento de misturas autorredutoras no forno rotativo experimental, estando sua presença relacionada com o grau de coalescimento obtido o qual será abordado nos capítulos posteriores.

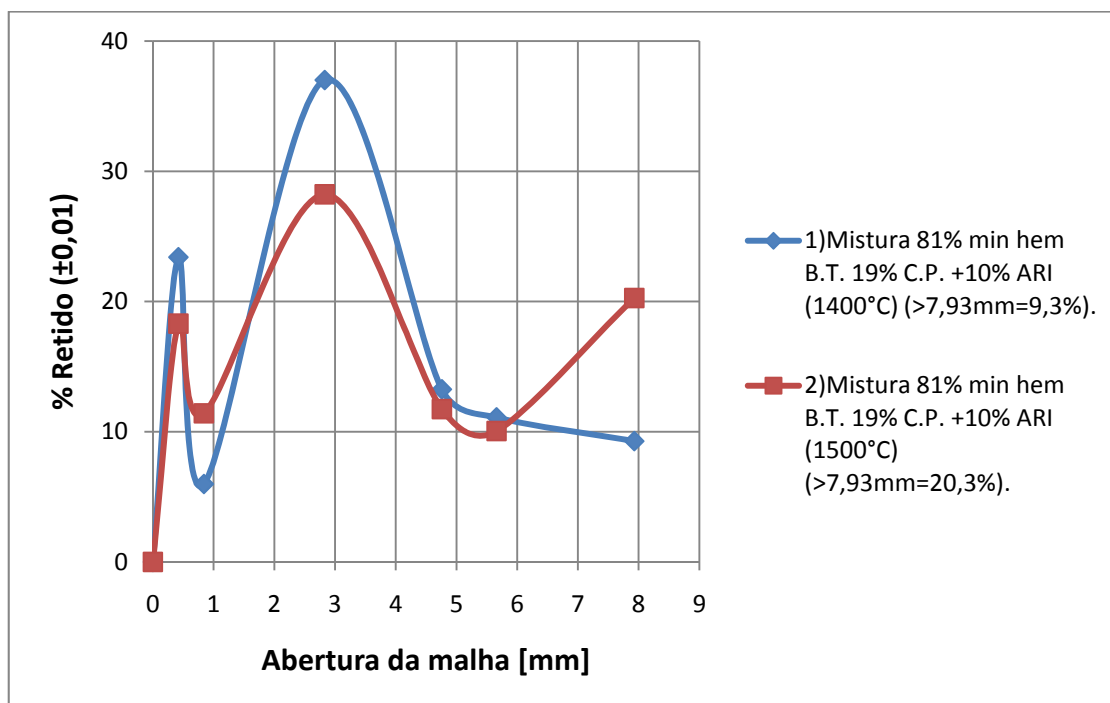


Figura 5.16. Efeito da temperatura de processamento sobre a granulometria dos nódulos de ferro-carbono no caso da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, + 10% de cimento Portland tipo ARI.

Na figura 5.17 tem-se o caso da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo + 5% de cal. Pode-se observar que igual ao caso anterior, o incremento da temperatura de 1673 (1400°C) a 1773 K (1500°C) fez com que a porcentagem de nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm passa-se de 45,2% a 55,7%, reforçando o fato de que o incremento da temperatura aumenta a porcentagem de coalescimento.

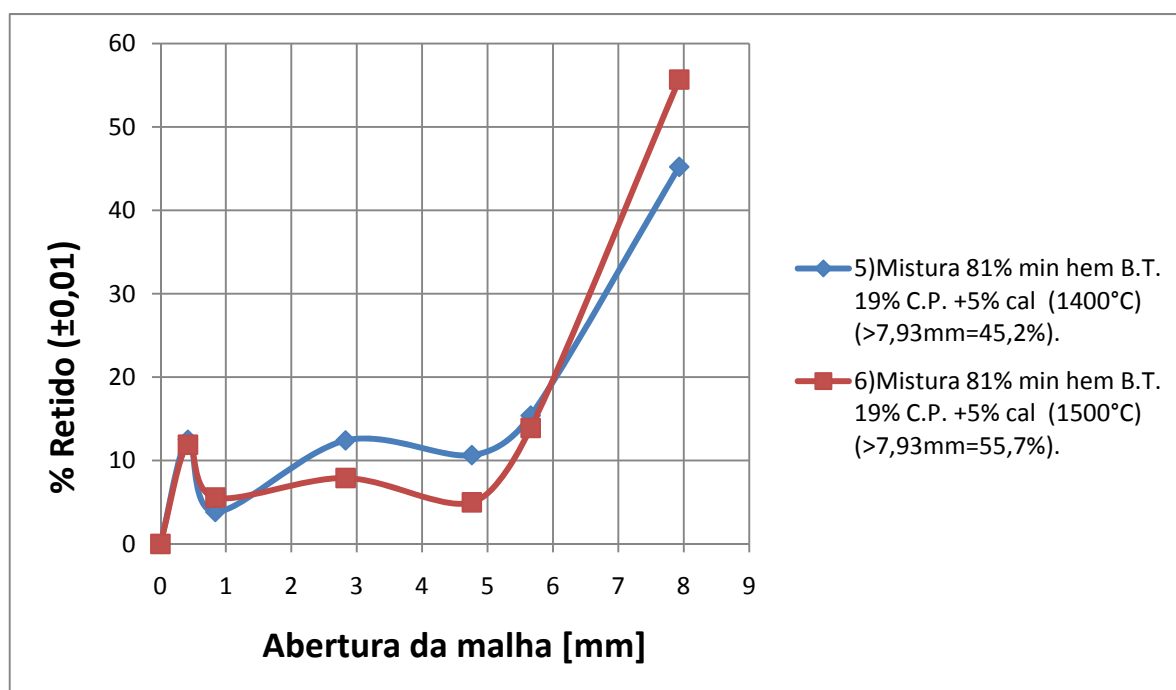


Figura 5.17. Efeito da temperatura de processamento sobre a granulometria dos nódulos de ferro-carbono no caso da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo + 5% de cal.

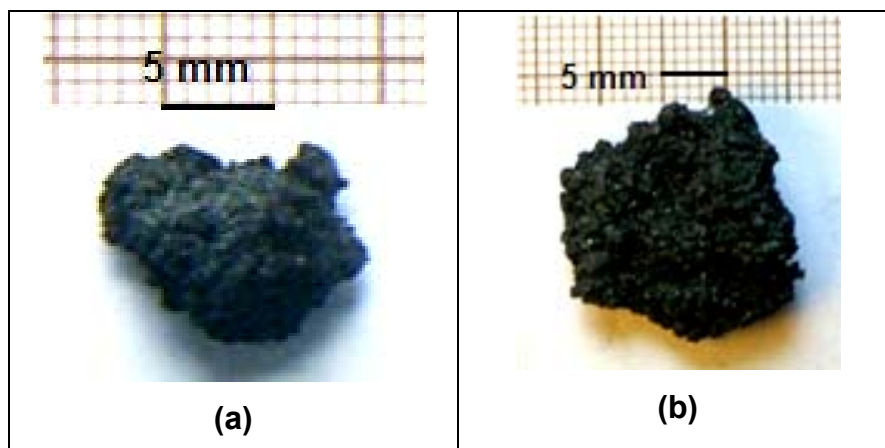


Figura 5.18. (a) Aglomerado de nódulos de ferro-carbono e escória a partir da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI processada a 1673 K (1400°C), (b) aglomerado de ferro-carbono e escória a partir da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C).

5.4.4 Estudo do efeito da recarga de material na distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono.

Na figura 5.19 tem-se a comparação da distribuição granulométrica da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal (n.6), a qual apresenta 55,7% de nódulos de ferro-carbono acima de 7,93 mm de diâmetro, e a mistura de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal, +50% de recarga (n.4) a qual possui 72,0% de nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm. A recarga sem nenhum tipo de beneficiamento aumenta em um 16,3% o coalescimento dos nódulos de ferro-carbono maiores.

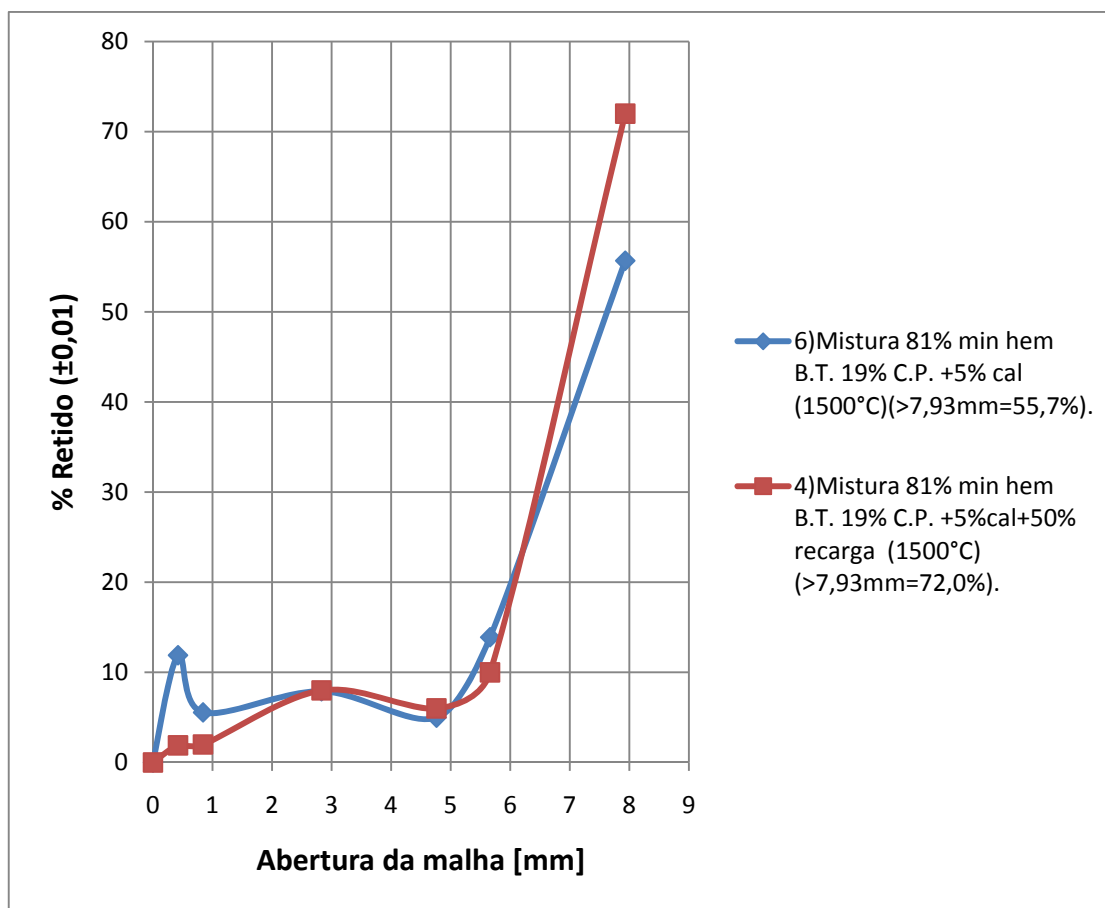


Figura 5.19. Comparação da distribuição granulométrica da mesma matéria prima com e sem recarga, nas mesmas condições de tempo e temperatura.

Na figura 5.20 se podem observar alguns nódulos de ferro-carbono obtidos (a) sem recarga e (b) com a recarga. Em ambos os casos apresentam um bom tamanho, porem chama a atenção o aumento do volume dos nódulos de ferro-carbono com a recarga. Na figura 5.21 se observa um corte transversal de um dos nódulos de ferro-carbono obtidos com a recarga encapsulado em baquelita, onde se confere que os mesmos são maciços, sem cavidades internas.



Figura 5.20. (a) Nódulos de ferro-carbono obtidos a partir da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal, processada a 1773 K (1500°C). (b) Nódulos de ferro-carbono obtidos a partir da mistura de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal +50% de recarga processada a 1773 K (1500°C).

A recarga de material favorece o coalescimento possivelmente porque os nódulos de ferro-carbono carregados desde o início do processo servem de substrato de crescimento para as partículas menores obtendo-se novos nódulos de ferro-carbono maiores.



Figura 5.21. Corte transversal de Nódulo de ferro-carbono fixado em baquelita obtido a partir da mistura de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal +50% de recarga processada a 1773 K (1500°C) mostrando ausência de porosidade.

Se a recarga sofresse algum tipo de beneficiamento, como por exemplo, separação magnética, separação por diferença de densidade, por granulometria, etc., eliminando a escória do processo, possivelmente o grau de coalescimento aumentaria ainda mais.

A recarga de material é diferente de aumentar o tempo do processamento. Isto pode ver-se porque o histórico de ambos os processos são diferentes, já que na recarga, tem-se em contato material processado com material não processado, e no aumento do tempo de processamento as partículas de diferentes tamanhos que conformam a carga passaram exatamente pelo mesmo processo, gerando diferenças na granulometria final obtida em cada um deles.

Esta diferença entre processar o material sem e com recarga esta esquematizada na figura 5.22. O recurso tecnológico de beneficiar o produto obtido e recarregá-lo no processo é utilizado no processo ITmk3, entre outros ⁽⁴⁴⁾.

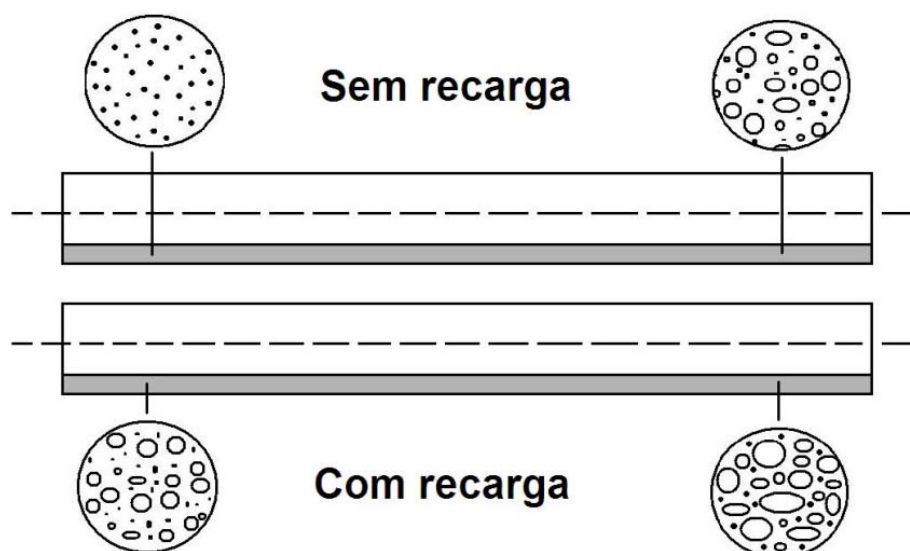


Figura 5.22. Comparação esquematizada do processamento de misturas ou pelotas autorredutoras com e sem recarga do produto de saída.

5.4.5 Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidas com redutor com voláteis e sem voláteis.

Estudou-se o efeito dos voláteis no processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono. Foram preparadas misturas e pelotas autorredutoras com coque de petróleo (aproximadamente 10,8% de voláteis) e com grafita (porcentagem de voláteis desprezível). Ambas foram processadas nas mesmas condições de tempo e temperatura.

Na figura 5.23 pode ver-se o caso aplicado a misturas autorredutoras, na qual se pode apreciar que entre ambas as amostras não houve diferença significativa tendo-se que em ambos os casos, a porcentagem de nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm foi de 88,0%.

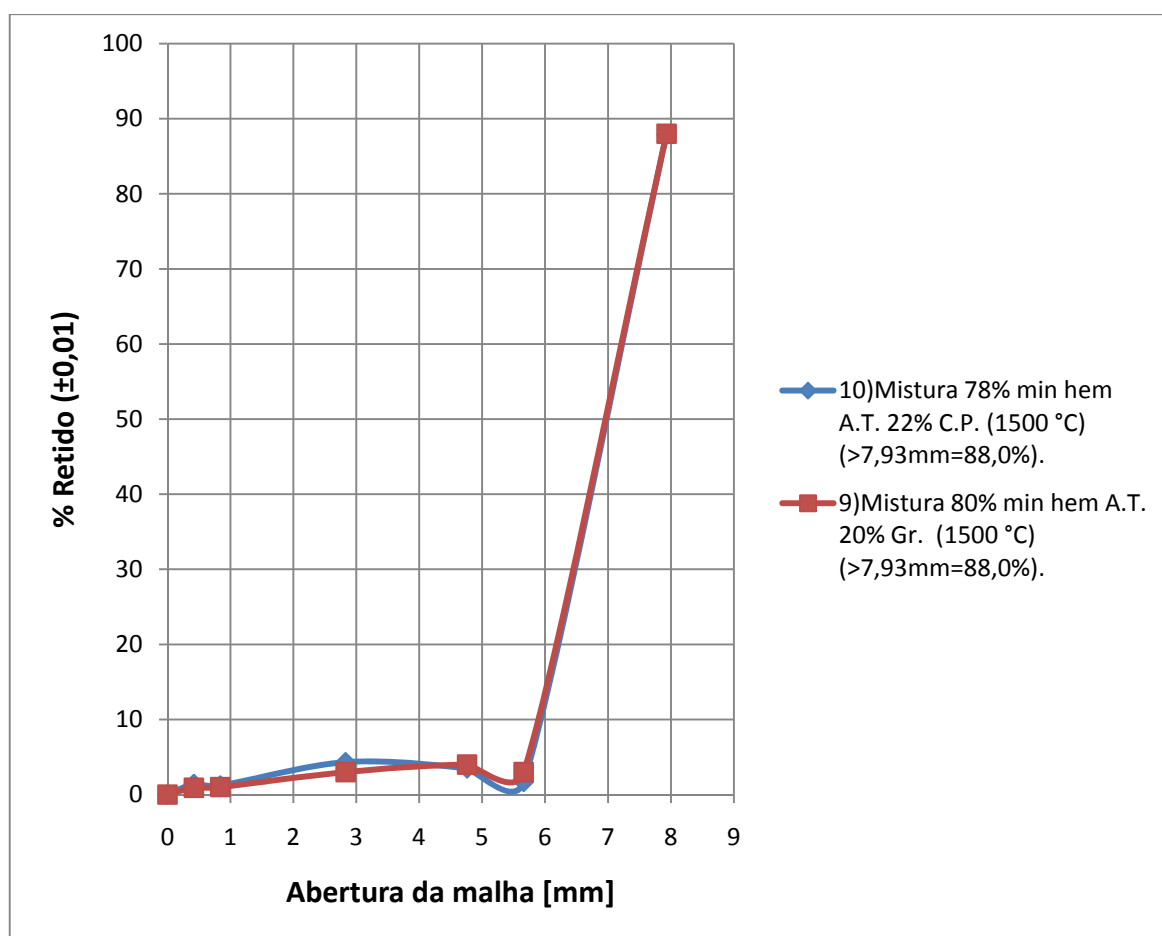


Figura 5.23. Comparação granulométrica dos nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de uma mistura autorredutora elaborada com redutor com e sem voláteis.

Na figura 5.24, na qual se comparam as pelotas autorredutoras preparadas com coque de petróleo e grafita, também é visível a ausência de diferenças importantes, pelo qual se pode inferir que a presença de voláteis, perto da porcentagem trabalhada (10,8%) não gera diferenças no processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono. Na figura 5.25 tem-se (a) uma visão geral do produto obtido e (b) detalhe dos nódulos de ferro-carbono obtidos com a pelota de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, +7% ARI processada a 1773 K (1500°C). A causa deste fenômeno, possivelmente se deva a que a maioria dos voláteis são desprendidos a baixas temperaturas, em torno de 623 K (350 °C), temperatura insuficiente para participar do processo de redução, carburação ou coalescimento dos nódulos de ferro-carbono, desta forma a presença deles pouco afeta o sistema.

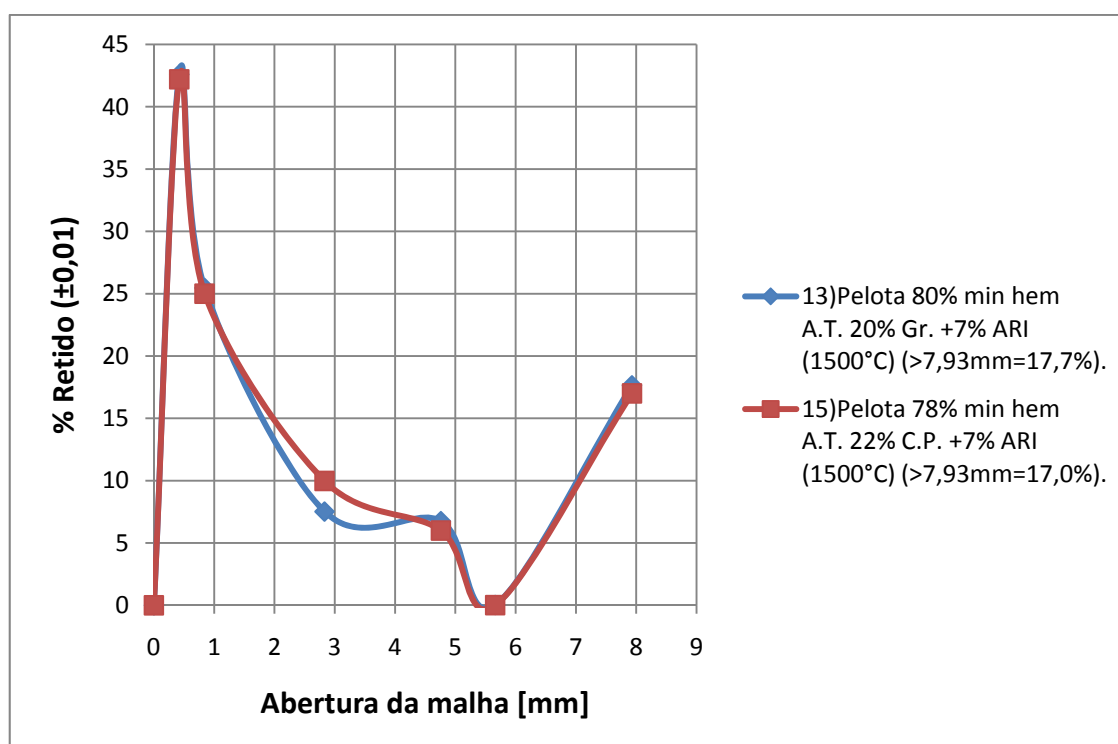


Figura 5.24. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de pelotas autorredutoras com redutor com e sem voláteis.

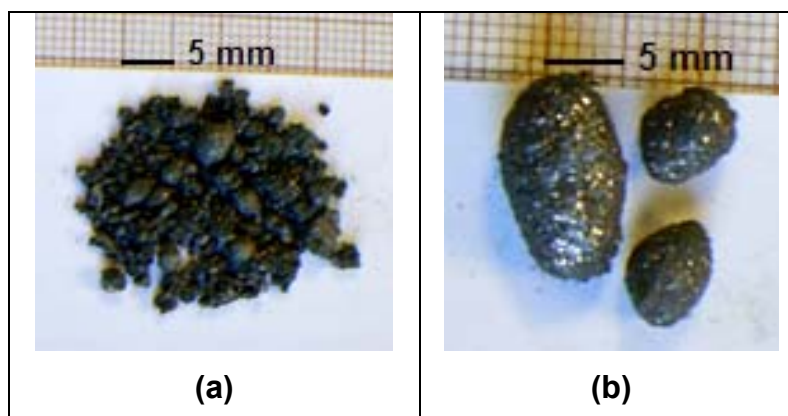


Figura 5.25. (a) Vista geral do produto obtido com a pelota de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, +7% ARI processada a 1773 K (1500°C). (b) Detalhe dos nódulos de ferro-carbono da mesma amostra.

5.4.6 Estudo do efeito do incremento do redutor acima das quantidades necessárias na distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono.

Na figura 5.26 tem-se a comparação das análises granulométricas dos nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de uma mistura autorredutora (n. 9) de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita processada a 1773 K (1500 °C), projetada para se obter uma carburação próxima dos 5% da massa do ferro total, e a outra, uma mistura (n. 12) autorredutora de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, processada a 1773 K (1500 °C) projetada para se ter excesso de carbono (aproximadamente 15% da massa total de ferro.).

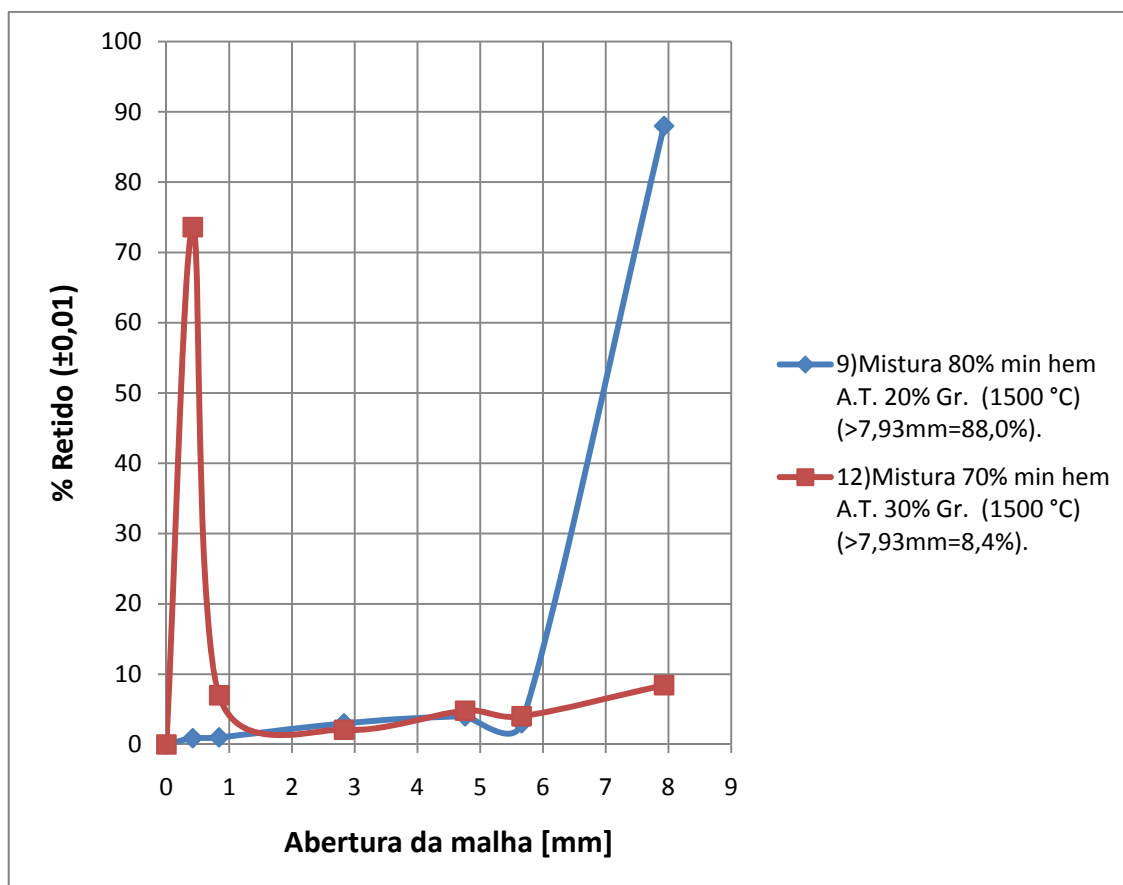


Figura 5.26. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidas a partir de misturas autorredutoras elaboradas com 20 e 30% de grafita da relação minério-redutor.

É possível observar que o excesso do redutor gera um perfil granulométrico dos nódulos de ferro-carbono inferior ao do seu semelhante com menos carbono. Este fato também é válido para as pelotas autorredutoras, n. 14 e n. 16 como se observa na comparação das granulometrias na figura 5.27.

Na figura 5.28 (a) tem-se uma visão geral do produto obtido com a mistura autorredutora de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, processada a 1773 K (1500 °C), e na figura 5.27 (b) tem-se a imagem de uma pelota autorredutora de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C).

Na figura 5.29 tem-se o corte transversal de uma de estas pelotas, mostrando praticamente a ausência de nódulos de ferro-carbono superiores a 0,84 mm, o que mostra o pouco coalescimento das partículas de ferro-carbono atingido neste caso em particular.

Como mostrado em outro estudo ⁽¹⁶⁾, inclusive com redutores como carvão vegetal e moinha de coque, o excesso de carbono obstaculiza o processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono, devido a que o ferro está saturado ou em processo de saturação de carbono e não consegue mais absorver-lo rapidamente, sendo que o restante do redutor age como material inerte, obstaculizando o contato e por adição o coalescimento dos nódulos de ferro-carbono, como esquematizado na figura 5.30 (a) e (b).

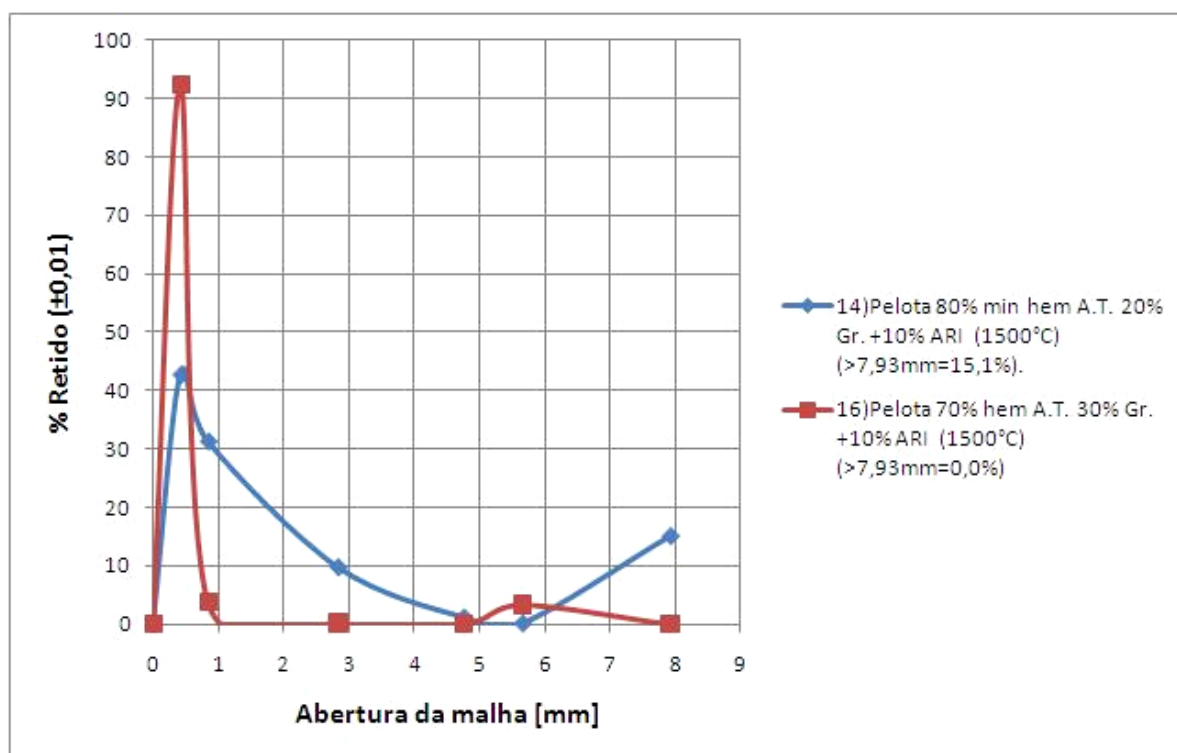


Figura 5.27. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidas a partir de pelotas autorredutoras elaboradas com 20 e 30% de grafita da relação minério-redutor.

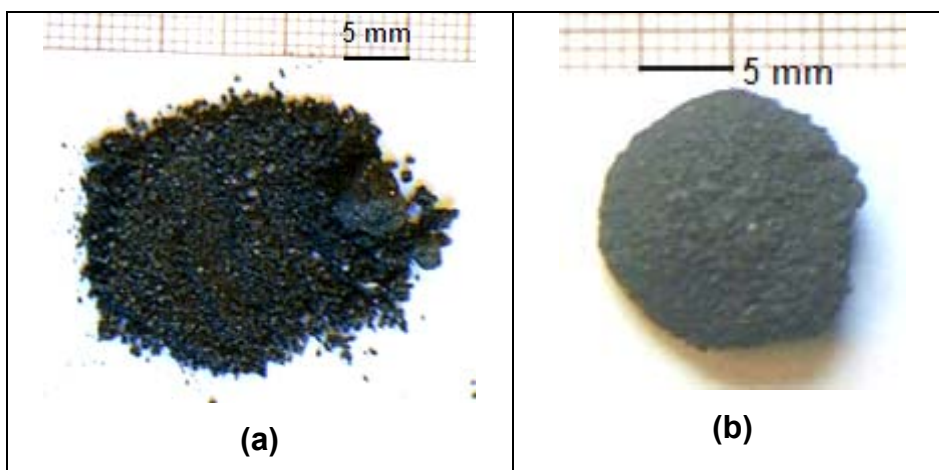
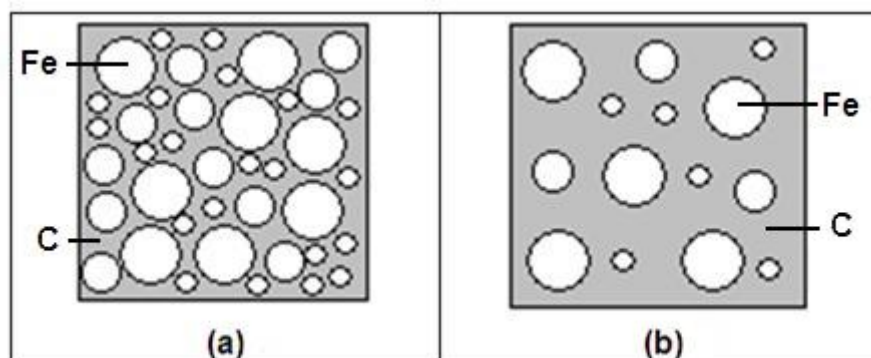


Figura 5.28. (a) vista geral da mistura autorredutora de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita processada a 1773 K (1500 °C). (b) Pelota de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C).



Figura 5.29. Corte transversal de uma pelota de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C).



Fonte: Referência 16.

Figura 5.30. Representação esquematizada do processo de coalescimento das partículas de ferro-carbono com uma mistura ou pelota autorredutora com (a) quantidade suficiente (b) excesso de redutor.

5.4.7 Comparação das análises granulométricas dos nódulos de ferro-carbono obtidas com misturas e pelotas autorredutoras, com a mesma composição e variáveis de processamento.

Na figura 5.31 tem-se a comparação das análises granulométricas dos nódulos de ferro-carbono obtidas com a mistura autorredutora n. 20 e a pelota autorredutora n. 14, ambas processadas durante o mesmo tempo e temperatura com a mesma composição química.

Na análise granulométrica, a mistura autorredutora possui uma fração de nódulos de ferro-carbono de 40% em massa de diâmetro maior que 7,93 mm, superior aos 15,1% em massa de diâmetro maior que 7,93 mm da pelota autorredutora, dando uma diferença de nódulos de ferro-carbono de 24,9% em massa com diâmetro maior que 7,93 mm a favor da mistura. Do anterior deduz-se que o grau de coalescimento é maior na mistura do que nas pelotas autorredutoras, isto provavelmente se deva ao fato da mistura autorredutora não ter uma estrutura restrita por uma geometria como no caso da pelota autorredutora gerando que os fenômenos de transporte de massa e calor se maximizem, ou pela existência de processos de segregação⁽⁵⁹⁾ de

material, nos quais os materiais mais pesados vão para o fundo da carga durante a rotação do forno auxiliando no coalescimento.

A modo de ilustração, com as devidas ressalvas experimentais e estatísticas pelo fato de estar comparando misturas autorredutoras diferentes com pelotas autorredutoras diferentes, é possível observar na tabela 5.6 que em geral, a média (67,1%) dos nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm provenientes das misturas autorredutoras é superior a média (20,0%) das pelotas autorredutoras, fato que confirma o anteriormente exposto.

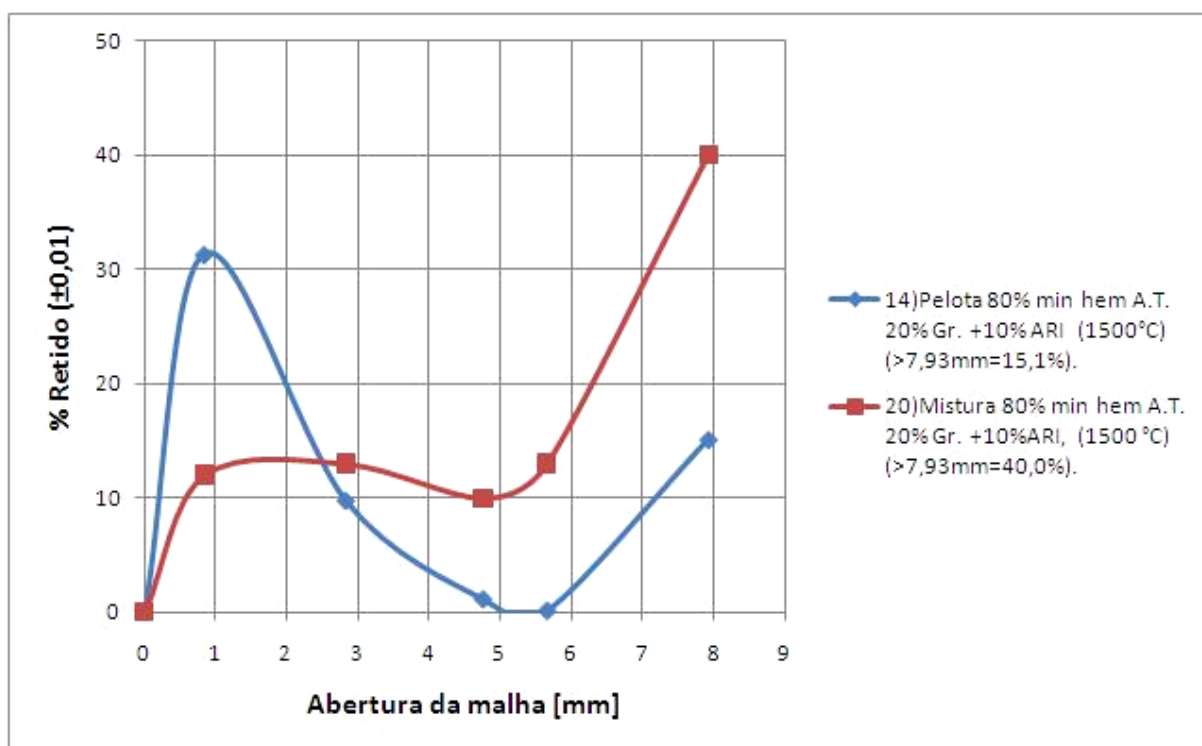


Figura 5.31. Comparação das análises granulométricas dos nódulos de ferro-carbono obtidas com misturas e pelotas autorredutoras, com a mesma composição e variáveis de processamento.

Tabela 5.6. Cálculo da porcentagem média de nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm para misturas e pelotas elaboradas com minério hematítico de alto teor.

Amostra	%Mistura (> 7,93 mm)	%Pelota (> 7,93 mm)
9) Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. (1500 °C).	87,8	-
10) Mistura 78% min hem A.T. 22% C.P.. (1500 °C).	87,9	-
11) Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% B.B.=1, (1500 °C).	53,5	-
13) Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. +7% ARI (1500°C).	-	17,6
14) Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% ARI (1500°C).	-	15,1
15) Pelota 78% min hem A.T. 22% C.P. +7% ARI (1500°C).	-	17,2
17) Pelota 80% min hem A.T. 20% Gr. Melação, (1500°C).	-	30,1
20) Mistura 80% min hem A.T. 20% Gr. +10% ARI, (1500 °C).	39,0	-
Média	67,1	20,0

Como anteriormente discutido, as misturas autorredutoras promovem um maior grau de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono do que as pelotas autorredutoras, porém existem outros pontos que devem ser levados em consideração na hora de escolher com qual formato trabalhar, pois tanto a mistura como as pelotas autorredutoras possuem outras vantagens e desvantagens que serão apresentadas a seguir:

5.4.8 Comparações das vantagens e desvantagens das pelotas e misturas autorredutoras.

Vantagens das pelotas autorredutoras:

- Evitam a dispersão de material durante o transporte.
- Diminui o arraste de partículas pelos gases dentro do forno rotativo.
- Permitem um leito poroso.
- Evitam a segregação de partículas por gravidade.
- Dificultam a formação do anel.

Desvantagens das pelotas autorredutoras:

- Precisam de infra-estrutura para ser produzidas.
- Necessidade de um aglomerante seja orgânico ou inorgânico.
- Requerem um processo de cura, necessitando de tempo e energia.
- Nos casos de aglomerantes inorgânicos, incremento da quantidade de escória.
- Limitação do transporte de massa e gases pela rigidez do aglomerado.

Vantagens das misturas autorredutoras:

- Produzidas por balanceamento da carga e mistura.
- Não precisam de aglomerante.
- Não requerem um processo de cura.
- A carga de escória é melhor controlada.
- Facilitam os processos de transporte de massa e gases durante o processamento.
- Possuem maior densidade aparente, aumentando a produtividade.
- Apresentam maior grau de coalescimento do que as pelotas autorredutoras.

Desvantagens das misturas autorredutoras:

- Facilita dispersão de material durante o transporte.
- Sensível ao arraste de partículas pelos gases dentro do forno rotativo.
- O leito pode se compactar, dependendo da pressão e da temperatura.
- Pode acontecer segregação de partículas por movimentação e gravidade.
- Mais propensas a formação de anel.

5.4.9 Estudo da influência da temperatura *liquidus* da escória no processo de coalescimento de nódulos de ferro-carbono de misturas autorredutoras processadas no forno rotativo.

Na tabela 5.7 estão representadas as diferentes composições das escórias calculadas com base no balanço de massa com o minério hematítico de baixo teor, e na tabela 5.8 têm-se as diferentes características de cada uma delas tais como basicidade binária e quaternária, temperatura *liquidus*, porcentagem final (escória-metal) etc.

Tabela 5.7. Composição calculada das diferentes escórias empregadas com o minério hematítico de baixo teor.

Escórias	Composição (% em massa)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₂	K ₂ O	MgO	MnO	CaF ₂
10% ARI	27,5	21,8	37,3	0,9	0,8	0,2	0,2	11,3	0,0
7% ARI	24,0	22,0	40,0	0,7	0,7	0,2	0,1	12,2	0,0
5% Cal	19,5	19,3	41,9	0,0	0,0	0,0	6,1	13,2	0,0
5%Cal + 2% CaF ₂	18,2	18,0	39,1	0,0	0,0	0,0	5,7	12,3	6,7

Tabela 5.8. Basicidade binária e quaternária, temperatura *liquidus* e porcentagem final das escórias empregadas com o minério hematítico de baixo teor.

Escórias	Basicidade binária.	Basicidade quaternária.	T <i>liquidus</i> ⁽⁶⁰⁾	% final (Escória/metal)
10% ARI	1,3	0,5	1973 K	33,0
7% ARI	1,1	0,4	1973 K	30,1
5% Cal	1,0	0,4	2073 K	27,9
5%Cal + 2% CaF ₂	1,0	0,4	1623 K	30,1

As composições das escórias calculadas com base no balanço de massa com o minério hematítico de alto teor estão reportadas na tabela 5.9, assim como as características de cada uma delas estão reportadas na tabela 5.10.

Tabela 5.9. Composição calculada das diferentes escórias empregadas com o minério hematítico de alto teor.

Escórias	Composição (% em massa)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₂	K ₂ O	MgO	MnO	CaF ₂
10% ARI	67,7	20,0	5,2	2,9	2,8	0,8	0,6	0,0	0,0
7% ARI	67,7	20,0	5,2	2,9	2,8	0,8	0,6	0,0	0,0
10% B.B=1	50,0	50,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5.10. Basicidade binária e quaternária, temperatura *liquidus* e porcentagem final das escórias empregadas com o minério hematítico de alto teor.

Escórias	Basicidade binária.	Basicidade quaternária.	T <i>liquidus</i> ⁽⁶⁰⁾	% final (Escória/metá)
10% ARI	3,4	2,7	2273 K	16,2
7% ARI	3,4	2,7	2273 K	11,3
10% B.B=1	1,0	1,0	1773 K	16,2

Na figura 5.32 é possível observar a comparação granulométrica dos nódulos de ferro-carbono obtidos a partir da mistura autorredutora (n. 20) de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita +10% ARI, processada a 1773 K (1500°C), com a mistura autorredutora (n. 11) de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita +10% de escória de basicidade binária =1.

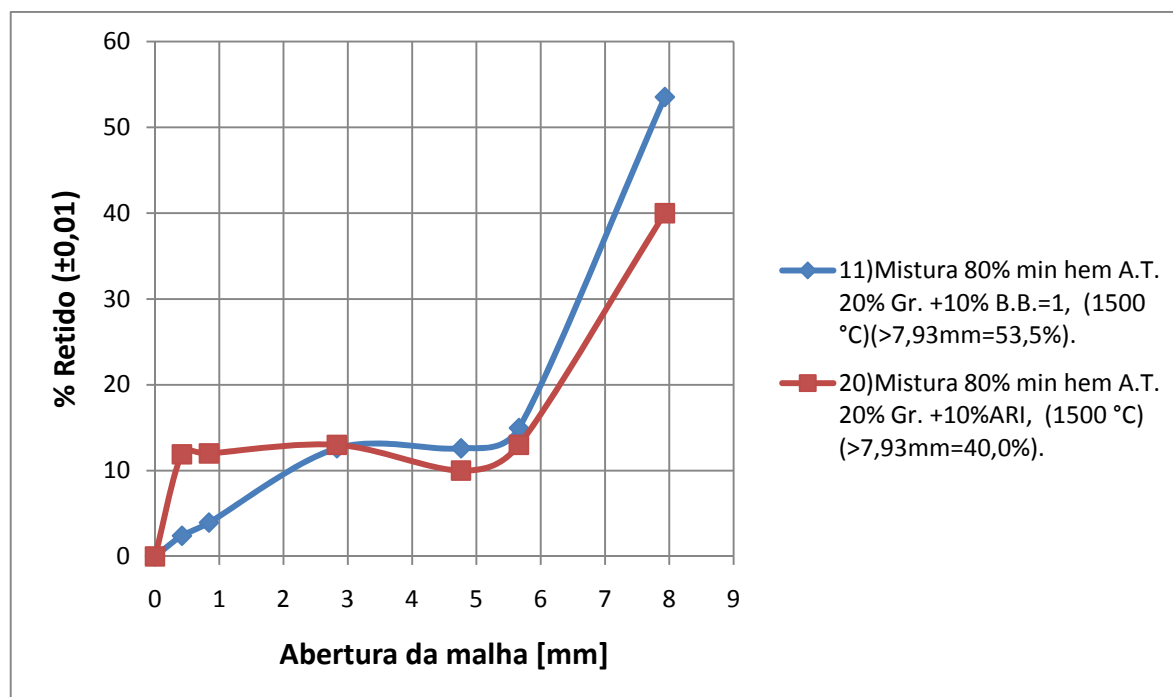


Figura 5.32. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidos com a mesma mistura autorredutora com igual quantidade de escória com diferentes temperaturas *liquidus*.

É notável que a mistura autorredutora com a escória com basicidade binária =1, cuja temperatura *liquidus* foi determinada aproximadamente em 1773 K (1500 °C) ⁽⁶⁰⁾ apresenta um maior grau de coalescimento (>7,93 mm = 53,5%) que a mistura autorredutora com escória formada basicamente por cimento tipo ARI (>7,93mm=40,0%), com temperatura *liquidus* de aproximadamente 2273 K (2000 °C) ⁽⁶⁰⁾.

Na figura 5.33 tem-se a comparação granulométrica dos nódulos de ferro-carbono da mistura autorredutora (n. 5) de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19 % de coque de petróleo, +5% de cal, processada a 1673 K (1400°C) e a mistura autorredutora (n. 18) de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5%cal +2% fluorita, ou seja, exatamente a mistura anterior com a adição de 2% de fluorita. A amostra n. 18, a que possui 2% de fluorita apresentou um maior grau de coalescimento (>7,93 mm = 82,1%) que a amostra que não tinha fluorita, a n. 5. (>7,93 mm = 45,2%).

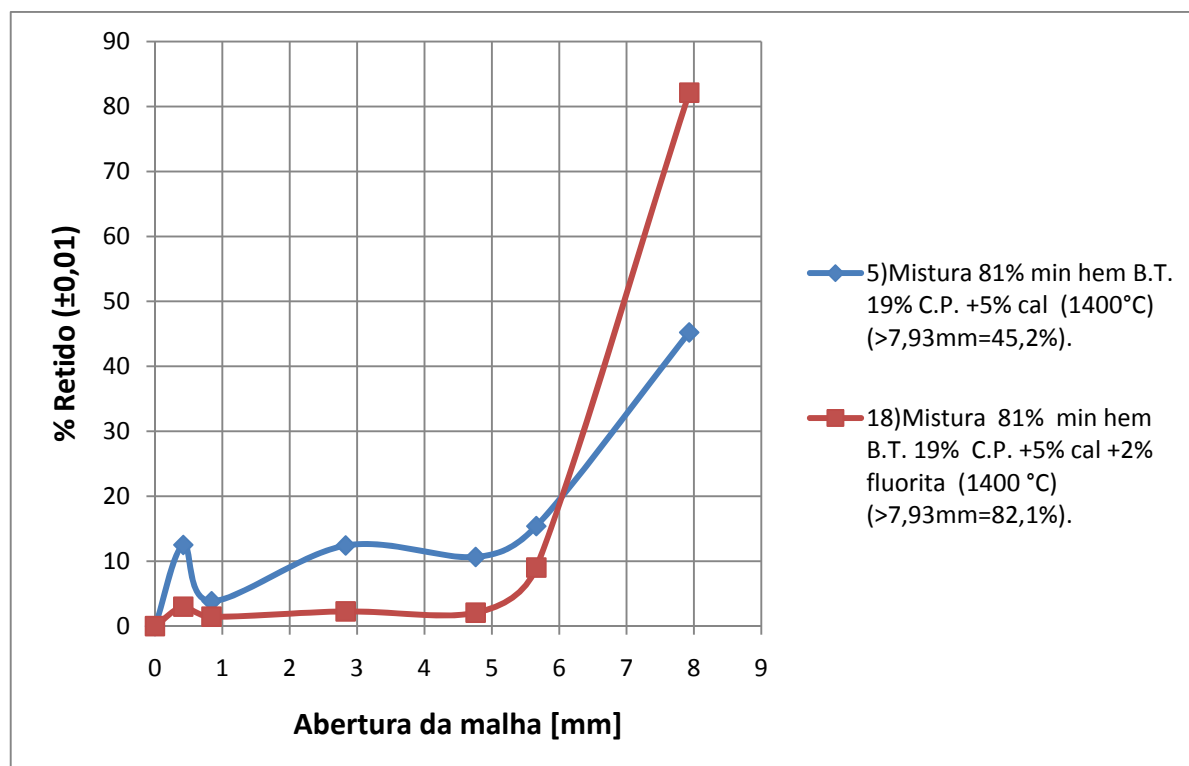


Figura 5.33. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidos com a mesma composição de mistura autorredutora e escória, com a diferença de que a uma foi adicionada fluorita.

Os motivos destas diferenças estão nas temperaturas *liquidus* das escórias, já que a amostra n. 5 sem adição de fluorita apresenta uma temperatura *liquidus* da escória de aproximadamente 2073 K (1800°C) ⁽⁶⁰⁾ conforme a tabela 5.8, e a amostra n. 18 com adição de fluorita apresenta uma temperatura *liquidus* da escória aproximada de 1623 K (1350°C) ⁽⁶⁰⁾. Na figura 5.34 (a) tem-se um nódulo de ferro-carbono obtido a partir da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal processado a 1673 K (1400°C). Na figura 5.34 (b) têm-se nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de uma mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal +2% de fluorita processada a 1673 K (1400 °C).

Como discutido previamente na revisão bibliográfica, capítulo 3.5, a temperatura *liquidus* da escória interfere no processo de carburação e coalescimento dos nódulos de ferro-carbono pelo fato de que a escória cria uma barreira física entre as partículas de ferro com elas mesmas, e entre as partículas de ferro e o carbono. Estes fenômenos serão explicados com mais detalhes oportunamente.



Figura 5.34. (a) nódulo de ferro-carbono obtido a partir da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal processado a 1673 K (1400°C). (b) Nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de uma mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal +2% de fluorita processada a 1673 K(1400 °C).

5.4.10 Influência da quantidade de escória com elevada temperatura *liquidus* no processo de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.

Na figura 5.35 tem-se a comparação granulométrica dos nódulos de ferro-carbono obtidos com a mesma mistura autorredutora com diferentes quantidades de escória. A mistura autorredutora que apresentou melhor coalescimento ($>7,93 \text{ mm} = 87,9\%$) foi a n. 10, a mistura autorredutora de 78% de minério hematítico de alto teor, 22% de coque de petróleo, processada a 1773 K (1500 °C). Na figura 5.36 (a) pode se observar vários nódulos de ferro-carbono provenientes de este caso particular.

Pelo fato de ser elaborada com minério hematítico de alto teor, sem nenhum aglomerante, esta mistura praticamente não possui escória, sendo a que apresentou maior coalescência dos nódulos de ferro-carbono, servindo como referencia. A seguinte no grau de coalescimento ($>7,93 \text{ mm} = 38,0\%$) é a amostra n. 19, a mistura de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +7% ARI, processada a 1773 K (1500 °C). Neste caso como a mistura autorredutora foi elaborada com minério hematítico de baixo teor, faz com que a escória final seja elevada, na ordem de 30,1%, tabela 5.8.

Neste caso em estudo, o pior desempenho ($>7,93 \text{ mm} = 20,3\%$) foi o da amostra n. 2, a da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI, processada a 1773 K (1500°C). Na figura 5.36 (b) pode se observar alguns nódulos de ferro-carbono e escória obtidos com a amostra em questão. Esta amostra apresenta 33,0% de escória no produto final, tabela 5.8. Ao analisar a figura 5.35 se observa que na medida em que a quantidade de escória de alta temperatura *liquidus* aumenta, o grau de coalescimento diminui; isto possivelmente se deva a que na medida em que a quantidade de escória aumenta, a extensão da barreira física cresce, e a distancia entre as partículas de ferro, e entre as partículas de ferro e as partículas de carbono aumenta.

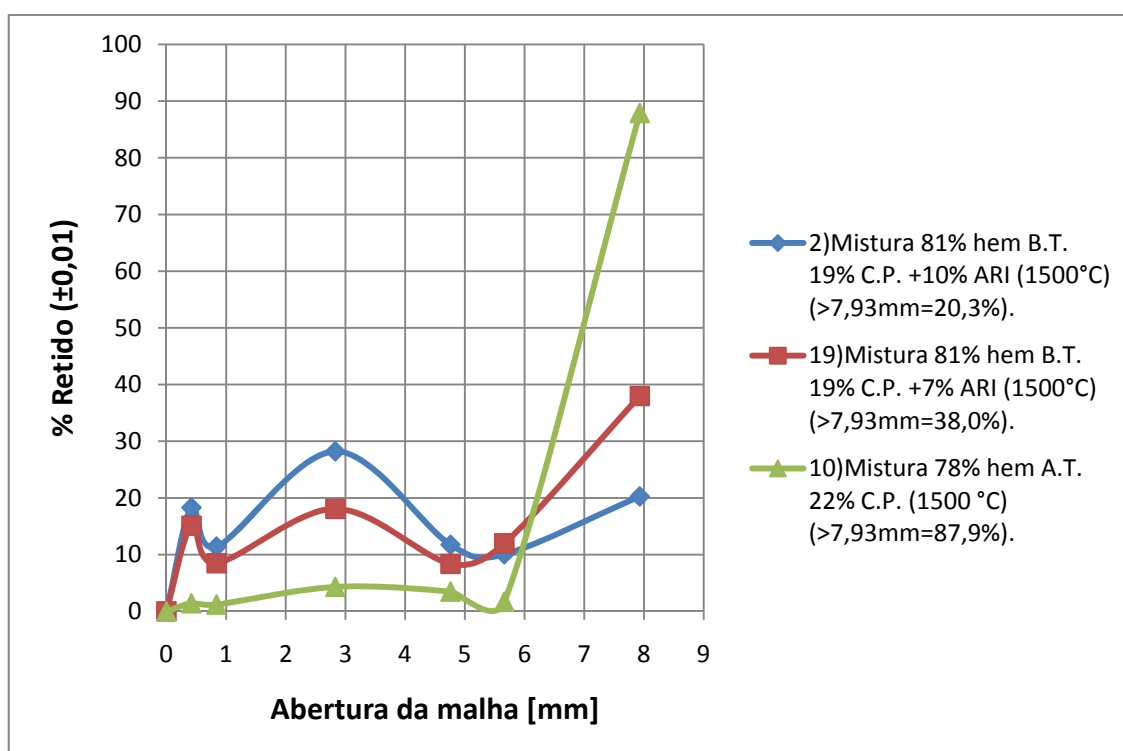


Figura 5.35. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidos com a mesma mistura autorredutora com diferentes quantidades de escória.

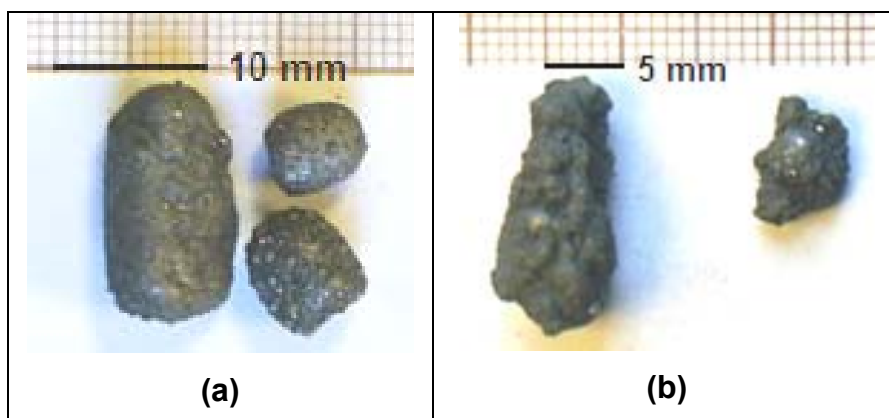


Figura 5.36. (a) Nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de uma mistura autorredutora de 78% de minério hematítico de alto teor, 22% de coque de petróleo, processada a 1773 K (1500 °C). (b) Nódulos de ferro-carbono e escória obtidos a partir da mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI processada a 1773 K (1500°C).

5.4.11 Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidas com o mesmo material de base nas mesmas condições de processamento com aglomerante orgânico e inorgânico.

Esta experiência pode ser considerada uma consequência do efeito da temperatura *liquidus* da escória e da quantidade da mesma, já que ao comparar a granulometria entre uma pelota aglomerada com cimento *Portland* tipo ARI e uma aglomerada com melaço no fundo a diferença é feita pela temperatura *liquidus* e a quantidade de escória na pelota aglomerada com cimento e a ausência de escória na pelota aglomerada com melaço. Na figura 5.37 tem-se a comparação das análises granulométricas dos nódulos de ferro-carbono obtidos a partir de pelotas de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita aglomeradas com cimento *Portland* tipo ARI e melaço respectivamente, processadas nas mesmas condições de tempo e temperatura.

Analisando as curvas pode se notar que as pelotas aglomeradas com melaço, tiveram um melhor desempenho no coalescimento dos nódulos de ferro-carbono, possivelmente pelo fato de que a quantidade de cinzas presentes no melaço seja

desprezível, influenciando praticamente nada na composição e quantidade da escória.

Em compensação, a pelota aglomerada com cimento *Portland* tipo ARI, possui uma escória com temperatura *liquidus* aproximada de 2273 K, e em maior quantidade que a do melão, fatos que dificultam o coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.

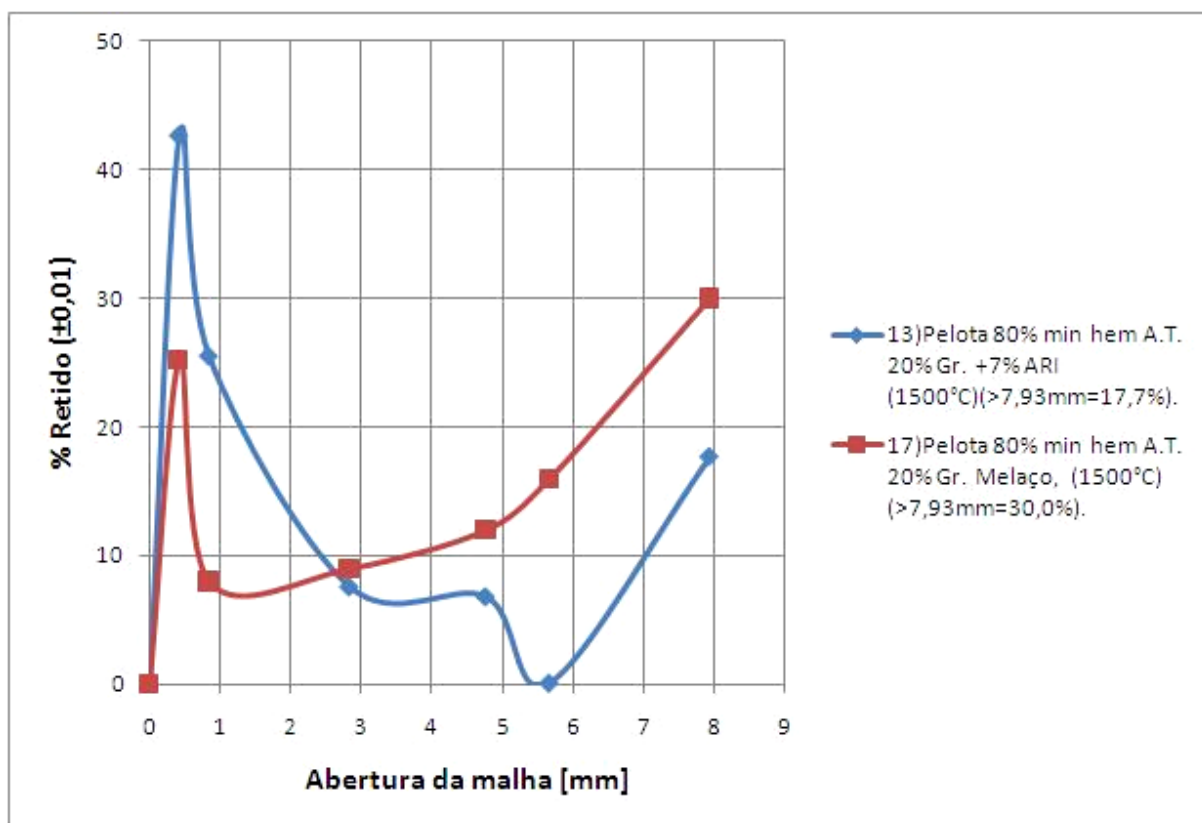


Figura 5.37. Comparação das granulometrias dos nódulos de ferro-carbono obtidas com o mesmo material de base nas mesmas condições de processamento com aglomerante orgânico e inorgânico.

5.4.12 Comparação da distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono de misturas autorredutoras elaboradas com minério hematítico de baixo teor, em diferentes condições.

Na figura 5.38 tem-se uma comparação das diferentes distribuições granulométricas obtidas com misturas autorredutoras elaboradas com minério hematítico de baixo teor, em diferentes condições. Analisando de maior para menor, a mistura

autorredutora que apresenta uma maior porcentagem de nódulos de ferro-carbono de maior tamanho ($>7,93$ mm = 82,1%) é a correspondente a n. 18, a mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 21% de coque de petróleo, +5% de cal +2% de fluorita processada a 1673 K (1400 °C). Este fato pode ser explicado pelo efeito fluxante que exerce a combinação de fluorita e cal na escória, o que facilita a liquefação da mesma, melhorando o coalescimento dos nódulos de ferro-carbono, lembrando dos intentos da indústria siderúrgica de banir o uso da fluorita pelos problemas ambientais que ela gera. A próxima na porcentagem retida de nódulos de ferro-carbono é a n. 4, a mistura de 80% de minério hematítico de baixo teor, 20% de coque de petróleo, +5% de cal +50% recarga a 1773 K (1500°C). Em breve será aprofundado sobre este tema.

Em ordem decrescente vem a n. 3, a mistura de 43,5% de minério hematítico de baixo teor, 56,5 % de pó de serragem, a 1773 K (1500°C) com 50,5% de nódulos de ferro-carbono maiores que 7,93 mm. Como a porcentagem de cinzas é baixa no pó de serragem ($\approx 1,4\%$) neste caso a escória basicamente se origina da ganga, o que diminui a quantidade de escória (23% do produto final), facilitando o processo de coalescimento, em compensação, esta mistura autorredutora sofre uma grande contração volumétrica pela grande quantidade de voláteis, fazendo com que as partículas de ferro-carbono fiquem mais dispersas, obtendo-se este resultado. Na figura 5.39 (a) tem-se uma visão geral do produto obtido com esta amostra, e (b) em detalhe, um nódulo de ferro-carbono obtido neste caso em particular.

No caso da n. 5 a mistura de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +5% de cal a 1673 K (1400°C), tem-se que a baixa temperatura de processamento e a elevada temperatura *liquidus* da escória, de 2073 K (1800°C) mostrada na tabela 5.8, fez com que a porcentagem dos nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm fosse de 45,2%. Temperaturas baixas de processamento e elevadas temperaturas *liquidus* da escória dificultam a liquefação da mesma e consecutivamente o processo de carburação do ferro-carbono. As amostras n. 1 e n. 2 possuem a mesma composição, mistura de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI processadas a 1673K (1400°C) e 1773 K (1500°C) respectivamente. Por ter uma temperatura *liquidus* elevada (1973 K) e maior quantidade de escória (33% da massa final), são

as que tiveram pior desempenho, sendo que das duas a de menor temperatura de processamento, a n.1 foi a que registrou pior resultado com 9,3% dos nódulos de ferro-carbono acima de 7,93mm, e a n.2 com 20,3% dos nódulos de ferro-carbono acima de 7,93 mm.

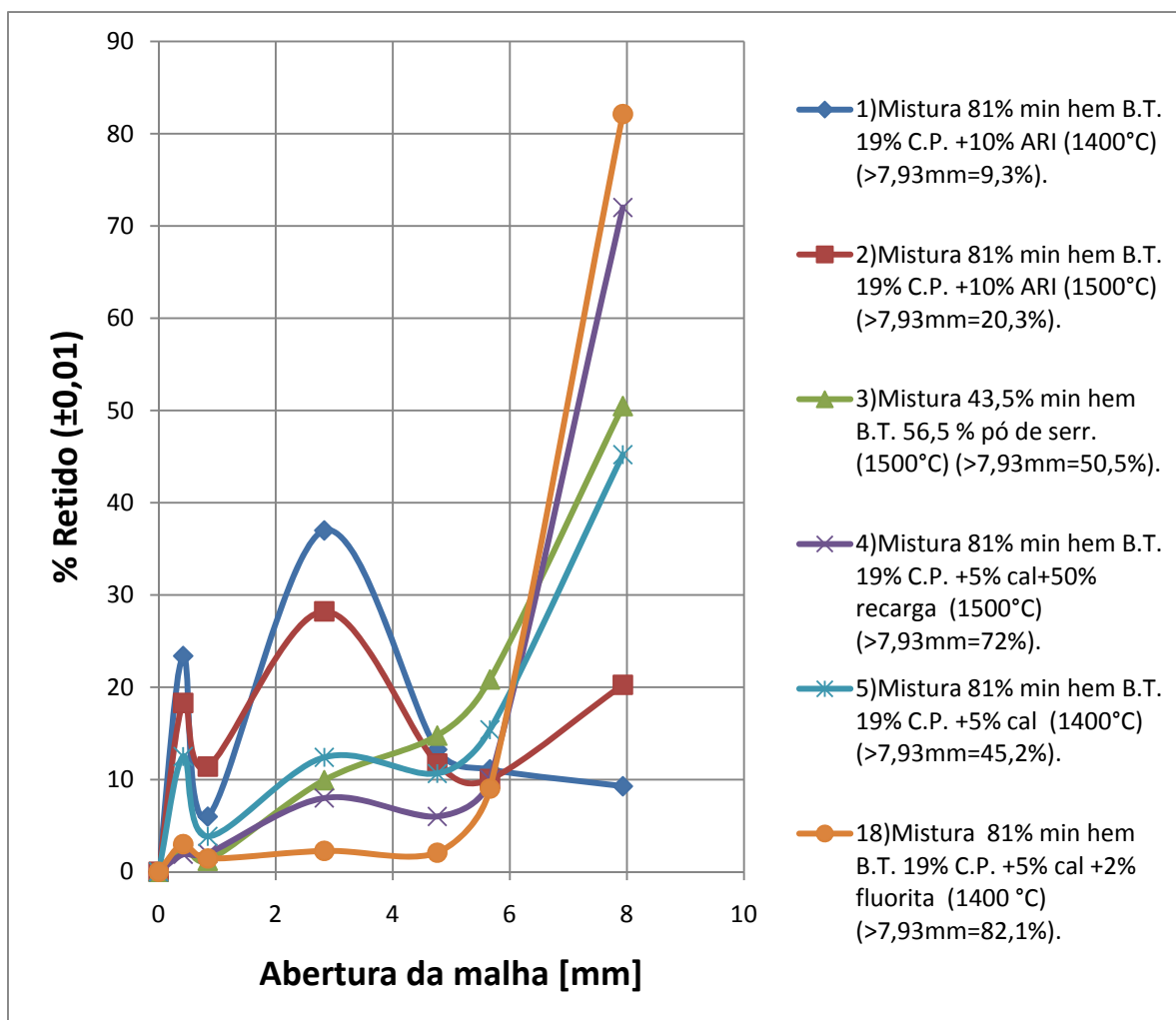


Figura 5.38. Comparação da distribuição granulométrica dos nódulos de ferro-carbono de misturas autorredutoras elaboradas com minério hematítico de baixo teor, em diferentes condições.

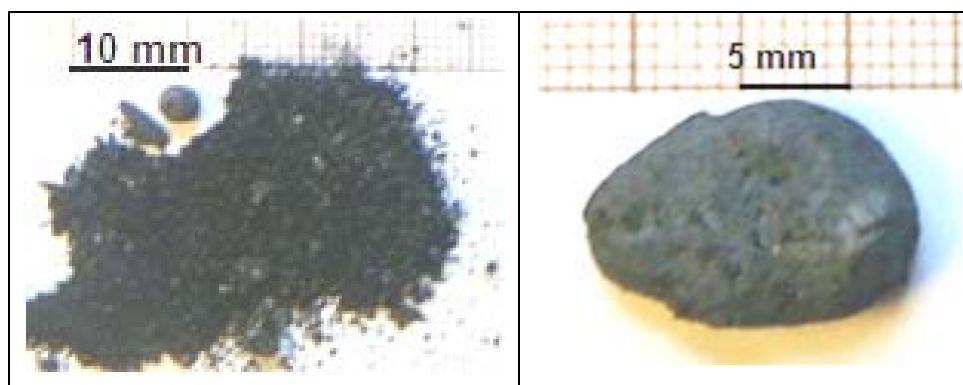


Figura 5.39. a) produto geral obtido a partir da mistura autorredutora de 43,5% de minério hematítico de baixo teor, 56,5 % de pó de serragem, processado a 1773 K (1500°C). b) Nódulo de ferro-carbono obtido da mesma amostra.

5.4.13 Estudo do efeito da temperatura *liquidus* da escória no processo de carburação e coalescimento do ferro-carbono em pelotas autorredutoras.

Para compreender melhor como a temperatura *liquidus* da escória afeta o processo de carburação e coalescimento do ferro em misturas e pelotas autorredutoras, tem-se o seguinte:

Lembrando, como explicado em materiais, equipamentos e métodos capítulo 4.3.16 foram preparados três tipos de pelotas para esta série experimental. A primeira, a pelota padrão, com 95% de pó de ferro e 5% em massa de grafita. A segunda, com a mesma relação de pó de ferro e grafita mais 11,3% em massa de escória de alta temperatura *liquidus* (≈ 2273 K), esta quantidade de escória foi escolhida devido a que no caso de aglomerar uma pelota autorredutora com 7% de cimento ARI a quantidade final de escória seria de aproximadamente 11,3%. E por ultimo, a terceira pelota, com a mesma relação pó de ferro e grafita, só que desta vez é adicionada 11,3% em massa de escória com baixa temperatura *liquidus* (≈ 1573 K). Todas as pelotas foram aglomeradas com parafina, desvolatilizadas a 723 K por 5 minutos e depois processadas a 1673 K durante 10 minutos. Utilizou-se pó de ferro ao invés de minério de ferro para diminuir a presença de oxigênio no sistema, para

reduzir a probabilidade de carburação por CO ou o transporte de carbono pelo óxido de ferro na escória.

Na figura 5.40 (a) é possível ver o resultado do processo de carburação e coalescimento da pelota padrão, formada por pó de ferro e grafita, sem escória. Este consiste de um único nódulo, sem a presença de nenhum outro corpo ou partícula ao seu redor.

Na figura 5.40 (b) observa-se o resultado da pelota formada por pó de ferro, grafita e escória de alta temperatura *liquidus*, o qual consiste de uma porção de pequenos nódulos não coalescidos, aparentemente carburados, presos na escória que não se liquefaz. A causa da limitada coalescência mostrada na figura 5.40 (b) pode ser observada pela figura 5.41, onde duas gotas semelhantes não coalescem pela presença de corpos estranhos nas suas superfícies, os quais impedem o contato de ambas.

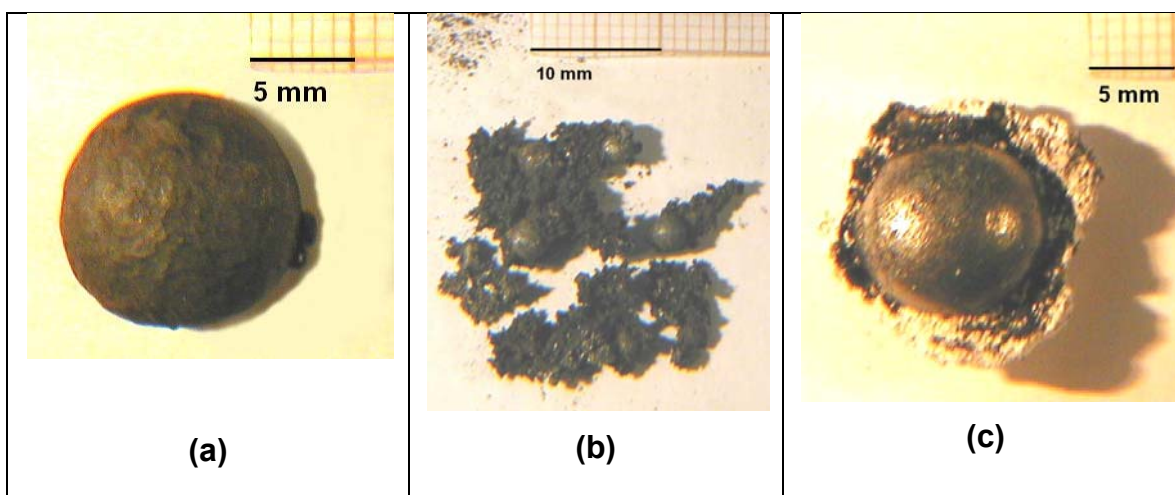
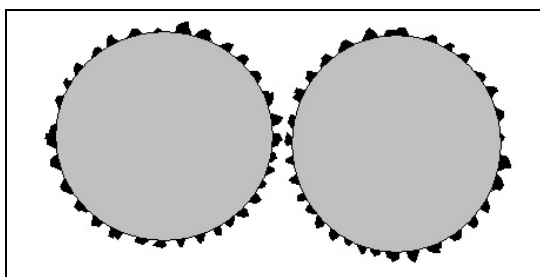


Figura 5.40. Comparação dos diferentes produtos obtidos. (a) Nódulo de ferro-carbono proveniente da pelota de ferro-carbono sem escória (padrão). (b) Diversos nódulos de ferro-carbono provenientes da pelota com ferro, carbono e escória de alta temperatura *liquidus*. (c) Nódulo de ferro-carbono e escória proveniente da pelota com ferro, carbono e escória de baixa temperatura *liquidus*.

Na figura 5.40 (c) pode-se observar o resultado obtido com a pelota composta de pó de ferro, grafita e escória de baixa temperatura *liquidus*, onde se tem um único nódulo de ferro-carbono, rodeado da escória que se liquefaz. Nesta experiência se

faz evidente a necessidade da liquefação da escória para atingir-se o coalescimento do nódulo de ferro. Os resultados foram reproduzidos em três experiências conforme podem ser observados na figura 5.42.



Referencia: 16.

Figura 5.41. Ausência de coalescimento de duas gotas semelhantes pela contaminação superficial.

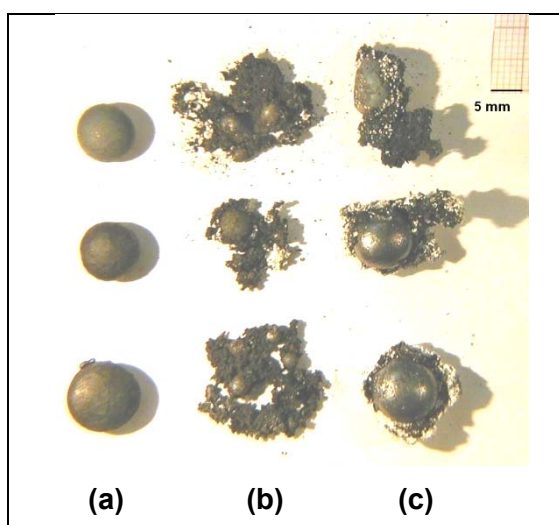


Figura 5.42. Reprodutibilidade das experiências: (a) pelotas padrão; (b) pelotas com escória de alta temperatura *liquidus*; (c) pelotas com escória de baixa temperatura *liquidus*.

Na tabela 5.11 pode-se observar a análise de carbono de cada um dos nódulos. A concentração de carbono na amostra ferro-grafita (padrão) é maior do que nas outras duas, concluindo-se que a presença de escória, seja em estado sólido ou líquido dificulta em maior ou menor grau o processo de carburação.

Tabela 5.11. Concentração de carbono no ferro via LECO. Média de três determinações.

Amostra	%C (em massa)
Ferro-grafita (padrão)	4,3 ± 0,1
Ferro-grafita-escória de alta temp. <i>liquidus</i>	2,9 ± 0,1
Ferro-grafita-escória de baixa temp. <i>liquidus</i>	3,6 ± 0,2

Ao se comparar a concentração de carbono entre a pelota de ferro-carbono com escória de alta temperatura *liquidus* e com a de baixa temperatura *liquidus* observa-se que a liquefação da escória promoveu mais a carburação do ferro. Isto provavelmente se deve ao fato de que a escória ao se liquefazer, esta escoou, diminuindo a barreira física entre o carbono e a partícula de ferro. A carburação em altas temperaturas (acima de 1273 K) acontece nas primeiras etapas via sólido-sólido, onde o contato entre as partículas de ferro e de carbono é fundamental. Qualquer barreira física entre as duas partículas afeta o processo de carburação.

5.4.14 Estudo da influência da escória líquida no transporte de carbono a 1673 K.

Uma das dúvidas que persistem é de que forma o transporte de carbono é afetado pela presença de escória líquida. Com o intuito de esclarecer este fato, se tem o seguinte:

Em dois cadinhos de alumina foi preparada a seguinte experiência: No fundo de cada cadinho foi depositada uma camada de pó de ferro, em cima desta camada foi depositada uma camada de escória com temperatura *liquidus* de aproximadamente 1573 K, na qual, em um cadinho a escória tinha 20% em massa de FeO e no outro não. E por último se cobria a escória com uma camada de redutor. Ambos os cadinhos foram aquecidos a 1673 K por duas horas, seccionados transversalmente, preparados metalograficamente e analisados por microscopia eletrônica de varredura e levantado seu perfil químico por EDS.

Na figura 5.43 pode-se observar a experiência realizada com escória contendo FeO. A camada de escória tem uma espessura aproximada de 2 mm, valendo lembrar que o menisco gerado pelo contato da escória líquida na parede do cadinho gera uma pequena diferença de altura na escória. Na figura estão indicados os pontos onde se determinou a composição química por EDS.

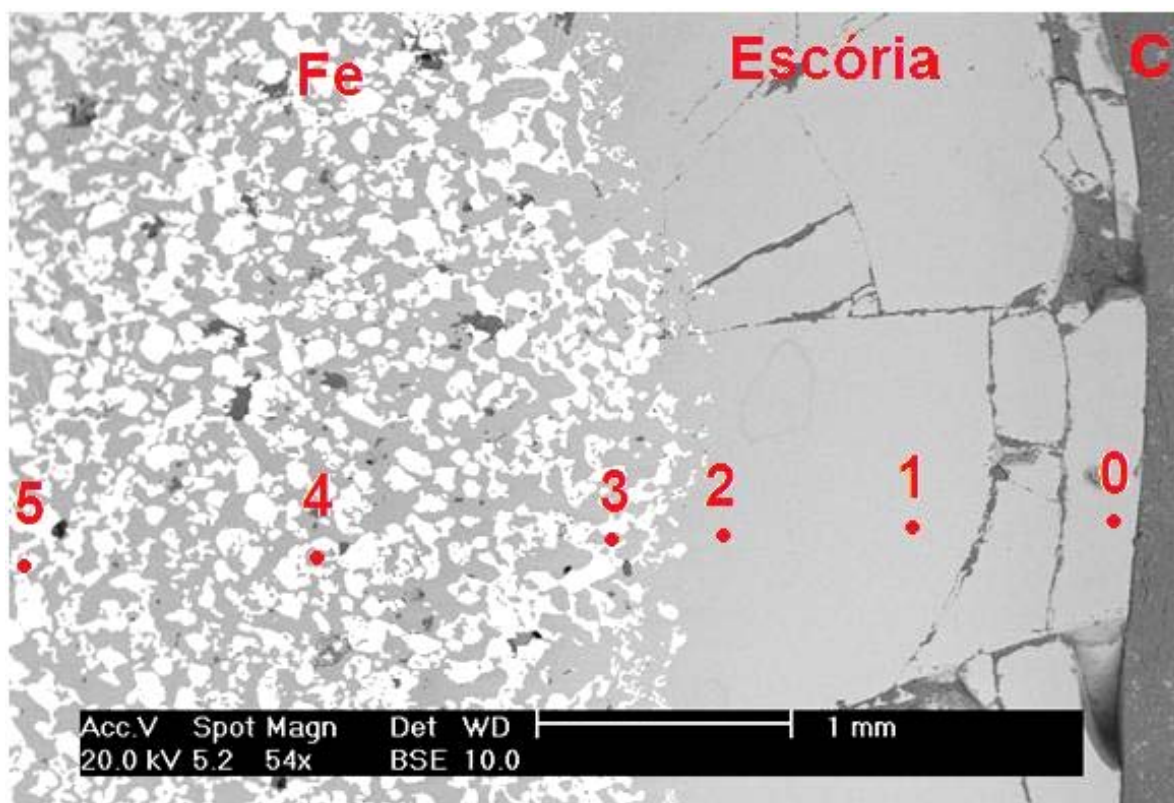


Figura 5.43. MEV de elétrons retro espalhados mostrando a camada de escória com FeO a direita e a camada de ferro sinterizado a esquerda.

Observa-se que as partículas de ferro próximas à interface com a escória não apresentam sinais aparentes de fusão (por exemplo, coalescimento ou globulização) o que pode indicar que não atingiram sua temperatura *liquidus*. Ao observar a camada de ferro sinterizado, observa-se que ela é muito porosa, dando inclusive a indicação de que a escória penetra dentro dos poros o qual gerou uma grande superfície específica, produzindo certos perfis de composição adiante analisadas.

Na figura 5.44 tem-se a experiência realizada com escória sem FeO. A camada de escória mede aproximadamente 3 mm de espessura. Na superfície do ferro sinterizado aparentemente não há sinais de fusão (como no caso anterior), desta forma se interpreta que a fase metálica não atingiu sua temperatura *liquidus*.

A localização dos pontos analisados por EDS é mostrada nas respectivas figuras 5.43 e 5.44 e está esquematizado na figura 5.45, o que permite levantar o perfil de composições da escória e do metal.

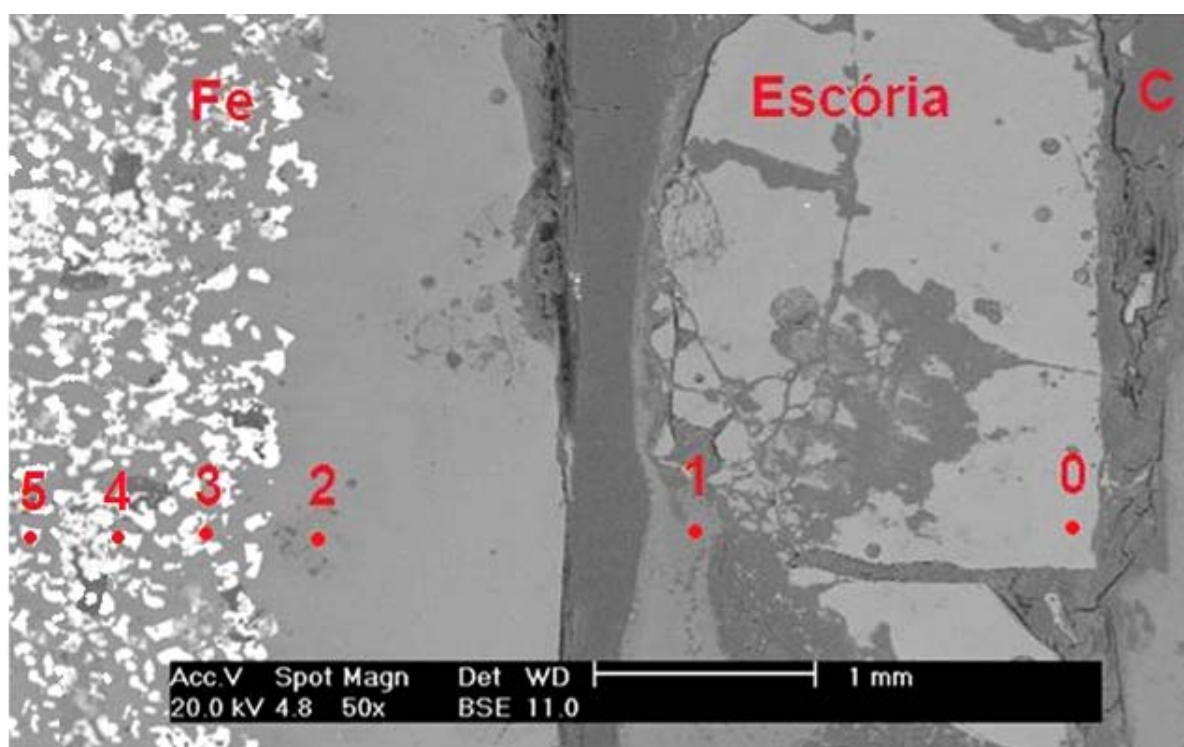


Figura 5.44. MEV de elétrons retro espalhados mostrando a camada de escória sem FeO a direita e a camada de ferro sinterizado a esquerda.

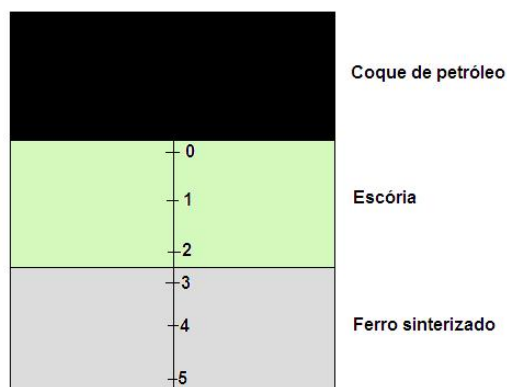


Figura 5.45. Localização dos pontos de amostragem.

O EDS realizado no ponto 5 na amostra com FeO pode ser observado na figura 5.46. Pode-se observar que apesar de estar longe da interface metal-escória, detecta-se a presença dos componentes da mesma, o que aponta uma infiltração pelas bordas da fase metálica ou por capilaridade através da porosidade do ferro sinterizado.

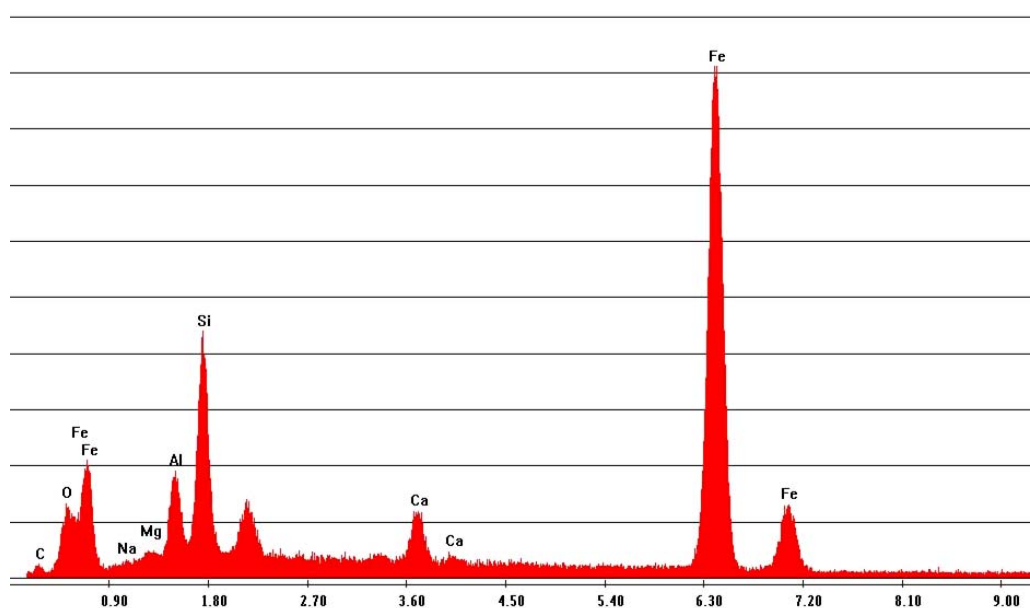


Figura 5.46. EDS no ponto 5 da amostra com FeO.

Na figura 5.47 tem-se o EDS realizado no ponto 5 da amostra sem FeO. Como no caso anterior, detecta-se a presença da escória longe da interface metal-escória, porém em menor concentração, possivelmente por esta escória possuir maior viscosidade, como será mostrado posteriormente.

O EDS é um método que apresenta problemas na correta detecção a quantificação do carbono. Mais é possível detectá-lo indiretamente, pelas variações que ele gera em elementos sensíveis a sua presença. Ao realizar-se o EDS nos pontos 0, 1 e 2, conforme mostrado na figura 5.43, e se levantar um perfil de composição dos elementos na escória (com 20% de FeO), obtém-se a figura 5.48.

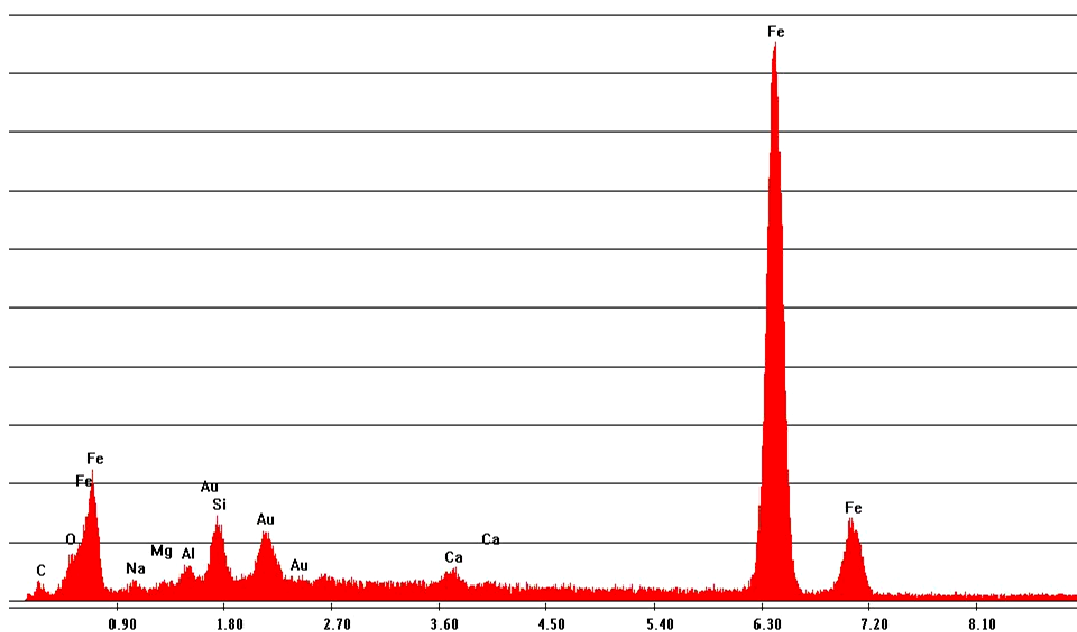


Figura 5.47. EDS no ponto 5 da amostra sem FeO.

Da figura 5.48 desprende-se que a concentração de Fe decai na interface escória-redutor, o que pode indicar que o ferro foi reduzido e transportado por gravidade, já que se ficasse perto da interface a concentração de ferro não decairia tanto, aumentando as probabilidades de que a hipótese do transporte de carbono por gravidade esteja certa, porém com esta experiência é precipitado garantir o transporte de carbono por esta via.

Chama a atenção o fato de que apesar da experiência ter durado 2 horas a 1673 K (1400°C) e a viscosidade ser relativamente baixa, o transporte de FeO indica ser lento como mostrado na figura 5.48, onde verifica-se que a velocidade de redução na interface C/escória é maior que o transporte difusivo do FeO para esta interface.

Na figura 5.48 observa-se que os perfis de silício, cálcio e alumínio aumentam na direção da interface escória-redutor. Na realidade o que acontece é que ao reduzir o FeO e transportar o ferro por gravidade, a concentração do FeO na interface diminui, aumentando as concentrações dos outros elementos formadores de escória.

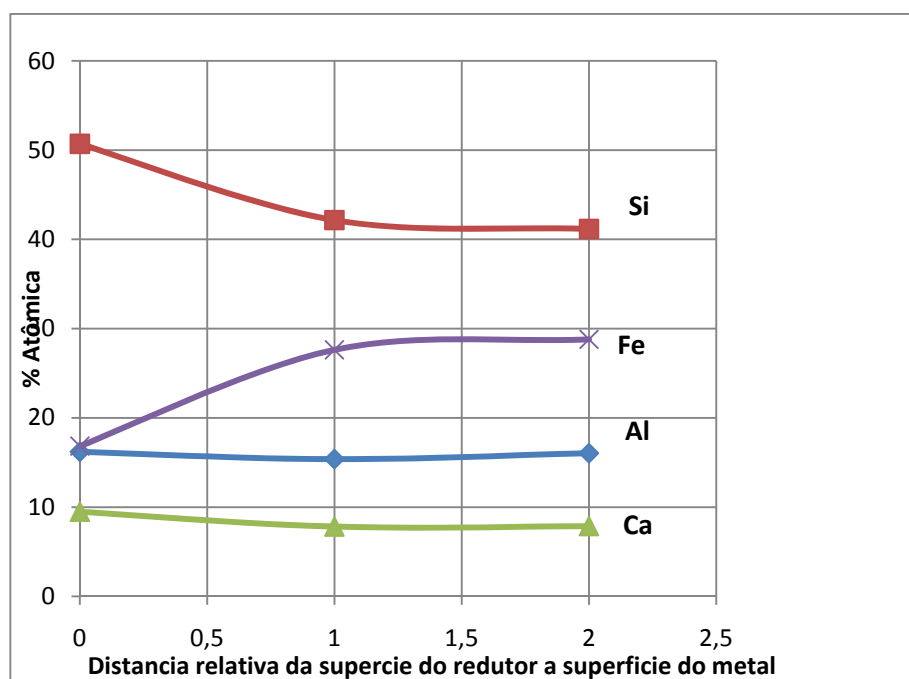


Figura 5.48. Perfil de composição em % atômica de acordo com a posição para os elementos presentes na escória contendo FeO.

A diminuição da concentração do FeO na interface escória-redutor acarreta o aumento da viscosidade da escória, lembrando que o FeO é um fluxante, elevando a viscosidade aproximadamente de 20 até 300 *Poise*⁽⁶⁰⁾. Este aumento da viscosidade na interface escória-redutor reduz as velocidades de transporte de massa nessa região, como mostrado na figura 5.49.



Figura 5.49. Aumento da viscosidade da escória pela diminuição do FeO na interface escória-redutor.

Na interface escória-redutor provavelmente também se reduz o SiO_2 , formando-se junto com o FeO reduzido uma liga ferro-silício, a qual por ter uma densidade maior que a escória, seria facilmente transportada por gravidade até a interface metal-escória, difundindo o silício para o ferro. Isto pode ser corroborado pelo fato de que o EDS feito numa partícula metálica da experiência contendo FeO mostra uma maior concentração de silício que uma partícula metálica da experiência que não continha FeO, como mostra a tabela 5.12, o que poderia dar credibilidade a hipótese da barreira de silício. O aumento da concentração de silício no ferro aumenta a atividade de C obstaculizando a carburação.

Tabela 5.12. Concentração por EDS do Si no ferro.

Escória.	% Atômica de Si no metal.
23,33% CaO, 62,86% SiO ₂ e 13,81%Al ₂ O ₃	0,46
Igual ao anterior mais 20% de FeO.	0,79

Quando se analisa o perfil de concentração de elementos na experiência com escória sem FeO, figura 5.50, tem-se que nenhum dos elementos presentes teve uma variação significativa, incluindo o silício.

A explicação possível para este comportamento se comparado com a experiência com 20% de FeO na escória é a ausência de um óxido redutível que sirva de transporte para o carbono ou silício, como também a grande diferença nas viscosidades. A escória sem FeO possui uma viscosidade 15 vezes maior ⁽⁶⁰⁾ que a escória com FeO como mostrado na tabela 5.13.

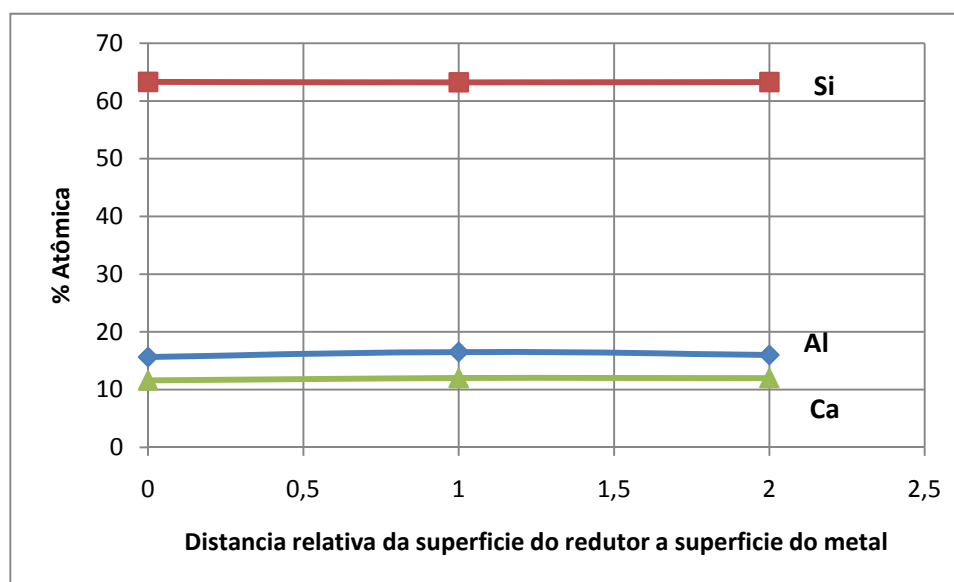


Figura 5.50. Perfil de composição em % atômica de acordo com a posição para os elementos presentes na escória sem FeO.

Tabela 5.13. Viscosidades e temperatura de referencia das escórias em estudo.

Escória.	Viscosidade (poise).	Temperatura de referencia.
CaO 23,33% SiO ₂ 62,86% Al ₂ O ₃ 13,81%	300	1673 K (1400°C)
Igual ao anterior mais 20% de FeO.	20	1573 K (1300°C)

Fonte: referencia 60.

6.0 CONCLUSÕES:

- É possível reduzir com carbono minério hematítico, na forma de pelotas ou misturas autorredutoras, processadas a 1673 e 1773 K (1400 1500°C), com tempo de processamento de aproximadamente 10 minutos no forno rotativo de laboratório.
- O produto obtido são nódulos de ferro-carbono de diferentes granulometrias, aglomerados de escória e ferro-carbono, e pó de ferro, escória e carbono.
- A utilização de um revestimento de grafita no forno rotativo permitiu processar misturas e pelotas autorredutoras em temperaturas elevadas impedindo a formação de anéis por reação com o revestimento do forno.
- É possível trabalhar no forno rotativo com redutores de baixa qualidade e minérios hematíticos de baixo teor.
- É possível reduzir minério de ferro diretamente com biomassa (pó de serragem).
- O processamento de pelotas autorredutoras no forno rotativo experimental gera um padrão de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono diferente do processamento estático.
- O incremento da temperatura de processamento aumenta o grau de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.
- A escória de alta temperatura *liquidus* compromete a carburação do ferro em maior grau do que a escória de baixa temperatura *liquidus*.
- A escória de alta temperatura *liquidus* compromete o processo de coalescência das partículas de ferro-carbono em maior grau do que a escória de baixa temperatura *liquidus*.
- A quantidade de escória, seja liquefeita ou não, dificulta o processo de carburação e coalescimento das partículas de ferro-carbono.
- A recarga do material de saída junto com material sem processar aumenta o grau de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.
- O incremento da quantidade de redutor acima do necessário prejudica o coalescimento dos nódulos de ferro-carbono.
- As misturas autorredutoras apresentam maior grau de coalescimento dos nódulos de ferro-carbono do que as pelotas autorredutoras.
- O melhor resultado apresentado foi o da amostra n.10, a mistura autorredutora de 78% de minério hematítico de alto teor, 22% de coque de petróleo, processada a 1773 K (1500 °C), com 87,9% de nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a

7,93 mm. O pior desempenho foi o da amostra n.16, a pelota autorredutora de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, +10% de cimento *Portland* tipo ARI, processada a 1773 K (1500°C), com 0,0% de nódulos de ferro-carbono com diâmetro superior a 7,93 mm.

- O transporte de FeO na escória sem agitação é um processo difusivo.
- A redução e difusão do silício da escória no ferro é um fato possível, e pode interferir na carburação do ferro.

7.0 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Trabalhar com um forno rotativo utilizando refratário convencional e queima de combustível.
- Simular o processo de formação de anéis a frio.
- Estudar possíveis geometrias internas e utilização de acessórios para evitar a formação do anel.
- Projetar um forno rotativo para maiores temperaturas.
- Estudar o possível uso dos carvões nacionais.
- Estudar a separação dos nódulos de ferro-carbono e a escória por diferentes métodos.

8.0 REFERENCIAS.

- 1) Meissner, S; Kobayashi, I; Tanigaki, Y; Tacke, K; Reduction and melting model of carbon composite ore pellets, ironmaking and steelmaking, vol. 30, n. 2, 2003, 170-176.
- 2) Iguchi, Y; Fanming, M; Hiura, M; Reaction enhancing mechanism in iron ore-carbonaceous material composite pellets heated at elevated temperatures, Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, Proceeding, EPUSP, São Paulo, Brazil, 2002, 77-88.
- 3) Mourão, M; Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas autorredutoras, tese de doutorado, USP, São Paulo, Brasil, 1988, 5-39.
- 4) Nascimento, R; Mourão, M; Capocchi, J; Microstructures of self-reducing pellets bearing iron ore and carbon, ISIJ international, vol. 37, n. 11, 1997, 1050-1056.
- 5) Dos Santos, D; Auto-redução & fusão redução de pelotas contendo óxido de ferro, tese de doutorado, USP, São Paulo, Brasil, 2002, 6-23.
- 6) Ajersch, F; Chemical and physical characteristic affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon, Canadian metallurgical quarterly, v. 26, n. 2, 1987, 137-144.
- 7) Turkdogan, E; Vinters, j; Reducibility of iron ore pellets and effect of additions, Canadian metallurgical quartely, v. 12, n. 1, 1973, 9-21.
- 8) Mourão, M; Capocchi, J; Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v. 105, section C, sep.-dec., 1996, C190-C196.
- 9) Nascimento, R; Uma análise microestrutural sobre pelotas autorredutoras, Tese de doutorado, EPUSP, São Paulo, 1994, 3-40.
- 10) Tien, R; Turkdogan, E; Mathematical analysis of reaction in metal oxide/carbon mixtures, Metallurgical and materials transactions B, v. 8B, jun, 1977, 305-313.

- 11) De Abreu, J; Auto-redução: uma tecnologia para a siderurgia moderna, Metalurgia e materiais, ABM, Caderno técnico, v. 54, n. 482, nov./dez., 1998, 579.
- 12) Mourão, M; Capocchi, J; Cinética de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas autorredutoras, XLIV Congresso anual, ABM, anais, 1989, 147-167.
- 13) Ishi, H; Nascimento, R; Mourão, M; Estudo da redução de pelotas autorredutoras de minério de ferro e carvão mineral: uma abordagem cinética e microestrutural, XXV seminário de redução de minério de ferro, ABM, anais, 1994, 473-485.
- 14) Mourão, M; Redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ligas ferro-carbono líquidas, Tese de livre docência, EPUSP, São Paulo, 1997, 1-85.
- 15) Agrawal, B; Prasad, K; Sarkar, S; Cold ore-coal composite pellets for sponge ironmaking. Part 1 Laboratory scale development, Ironmaking and steelmaking, v. 27, n. 6, 2000, 421-425.
- 16) Nogueira, A; Estudo do processo de redução e fusão de pelotas autorredutoras de minério de ferro no intervalo de temperaturas entre 1573 K e 1673 K, tese de mestrado, USP, São Paulo, Brasil, 2005, 10-80.
- 17) Galgali, R; Datta, A; Ray, A; Prasad, K; Ray H; Reduction and foaming of FeO containing slag, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 28, n°4, 2001, 321-328.
- 18) Elliot, J; Gleiser, M; Ramakrisha, V; Thermochemistry of steelmaking, vol.2, Ed. AISI, Addison-Wesley publ. Co. Inc., USA, 1963, 618-621.
- 19) Jalan, b; Rao, Y; A study of rates of catalyzed Boudouard reaction, Carbon, v.8, 1970, 39-53.
- 20) Turkdogan, E; Vinters, J; Effect of carbon monoxide on the rate oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide, Carbon, v.8, 197; 39-53.
- 21) Turkdogan, E; Vinters, J; Catalytic oxidation of carbon, Carbon, v. 10, 1972; 97-111.
- 22) Mourão, M; Nascimento, R; Massuda, M; Resistência mecânica de pelotas autorredutoras, 48° Congresso anual ABM, anais, 1993, 1-13.
- 23) Agrawal, B; Prasad, K; Sarkar, S; Cold bonded ore-coal composite pellets for sponge ironmaking. Part 2 plants trials in rotary kiln, Ironmaking and steelmaking, v. 28, n. 1, 2001, 23-26.

- 24) Takano, C; Aspectos fundamentais e tecnológicos dos efeitos dos aglomerantes na cura de pelotas autorredutoras, Tese de livre docência, EPUSP, São Paulo, 1997, 3-40.
- 25) Mantovani, M; Comportamento a frio e a quente de pelotas autorredutoras de resíduos de aciaria elétrica, Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1996, 4-44.
- 26) Takano, C; Atsumi, E; Comportamento das pelotas autorredutoras de minério de ferro e de poeira da unidade de sinterização, XXXI seminário de minério de ferro, ABM, 2000, 495-505.
- 27) Sasaki, Y; Asano, R; Ishi, K; Carburization reaction of iron with high carbon content by Ar-CO-H₂ at 1523 K, Third Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, Proceeding, EPUSP, São Paulo, Brazil, 2001, 93-101.
- 28) Shimizu, M; Nishioka, K; Maeda, T; Rapid reduction and melting of carbon composite iron ore pellets on high temperature, Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, Proceeding, EPUSP, São Paulo, Brazil, 2002, 103-114.
- 29) Pillihuaman, A. Takano, C.; Nogueira, A.; Mourão, M.; Iguchi, Y; Chromites reduction reaction mechanism in Carbon-Chromites composite agglomerates at 1773 K. ISIJ, Japan, 2007, n.11, 1585-1589.
- 30) Nogueira, A; Estudo preliminar da influência da escória líquida no transporte de carbono a 1673 K, 63º congresso anual da ABM, Santos-SP – Brasil, julho 2008, 104-114.
- 31) Ohno, K; Hino, M; Kinetic analysis of iron carburization during smelting reduction, Science and technology of innovative ironmaking for aiming at energy half consumption, Japan, November, 2003, 17-20.
- 32) Rosenqvist, Terkel. Principles of extractive metallurgy, second edition, Mc Graw-Hill, 1983 USA cap 11.2, pag 303
- 33) Shanahan, C; Cooke F.; J. appl. Chem., 4: 602 (1954).
- 34) Nogueira, A. Mourão, M. Takano, C. Estudo do processo de redução e fusão de pelotas autorredutoras no intervalo entre 1573 a 1673 K, 59º congresso anual da ABM-Internacional, 19 de julho de 2004, São Paulo-SP-Brasil, 114-124.

- 35) McCarthy, F; Sahajwalla, J; Hart, J; Saha-Chaudhury, N; Influence of ash on interfacial reactions between coke and liquid iron. Metallurgical and materials transactions B, October, 2003, vol. 34B, 573-580.
- 36) Aversana, P; Neitzel, G; When liquids stay dry, Physics Today, January, 1998, 38-41.
- 37) De Abreu, J; Martins, K; Noldin, J; Iron phase morphology of self-reducing briquettes, Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, Proceeding, EPUSP, São Paulo, Brazil, 2002, 89-102.
- 38) Matsumura, T; Takanaka, Y; Shimizu, M; Negami T; Kobayashi, J; Uragami, A; Direct production of molten iron from carbon composite ore pellet, CIT, mars, 1998, 341-351.
- 39) Leister, H; Curso de combustão aplicada a siderurgia, combustíveis sólidos para a redução direta, ABM, São Paulo, 1975, 67-80.
- 40) Pinto, E; produção de ferro esponja pelo processo SL/RN. XX congresso da ABM; Rio de Janeiro, julho de 1965, 101-106.
- 41) Jacomino, V. de castro, L; ET all. Ferro-gusa Minas ambiente: Projeto Minas ambiente, Belo Horizonte, 2002, 101-117.
- 42) Lu, W; Huang D; The evolution of Ironmaking process based on coal-containing iron ore agglomerates, ISIJ international, vol 41, n. 8, 2001, 807-812.
- 43) Contrucci, M. et all; TecnoRed Process: primeira planta industrial- 56° Congresso Anual da ABM – Internacional, Belo Horizonte, Julho de 2001, 1314-1323.
- 44) Greene, L; Ironmaking Process: Alternatives Screening Study, lockheed martin, October 2000, 53-154.
- 45) Hansmann, T. et all; PRIMUS. 1st International Meeting on Ironmaking, Belo Horizonte, September, 2001, 463-473
- 46) Barr, P; Brimacombe, J; Watkinson, A; A heat-transfer model for the Rotary kiln, Metallurgical Transactions B, vol. 20 B, 1989, 391-402; idem, 403-419.
- 47) Hegewaldt, F; Recycling of Zinc-coated Steel Sheets, Modelling for Saving Resources, International Scientific Colloquium, Riga, May 17-18, 2001.

- 48) Souza, R; Sibakin, Hookings, J; Roeder, G; O Processo SL/RN e a aciaria elétrica, XXII Congresso Anual da ABM; Vitória, ES; julho de 1967.
- 49) WWW.metsominerals.com.
- 50) WWW.linde.com.
- 51) Wajdowicz, A; Mosca, R; Gontijo L; Ornelas P; Influência dos procedimentos operacionais sobre o desempenho dos refratários nos fornos rotativos de cal, seminário COAÇO/COREF, ABM, 26 a 29 de novembro de 1984, 73-119.
- 52) Santamaría, F; materiales refractarios para La indústria Del cemento, Instituto Técnico de La Construcción y del Cemento, Madrid, Julio 1953. 9-35.
- 53) Bloda, A; Formação e destruição de anéis nos fornos rotativos para cimento Portland, Instituto técnico de la construcción y del cemento, tipografia artística, Madrid, 1955, 7-20.
- 54) Matouschek, F; Mauvaise combustion. Anneaux de collage dans les fours rotatifs a ciment, rev. Materiaux, abril, 1951, n. 427, 115-117.
- 55) Veh, P; Vom Wesen der kohlenstaubflamme, tagungsberichte der zementindustrie, 1950, 53-80.
- 56) Weber, P; Transferência de calor em fornos rotativos, Bauverlag GmbH Wiesbaden, Alemanha, Berlin 1963, 10-80.
- 57) Folliot, A; La transmission de chaleur dans le four rotatif à ciment (Heat transmission in the rotary cement kiln). Centre d'Etudes et de Recherches de l'industrie des Liants Hydrauliques, Publication Technique No. 70, Paris, 1955.
- 58) Heiligenstaedt, W; Warmetechnische Rechnungen für Industricofen (Heat-technological calculations for industrial furnaces), 3rd ed. Dusseldorf, 1951.
- 59) Dhanjal, S; Barr, P; Watkinson, E; The Rotary kiln: an investigation of bed heat transfer in the transverse plane, Metallurgical and Materials Transactions B, volume 35B, december 2004 1059-1070.
- 60) Committee for Fundamental Metallurgy. Slag Atlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany, Dusseldorf, 1981, 12-125.
- 61) Murdock, L; Brook, K; Dewar J; Concrete materials and practice, Edward Arnold, London, 1991, 25-104.

ANEXOS A

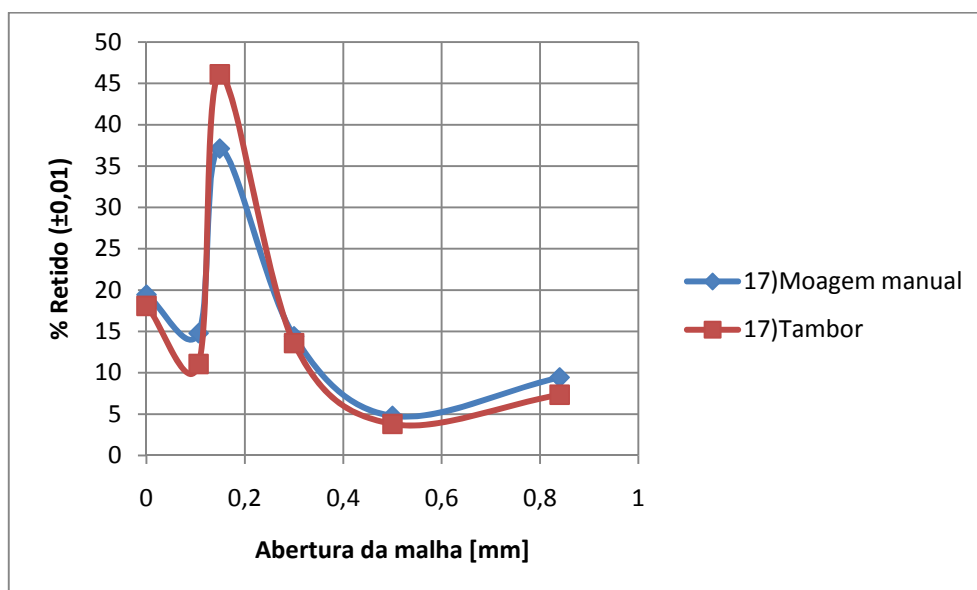


Figura 9.1. Pelota autorredutora de 70% de minério hematítico de alto teor, 30% de grafita, +10% ARI processada a 1773 K (1500 °C).

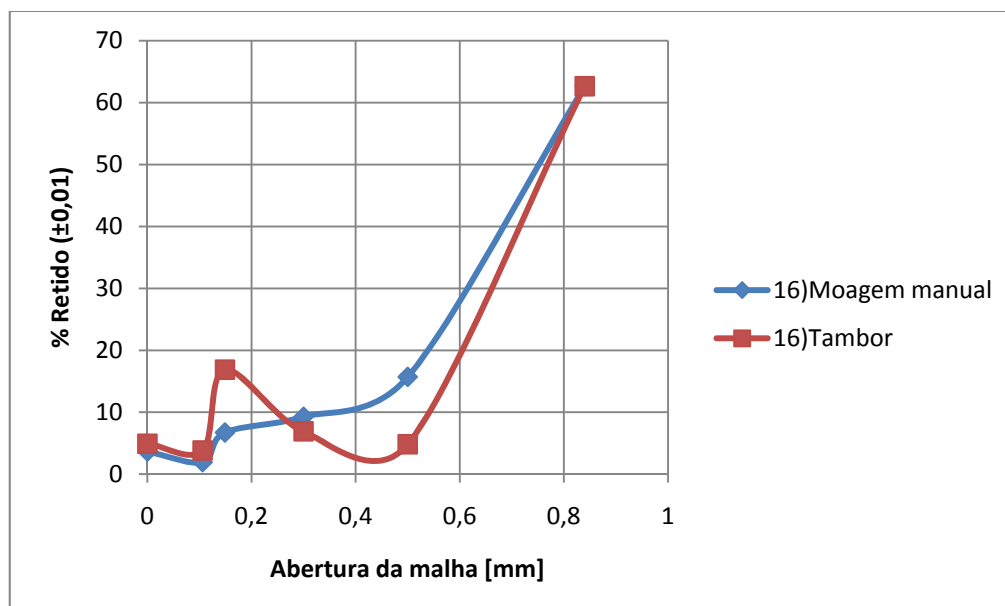


Figura 9.2. Pelota autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de coque de petróleo, +7% ARI processada a 1773 K (1500 °C).

ANEXOS B

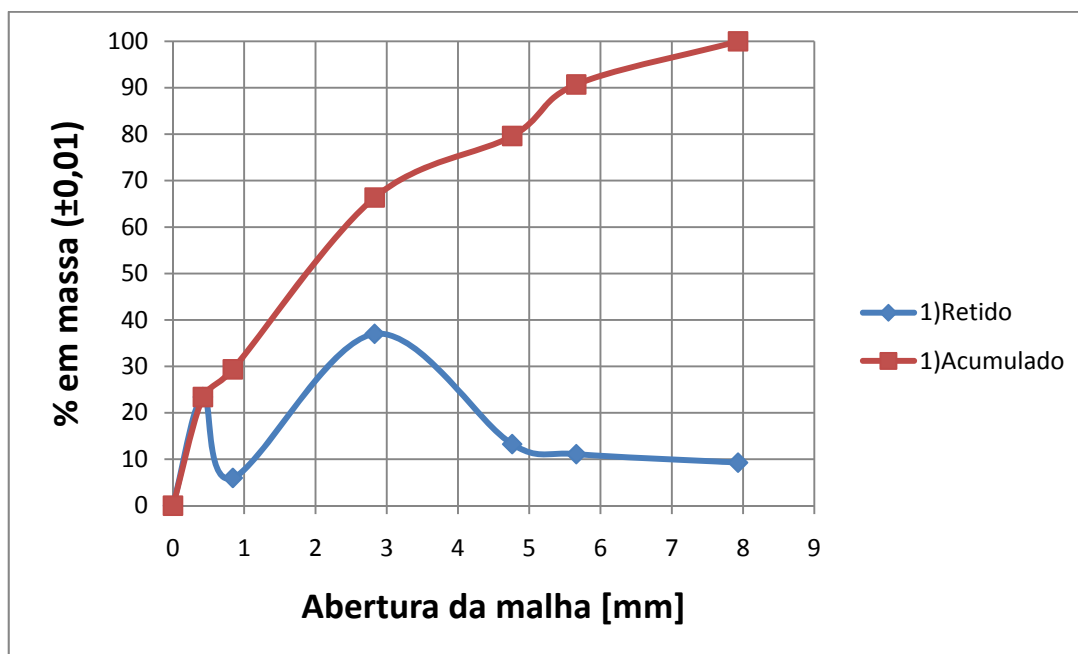


Figura 10.1. Mistura autorredutora de 81% de minério hematítico de baixo teor, 19% de coque de petróleo, +10% ARI processada a 1673 K (1400°C).

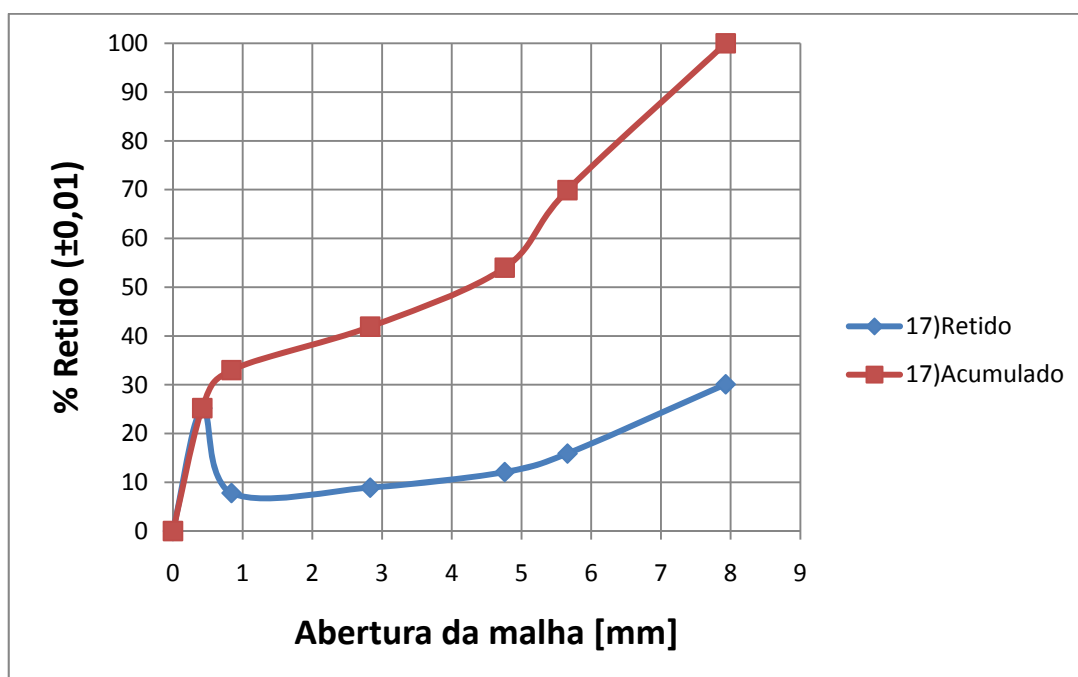


Figura 10.2. Pelota autorredutora de 80% de minério hematítico de alto teor, 20% de grafita, aglomerada com Melaço, processada a 1773 K (1500°C).