

#### MARCELO BREDA MOURÃO

Enq. Metalurgista, Escola Politécnica da USP, 1.976.

ESTUDO EXPERIMENTAL DA ALUMINO-TERMIA DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da USP para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ DEODORO TRANI CAPOCCHI
Professor Assistente Doutor do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica da EPUSP.

São Paulo, 1.981.



A meus pais;

À Mari Alice e André.

#### Agradecimentos:

O autor deseja agradecer as seguintes pessoas, que contribuíram para a realização deste trabalho:

Ao Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi, orientador desta dissertação, pela dedicação, incentivo e segura orientação;

Ao Prof. Dr. Tharcisio Damy de Souza Santos, Chefe do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, pelas facilidades oferecidas durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Eng. Erberto Francisco Gentile, pelo interesse e apoio demonstrados;

Aos Profs. Drs. Cyro Takano, Eduardo Barchese e Felipe J.V.A. Francischini, por valiosas sugestões e contribuições;

Aos colegas, Engenheiros Márcia de Brito Caracó, José Eduardo C. Volponi, Augusto Camara Neiva e Celso Roberto Pascoa, por críticas e discussões;

Aos Srs. Luciano F. Leal e Ayrton R.M.Leal, pela inestimável ajuda na realização da parte experimental.

Ao Sr. João Vicente C. Roxo, pela elaboração dos desenhos:

Ao meu irmão, Engenheiro Fernando Breda Mourão, pe la troca de idéias e paciente revisão do texto;

À Prometal Produtos Metalúrgicos, pela doação de materiais usados na parte experimental;

Ao Pronuclear, Programa de Formação de Recursos Humanos na Área Nuclear, pelo suporte financeiro necessário para a realização deste trabalho.



#### R E S U M O

Inicialmente, é feita uma revisão bibliográfica dos principais métodos de obtenção de vanádio metálico, comparando-se os resultados obtidos com os diversos redutores empregados. Também os métodos de purificação usualmente empregados são revistos, e mostra-se a eficácia de alguns deles.

A seguir, analisa-se o processo aluminotérmico de obtenção de vanádio metálico a partir de pentóxido de vanádio, com preendendo estudos termodinâmicos, cinéticos e de tranporte de calor. É mostrada a influência de diversas variáveis sobre a recupe ração do metal. Desenvolve-se na parte experimental o estudo sobre a aluminotermia de pentóxido de vanádio, utilizando-se para isto reatores abertos revestidos com argamassa refratária. Estuda-se a influência das variáveis de processo sobre a recuperação de vanádio, incluindo a adição de fluxantes, a granulometria dos reagentes, o tamanho da carga, a pureza dos reagentes, o uso de excesso de redutor e o modo de ignição da carga. Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos. O trabalho a-presenta conclusões e sugestões para pesquisas futuras.

#### ABSTRACT

A literature survey on the processes of vanadium reduction was carried out having in mind the behavior of the reducing agents used. The refining methods for crude metallic vanadium were also covered in the review. The aluminothermic process for the reduction of vanadium pentoxide was particularly considered. Its thermochemistry features were studied, as well as the heat transfer and the rate phenomena concerning such a reaction system discussed. It was pointed out the effect of the processes parameters on the recovery of metallic vanadium. The experiments were designed to investigate the effects of the harge composition, the purity level of the reactants, the size of the solid particles of the reacting mixture and the ignition method on the recovery of vanadium.

The aluminothermic reaction was carried out in an open reaction vessel. The experimental results are presented and discussed. The research work done has reached conclusive trends which allows the proposal for further interesting research.

## I N D I C E

1.	Introdução	pāgina
1.1.	Aplicação do vanádio	1
1.2.	Objetivos do trabalho	2
2.	Revisão dos processos de obtenção e	3
	purificação de vanádio metálico	4
2.1.	Processos de obtenção de vanádio metálico	5
2.2.	Processos de purificação de vanádio	
3.	Redução aluminotérmica do pentóxido de vanádio	9
3.1.	A reação de redução	13
3.2.	Análise da reação de redução	14
3.2.1.	Variação da entalpia da reação	14
3.2.2.	Balanço de massa	
3.2.3.	Variação de energia livre de reação	17
3.3.	Aspectos cinéticos e de transferência de calor	19
3.3.1.	Temperatura de ignição da reação e temperatura	21
	māxima atingida pelos produtos	21
3.3.2.	Distribuição de temperaturas no resfriamento	21
	dos produtos	22
3.4.	Variáveis tecnológicas do processo	26
3.4.1.	Características do processo aluminotérmico	26
3.4.2.	Tipo de reator	28
3.4.3.	Ignição da mistura reagente	29
3.4.4.	Granulometria dos reagentes	30
3.4.5.	Excesso de alumínio como redutor	31
3.4.6.	Co-redução de impurezas	32
3.4.7.	Adição de fluxantes	33
		- 1 - 1

		página
4.	Mareriais e métodos	38
4.1.	Matérias primas	39
4.2.	Preparação do revestimento refratário	42
4.3.	Preparação da carga de redução	43
4.4.	Ignição da carga, reação e desmonte	44
4.5.	Dados coletados	45
5.	Apresentação e discussão dos resultados	47
5.1.	Definições	48
5.2.	Estudo do excesso de aluminio como agente	
	redutor	49
5.3.	dição de CaO à carga	54
5.4.	Granulometria dos reagentes	59
5.5.	Redução de pentóxido de vanádio em escamas	
	com excesso de alumin <b>í</b> o e adição de cal e	
	fluorita	61
5.6.	Modo de ignição da mistura reagente	63
5.7.	Tamanho da carga	65
5.8	Influência do teor de impurezas dos reagente	s 66
6.	Conclusões	69
7.	Sugestões para novos estudos	72
8.	Apêndices	74
9.	Bibliografia	79

### LISTA DE TABELAS

	pāgina
Tabela I	6
Tabela II	
Tabela III	
Tabela IV	
Tabela V	
Tabela VI	
Tabela VII	
Tabela VIII	
Tabela IX	
Tabela X	
Tabela XI	
Tabela XII	
Tabela XIII	
Tabela XIV	
Tabela XV	
Tabela XVI	
Tabela XVII	
Tabela XVIII	
Tabela XIX	,
Tabela XX	
Tabela XXI	
Tabela XXII	
Tabela XXIII	
Tabela XXIV	62
Tabela XXV	
Tabela XXVI	64
Tabela XXVII	
Tabela XXVIII	67

## 

pa	.gına
Fig.1	87
Fig.2	88
Fig.3	88
Fig.4	89
Fig.5	90
Fig.6	91
Fig.7	92
Fig.8	93
Fig.9	94
Fig.10	95
Fig.11	96
Fig.12	96
Fig.13	97
Fig.14	98
Fig.15	99
Fig.16	100
Fig.17	101
Fig.18	102
Fig.19	103
Fig.20	104
Fig.21	105
Fig.22	106
Fig.23	107
Fig. 24	108
Fig.25	109

l - Introdução

#### 1.1. Aplicações do vanádio

O uso comercial de vanádio data de 1.860, quando foi usado como agente corante: como elemento de liga nos aços foi primed ramente empregado em 1.902, adicionado a um aço-ferramenta para usi nagem a alta velocidade 1.

Atualmente, a principal aplicação do vanádio é como elemento de liga em aços, e para este fim, ele é comercializado na forma de ferro-vanádio. Entre os aços que contém vanádio como elemento de liga estão os aços-ferramenta, aços para matrizes de forjamento a quente e extrusão, aços para componentes de usinas de potência a vapor, e os de alta resistência e baixa liga (ARBL), usados para aplicações estruturais (2).

Outra importante aplicação de vanádio é em ligas de titânio; a liga alfa-beta Ti-6Al-4V tem sido usada há muitos anos em aplicações aeroespaciais  $^{(3)}$ . Para aplicações deste tipo foram também desenvolvidas ligas vanádio-nióbio contendo de 39 a 75% de vanádio  $^{(4)}$ .

A indústria química consome vanádio na forma de óxidos e outros compostos, que são usados como catalizadores em proces sos de oxidação, principalmente na fabricação de ácido sulfúrico.

Com a crescente demanda de materiais especiais no campo da energia nuclear, vanádio puro, bem como certas ligas de va nádio, passaram a ocupar uma posicão de particular interesse, devido a propriedades que os tornam aptos a serem empregados como materiais de revestimento do combustível nuclear para reatores rápidos e/ou convertores, como os do tipo LMFBR (Liquid Metal Fast Breeder Reactor) 1 Sto porque, além de seu alto ponto de fusão, o vanádio tem a menor secção de choque de captura de neutrons de alta energia dentre todos os metais ditos refratários (1,5 mbarns, para neutrons de 1 MeV) 6.

A maior dificuldade para estas aplicações de vanádio é sua alta afinidade por oxigênio e nitrogênio, que resulta em aumento no limite de resistência e na dureza, com consequente diminuição de ductilida de.

Vanádio também tem sido cogitado como material componente de reatores de pesquisa na área de fusão nuclear (Tokamak Fusion Reactors) $^{7)}$ .

As propriedades de diversas ligas de vanádio que po-

deriam ser usadas em aplicações nucleares foram estudadas por Pearson e por Smith e Van Thyne $^{(9)}$ 

Em 1.974, do total de vanádio produzido no ocidente (16.755 toneladas). 4,4% em peso foram consumidos pela indústria química, 3,3% na fabricação de ligas de titânio e 92,3% como elemento de liga em acos (43,8% em acos ARBL)<sup>(10)</sup>.

#### 1.2. Objetivos do trabalho.

Os objetivos deste trabalho são, em primeiro lugar, uma revisão bibliográfica dos métodos usuais de obtenção e purificação do vanádio, e em segundo lugar, um estudo teórico e experimental do processo aluminotérmico de obtenção de vanádio metálico, com ênfase nas variáveis de processo que influem sobre a recuperação do metal.

2 - Revisão dos processos de obtenção e purificação de vanádio metálico.

#### 2.1. Processos de obtenção de vanádio metálico.

Vanádio metálico foi obtido pela primeira vez em 1869 por Roscoe<sup>(11)</sup>, através da redução de dicloreto de vanádio por hidrogênio. Em 1927 Marden e Rich obtiveram vanádio dúctil pela redução de pentóxido de vanádio por cálcio na presenca de CaCl<sub>2</sub>.

Estes trabalhos foram os pioneiros em cada uma i das linhas usuais de obtenção de vanádio, quais sejam, a partir de cloretos ou a partir de óxidos de vanádio.

A obtenção de vanádio metálico a partir de cloretos de vanádio foi estudada por Tyzack e England que reduziram dicloreto e tricloreto de vanádio (obtidos por cloração de ferro-vanádio) por hidrogênio, a 1000°C, obtendo vanádio em pó, e por Foley et al e Campbell et al que usaram magnésio como redutor de VCl<sub>2</sub> e VCl<sub>3</sub>, respectivamente.

A metalurgia de cloretos apresenta algumas caracterís ticas que a tornam atraente para a produção de metais reativos como o vanádio. Dentre estas características, pode-se citar a alta pressão de vapor dos cloretos de vanádio, que permite a purificação por distilação, e a baixa solubilidade sólida destes no metal, o que torna possível a produção do metal com elevado grau de pureza. A metalurgia de cloretos apresenta como inconvenientes a necessidade de equipamentos especiais (destinados à cloração e à distilação) e as dificuldades no manuseio de cloretos.

O material de partida para a obtenção de vanádio metálico a partir de óxidos ou de cloretos de vanádio é o pentóxido de vanádio, que pode ser extraído de minérios que contenham vanádio, por aquecimento do minério com uma fonte de soda, a fim de obter-se um produto solúvel e recuperável por precipitação, seguida de calcinação. (16,17)

Os elementos que poderiam ser usados como redutores de pentóxido de vanádio são o cálcio, o magnésio, o alumínio, o silício, o carbono e o hidrogênio. A tabela I apresenta uma comparação entre as propriedades destes elementos como redutores, e a Figura 1 mostra as energias livres de formação em função da temperatura dos óxidos destes elementos (18)

Destes dados é possível perceber-se que cálcio e magnésio entram em ebulição a temperatura inferiores às temperaturas de redução, e devem ser utilizados em recipientes pressurizados, assim

Tabela I : Propriedades importantes de possíveis reduto res de pentóxido de vanádio (18).

		r			
Redutor	Calor de fo <u>r</u> mação do ōx <u>i</u> do a 25°C (Kcal/mol O <sub>2</sub> )	Ponto de ebulição do elemen to ( C)	Ponto de fusão do óxido (°C)	Peso equi valente	custo re lativo
Cálcio	-304	1482	2580	20	740
Magnésio	-288	1103	2800	12	159
Alumínio	-267	2467	2045	9	100
Silicio	-216	2480	1710	7	37 *
Carbono	- 94(CO <sub>2</sub> )	4200	-57 (CO <sub>2</sub> )	6	3,7
Hidrogênio	-116	-253	0	1	3,7
Desejável	alto(-)	Alto	baixo	baixo	

<sup>\*</sup> como ferro-silicio

como o hidrogênio. Apenas cálcio, magnésio e alumínio fornecem calor suficiente para as reações se auto-sustentarem. Os altos pontos de fu são dos óxidos de cálcio e magnésio requerem altas temperaturas para uma boa separação metal-escória.

Outros pontos a considerar são a tendência de formação de carbonetos e silicietos estáveis de vanádio, quando carbono e silício são usados como redutores, e o alto custo do cálcio metálico, além de dificuldades no seu manuseio.

Mckehnie e Seybolt<sup>(19)</sup> usaram o processo calciotérmico com o objetivo de obter vanádio na forma massiva; para isto, eliminaram o CaCl<sub>2</sub> usado por Marden e Rich<sup>(12)</sup> e usaram iôdo como um aditivo térmico, pois este reage exotermicamente com o cálcio, deflagrando a reação a 425°C. Esses autores usaram 60% de excesso de cálcio sobre a quantidade estequiométrica, e notaram que, se o excesso fosse menor, haveria tendência do metal obtido tornar-se frágil, devido ao maior teor de oxigênio no mesmo.

Beard e Crooks  $^{(20)}$  mostraram ser possível a produção de vanádio metálico utilizando o processo calciotérmico em escalas maiores do que a empregada por Mckehnie e Seybolt  $^{(19)}$  (redução de 175g de  $V_2O_5$ ), produzindo até 1000g de metal por corrida e com nível de pureza equivalente ao do metal produzido em escalas menores. Mostraram tam bém que o excesso de cálcio pode ser reduzido a 54% sobre a quantidade estequiométrica; a quantidade de iôdo utilizada foi igual a 0,2 átomos-grama por átomo grama de vanádio produzido, obtendo-se recuperações de até 84%.

Joly<sup>(21)</sup> substituiu o iôdo, usado como aditivo térmico, por enxofre, que age como agente exotérmico, devido à formação de CaS, e como fluxante, pela formação de escória CaO-CaS. A reação é deflagrada aquecendo-se a carga a 400 - 500°C. Este pesquisador obteve rendimentos na faixa de 85 a 90%, usando 70% de cálcio sobre a quantidade estequiométrica.

Gregory et alii <sup>Q2</sup>) efetuaram a redução calciotérmica de trióxido de vanádio, na presença de  $\operatorname{CaCl}_2$ , com o objetivo de obter um pó metálico, ao invés de metal na forma massiva, pois a temperatura máxima atingida pela reação de cálcio com  $\operatorname{V_2O_3}$  é inferior à alcança da quando se reduz  $\operatorname{V_2O_5}$ . O recipiente de reação foi mantido a  $1000^{\circ}\mathrm{C}$ , por uma hora e depois de resfriado, recuperou-se o pó por lavagem e filtração.

Kroll e Schlechton<sup>(23)</sup> estudaram a redução de pentóxido de vanádio por carbono, sob vácuo, a uma temperatura de 1550°C, obten do um produto com 1% de carbono e 5% de oxigênio.

O processo aluminotérmico de redução de pentóxido de vanádio, com o objetivo de produzir-se vanádio metálico, foi inicialmente estudado por Krupp $^{(24)}$ e Carlson et alii $^{(25)}$ , que empregaram recipientes fechados (bombas) para efetuar a reação.

A figura 2 mostra um esquema deste aparelho, que siste de um cilindro de aço revestido com alumina, provido de refrigerada a água, anel de vedação e placa de cobertura. Os reagentes (pentóxido de vanádio em pó e alumínio em partículas resultantes usinagem de lingote) são secados e carregados na bomba, cuja de é purgada por um fluxo de argonio durante o carregamento e, a guir, esta é fechada. A reação é deflagrada colocando-se a bomba forno a gás, e um par termoelétrico localizado na parede externa da bomba indica, pelo súbito aumento na temperatura, que a reação ocor reu. Isto acontece a aproximadamente 750°C. Depois de resfriados OS produtos, obtem-se a liga em forma de botão metálico separado da escó ria. Estes pesquisadores relataram que a melhor recuperação de vanádio foi obtida quando o excesso de alumínio sobre a quantidade quiométrica foi de 10%, em reduções de 900g de pentóxido de vanádio e cada operação.

Wang et alii<sup>(26)</sup> efetuaram a redução aluminotérmica de pentóxido de vanádio em um escala maior, obtendo botões metálicos pesando cerca de 25kg em cada operação. O recipiente, mostrado na Figura 3, também é revestido de alumina, e a ignição da carga (pentóxido de vanádio e alumínio em pó) é feita através de uma resistência elétrica colocada pouco abaixo da superfície da carga. O recipiente é purga do diversas vezes com hélio, evacuado antes da ignição e refrigerado a água durante a operação.

Bose et al $^{(27)}$ investigaram a preparação de vanádio massivo por redução aluminotérmica, em bomba, de pentóxido de vanádio na presença de enxofre; a quantidade de enxofre empregada foi a necessária à formação de uma escória  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  -  ${\rm Al}_2{\rm S}_3$  de baixo linha "liquidus" (1100°C). Usaram um excesso de alumínio sobre a quantidade estequiomé trica de 80 a 100%.

Mukherjee et al<sup>(28)</sup> e Pillai et alii<sup>(29)</sup> relataram o desen volvimento de um processo de preparação de vanádio através da alumino termia de óxidos destes metais em recipientes abertos. Realizaram reduções tanto de pentóxido como de trióxido de vanádio: o interesse no uso do trióxido de vanádio veio do fato de que este requer menor quan tidade de alumínio para a redução. Entretanto a reação de redução deste óxido pelo alumínio não é suficientemente exotérmica, sendo necessário o emprego de um agente exotérmico (KClO<sub>3</sub>) na carga.

A carga para a redução de pentóxido de vanádio consiste deste e de alumínio em pó, e ainda de óxido de cálcio, que tem a função de fluxante da alumina formada. Segundo os autores citados quando óxido de cálcio não é utilizado não se tem separação metalescória eficiente, pelo menos na escala empregada (redução de 200g de pentóxido de vanádio em cada operação). Para deflagrar a reação utilizou-se uma resistência elétrica como fonte de calor, ou magnésio, em fita, como escorva da reação. As melhores recuperações foram obtidas quando se empregou um excesso de 30% de alumínio sobre a quantidade estequiométrica.

Outro processo de obtenção de vanádio, citado na literatura, é a preparação eletrolítica do metal a partir de carbonetos de vanádio. (30)

A Tabela II mostra alguns resultados obtidos nos vários processos de obtenção de vanádio metálico revistos.

## 2.2. Processos de purificação de vanádio

As impurezas presentes no metal obtido por qualquer dos diversos processos descritos anteriormente não permitem que este material tenha emprego nuclear. Para esta aplicação, o metal deve, ne cessariamente, ser purificado.

Vanádio de alta pureza pode ser obtido por decomposição térmica do iodeto de vanádio, processo desenvolvido por Van Arkel em 1934 e adotado por Carlson e Owen , que obtiveram vanádio de 99,95% de pureza, decompondo iodeto de vanádio a 1300°C, sob vácuo de 10<sup>-5</sup>mmHg. Este processo tem baixo rendimento, mas reduz muito os teores de impurezas intersticiais.

Carlson et alii<sup>(25)</sup> purificaram o vanádio-alumínio, contendo ll,1% de Al, a 1700°C, sob vácuo de 5x10<sup>-5</sup>mmHg por 8 horas, com a finalidade de eliminar o excesso de alumínio e a seguir a esponja de vanádio obtida foi purificada por fusão em forno de feixe de elétrons sob vácuo.

Wang et alii $^{(26)}$  eliminaram a etapa de desaluminização fazendo a fusão por feixe de elétrons depois da redução aluminotérmica. Este método de purificação de vanádio foi estudado por outros autores  $^{(32,33)}$ , assim como o processo de refino por fusão por zona sob feixe de elétrons  $^{(34,35)}$ .

obtenção de vanádio metálico. Tabela II : Alguns resultados obtidos nos vários processos de

variation metalico.	Referênci			1 . 4 .	1.5	٦ . ر	07	22	21	23	25	24	z 2	
Tags.	Al		J)						0,03		11,11	6		
	<i>"</i>		ı		ر 0	_	1	50.0	0,1	1,0	0,013	0.02	-	
) s	A	ر د	2		0.016		, c		0,01					
	E Z CI	ر د	3	XEV.										
	A D N	0.48	•	0,01	900,0	0,013		) L	0,015		900'0	0,037	9,000	
	MO	0,5		0,14	0,029	0,028	0,25			0,3	0,29	0,35	08,0	
	Recuperação de vanádio (:%).	nd	95	96	74	84	nd	ω α	) [	חמ	nd	85	6	
	Tipo de reator	1	ľ	Î	bomba	=	11	Ξ	Orrogin	\ acao	Bomba	£	Aberto	
	adição usada	3	1	3	T <sub>2</sub>	T 2	CaCl,	ι O	1		ı	Ľ	CaO	
	Excesso de redutor (%)	1	50	nd	09	54	100	70	nd	(	ΩT	Ŋ	30	
	Redutor	 H <sub>2</sub>	Mg	Mg	Ca	Ca	Ca	Ca	U	F	WT.	Al	Al	
	Fonte de Vanádio	VC1 <sub>2</sub>	VC1 <sub>2</sub>	VC1 <sub>3</sub>	V205	V205	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V205	V <sub>2</sub> O <sub>E</sub>		202	V205	V205	

nd = não se tem dados

O maior problema relacionado com os processos de purif $\underline{i}$  cação de vanádio por fusão sob vácuo é a eliminação de nitrogênio , que é pouco efetiva.

Outro processo de purificação de vanádio citado na lite ratura é o refino eletrolítico em eletrólito de sais fundidos. Sulli van<sup>(36)</sup> empregou vanádio metálico obtido por redução calciotérmica de pentóxido de vanádio como anodo em uma célula eletrolítica cujo catodo era de molibdênio e o eletrólito uma mistura de sais fundidos (NaBr-KBr-VBr<sub>3</sub> ou LiCl-KCl-VCl<sub>2</sub>). A célula era operada a uma temperatura de aproximadamente 600°C, sob atmosfera inerte de hélio. Lei e Sullivan empregaram o mesmo método, mas em dois ciclos, sendo que no segundo ciclo do refino o produto obtido no primeiro ciclo foi usado como material de anodo. O refino eletrolítico de vanádio obtido por redução aluminotérmica de pentóxido de vanádio também já foi estudado (25), e mostrou-se efetivo.

Para os diversos processos de purificação citados, a Tabela III resume os resultados alcançados por alguns dos pesquisadores. Observa-se então que para a diminuição dos teores de nitrogênio, silício e carbono, tanto o refino eletrolítico quanto a decomposição térmica do iodeto são mais eficazes do que a fusão sob vácuo, embora o alumínio e o oxigênio tenham seus teores bem reduzidos por qualquer dos três processos.

Tabela III : Resultados obtidos na purificação de vanádio por diferentes processos.

Refe-	renci	25		26		36		29		31		
	Si	0,050	0,050	0,0318	0,0318	0,42	900'0	0,44	0,005	0,13	0,017	
	0	0,290	0,005	0,321	0,018	3,25	0,03	08,0	60'0	90'0	0,004	
	N	900'0	0,008	0,008	0 6600,0	0,04	0,002	0,076	0,003	0,18	9000,0	
o%	Ni	0,002	0,002			0,02	0,005		0,005	0,13	0,007	
	Mo					1,15	0,004	ne income to				
	Mg					0,18	0,001		0,005	22.14.00.20		
S S	<u>г</u> ч Ф	0,081	0,012			2,25	0,21	0,42	0,15	0,07	0,05	
2 豆	Cu	0,01	0,002			0,04	0,05		0,03	0,12	0,02	
U R	Cr	800,0	0,008			0,05	0,02		90'0	0,1	0,1	
M P	D	0,013	0,015	0,052	500,0	0,03	0,01		0,002	0,11	0,02	
H	Al	11,1	10,0	13,60	0,002	08,0	0,01	4,77	0,01	10,01	0,17	
Estado do	mareriai	V bruto	V refinado	V bruto	V refinado	V bruto	V refinado	V bruto	V refinado	V bruto	V refinado	
ial	partida	V alumino	térmico	V alumino	térmico	V calcio-	térmico	V alumino	térmico	VI.4		
Processo		Fusão sob	vacuo	Fusao sob	vácuo	Eletro-	refino	eletro-	refino	Decompo	sição	

3 - Redução aluminotérmica do pentóxido de vanádio.

#### 3.1. A reação de redução

O processo aluminotérmico de obtenção de vanádio metálico a partir de pentóxido de vanádio consiste em fazer-se reagir alumínio e pentóxido de vanádio (sólidos, em pó ou pequenas partículæs) obtendo-se como produtos líquidos vanádio metálico e uma escória de alumina, segundo a reação:

$$Al_{(s)}^{+3/10} V_{2}^{0} = 1/2 Al_{2}^{0} = 3/5 V_{(1)}$$
 (1)

Para que se obtenha metal na forma massiva, é necessário que os produtos permaneçam líquidos e suficientemente fluídos durante um período de tempo que permita o coalescimento do metal e a sua separação da escória, devido à diferença de densidade entre eles.

A reação pode ser deflagrada por meio de pré-aquecimento da carga até a temperatura de ignição da reação, que é o procedimento utilizado quando a reação é efetuada em bomba fechada ou através da queima de uma escorva, método este que pode ser usado quando a reação é efetuada em reatores abertos.

Como na redução aluminotérmica são atingidas altas temperaturas, poderia haver volatilização de alguns componentes da car ga e dos produtos; a partir dos dados da Tabela IV, pode-se calcular a pressão de vapor em função da temperatura para o alumínio, o vanádio e o pentóxido de vanádio.

A Fig. 4 apresenta as energias livres de formação de óxidos de vanádio em função da temperatura, e a Tabela V fornece dados termodinâmicos das principais substâncias envolvidas no processo de redução aluminotérmica de óxidos de vanádio.

- 3.2. Análise da reação de redução
- 3.2.1. Variação da entalpia da reação

A partir de dados da Tabela V, pode-se calcular a varia ção de entalpia padrão da reação (1) a 298 K, tendo como estado de referência reagentes e produtos puros a uma atmosfera de pressão;ob

Tabela IV: Pressão de vapor de substâncias envolvidas no processo aluminotérmico de obtenção de vadio  $\binom{38}{}$ .

SUBSTÂNCIA		+ D (mm Hg)			
	log p	(mm Hg)			faixa de validade (K)
	А	В	C.10 <sup>3</sup>	D	
Al	-16380	-1,0	-	12,32	P.fusão - P.ebulição
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-7100	-	-	5,05	P.fusão - 1500
V	-26900	0,33	-0,265	10,12	298 - P.fusão

Tabela V : Propriedades termodinâmicas de substâncias envolvidas na obtenção aluminotérmica de vanádio.

refe . rênc	38	39	38	39	39	39	39	39	40	38	38	38	
ΔH fusão (cal/at-g)	5050			15560		2570		26000		19000			
ΔH trans- formação (cal/at-g)				9.00				20600					
ponto de e- bulição (°C)	3350					2467		-		3500			
ponto de fusão (°C)	1917		2000	029		629		2045	7,7	2615		2800	
ponto de tran sição ( <sup>o</sup> C)								1000	12				
faixa de validade do Cp(^C)	25-1917	1917-2700		25-670	670	25–659	659-2400	25-1500	1500-3300	25-904	25–1527	0-1000	
cr <sup>-2</sup>	-0,2		5,42	13,22				8,38		1,66	96,7	-2,2	
+ bt -	2,58		4,76	-3,9		2,96		2,82		1,08	96'5	2,43	
D d	4,90	9,50	29,35	46,54	45,60	4,94	7,0	27,49	34,62	11,86	36,0	10,74	
+\ds^2_298 (cal/mol.K)	7,0		23,5	31,3		6,77		12,2		5,6	27,3	6,55	
- △H <sup>O</sup> 298	3		293000	371800				399600		151600	3700	143700	
Substância	V(s)	V(1)	$V_2^{O_3}(s)$	$v_2o_5(s)$	$V_2O_5(1)$	Al(s)	A1(1)	$\text{Al}_2\text{O}_3(s)$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	CaO(s)	$CaO.Al_2O_3(s)$	MgO(s)	

teve-se para  $\triangle H_{298}^{O}$  o valor de 88260 cal, evidenciando uma alta exotermicidade. Com os valores tabelados da capacidade térmica, à pressão constante, dos reagentes e produtos, pode-se levantar gráficos de  $\triangle H_{\rm T}^{O}$  em função da temperatura para os reagentes e produtos da reação, usando-se as expressões:

$$\triangle H_{T}^{O} = \triangle H_{298}^{O} + \int_{298}^{T} Cp_{(prod.)} dT + \triangle H_{transf} / 1 / Cp_{(prod.)} dT$$

$$\triangle H_{\text{T}}^{\text{O}}(\text{reag}) = \triangle H_{298}^{\text{O}} + \begin{pmatrix} T \\ \text{reag} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} T \\ \text{cp}_{\text{(reag)}} dT \\ + \sum_{i} \triangle H_{\text{transf./2/}} \end{pmatrix}$$

Através deste grafico (Fig. 5) pode-se obter o valor da temperatura máxima que o sistema atinge, supondo processo adiabático, em função da temperatura de início da reação. Se a reação for deflagrada a 298 K (25°C), o valor da temperatura máxima em processo adiabático será de aproximadamente 2973°C; para temperaturas maiores de início de reação, a temperatura máxima será superior ao valor acima.

Outro dado revelante é a quantidade de calor liberada por grama de carga. Segundo a literatura<sup>(41)</sup>, quando a reação libera acima de 620 a 680 calorias por grama de mistura, o processo é autógeno. Usando-se quantidades estequiométricas de pentóxido de vanádio e alumínio, obtem-se para a reação (1) o valor de 1082 calorias por grama de reagentes, o que indica que o processo é autógeno, não necessitando de suprimento externo de calor uma vez que a reação tenha sido deflagrada.

A Tabela VI fornece um resumo do balanço térmico para os casos de reação iniciada a  $25^{\circ}$ C, a  $750^{\circ}$ C (carga pré-aquecida) e a  $25^{\circ}$ C com adição de CaO.

#### 3.2.2. Balanço de massa

A Tabela VII apresenta as distribuições, em porcentagens em peso, dos reagentes e produtos das reduções efetuadas sem e com a adição de CaO.

Tabela VI : Resumo do balanço térmico na redução alumi

	ac paraliço	paranço rermico na r	
	Calores envolvidos	0/0	
ftem	•		obset vações
ייייייייייייייייייייייייייייייייייייי	calor gerado		
Total	88260	001	l
	88260	100	ragao micrada a 25 °C
	calor consumido		
Perdas térmicas	71000	80.4	
	17260	19,6	
	88260	100	
Pré-acmedimento de como	Calor gerado		
Reacão aliminatórmia a 750°C	13000	12,8	
	88230	87,2	ragao finciada a 750 C
	191230	100	
	Calor consumido		
Perdas tármica	57000	56,3	
	44230	43,7	
	101230	100	
Readen alliminotal	Calor gerado		
	88260	97,9	С
Tot=1	1850	2,1	Iniciada a 25 °C,
		100	cao na proporçao CaO/Al = 1,0
Aquecimento dos produtos a 2100°C	Calor consumido 90100	000	
ב מבייוור כספ		06,66	
tota]	DT 100	0,02	
		100	

## 3.2.3. Variação de energia livre de reação

Para a reação (1), ocorrendo isobárica e isotermicamente, a energia livre de reação, a uma dada temperatura, é dada pela expressão:

$$\triangle G = \triangle G^{\circ} + RT \ln \frac{(av)^{3/5} \cdot (a_{A1_2 \circ_3})^{1/2}}{(a_{A1}) \cdot (a_{V_2 \circ_5})^{3/10}}$$
(3/

onde <u>a</u> é atividade

Para reagentes e produtos com atividades unitárias, resulta  $\triangle G = \triangle G^O$ . A partir dos valores de  $\triangle G^O$ em função da temperatura para as reações de formação de pentóxido de vanádio e alumina, é possível representar (Fig.6) os valores de  $\triangle G^O$  em função da temperatura para a reação (1). Verifica-se que no intervalo de temperaturas considerado, esta reação é termodinâmicamente possível, pois os valores de  $\triangle G$ , que coincidem com os de  $\triangle G^O$ , são negativos.

Caso os reagentes e produtos estejam com atividades não unitárias, os valores de  $\triangle G$  e  $\triangle G^O$  não são coincidentes, e isto deve ocorrer, pois o vanádio forma uma liga com o alumínio e o óxido de vanádio incorpora-se à escória.

No equilibrio,  $\triangle G$  se anula, e tem-se que:

$$\triangle G^{O} = - RT lnk$$
, onde  $\underline{k}$  é a constante de equilibrio da reação. /4/

Sabe-se, pela equação de Van't Hoff,

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{O}}{R}$$
/5/

que, em reações exotérmicas, a constante de equilibrio decresce com a temperatura, como é mostrado na Fig. 7 para a reação em estudo. Apesar disto, mesmo a altas temperaturas, k apresenta um alto valor para a reação (1)  $(5.9 \times 10^{-9})$  para T = 400 K e 1,21 x  $10^{-8}$  para

T=1~800~K), o que indica um alto grau de completação da reação mesmo a temperaturas elevadas.

A atividade de pentóxido de vanádio na escória, no equilíbrio, é dada por:

$${}^{a}v_{2}O_{5} = \frac{(a_{V})^{2} \cdot (a_{A1_{2}O_{3}})^{5/3}}{(a_{A1})^{10/3} \cdot (k)^{10/3}}$$
/6/

Desta expressão pode-se perceber que mesmo a 1800 K (que corresponde a k = 1,21 x  $10^8$ ), o valor da atividade de pentóxido de vanádio na escória será muito baixo e, supondo-se comportamento ideal de  $\rm V_2O_5$  na escória, a sua fração molar também será baixa, indicando que a redução de pentóxido de vanádio por alumínio tem condições termodinâmicas para ser práticamente completa . Com efeito, supondo-se que as frações molares de  $\rm Al_2O_3$  e V são su ficientemente próximas da unidade, pode-se tirar da expressão para a atividade de  $\rm V_2O_5$  que:

$$(a_{A1}) \cdot (a_{V_2O_5})^{3/10} = (k)^{-1}$$
 /7/

Assim, a 1800 K,

$$(a_{A1}) \cdot (a_{V_2O_5})^{3/10} = (1,21 \cdot 10^8)^{-1}$$
 /8/

o que mostra que se a atividade do alumínio na liga metálica for, por exemplo, 0,1, a atividade de  $\rm V_2O_5$  na escória será 2,4 x  $\rm 10^{-24}$ , e para  $\rm a_{Al}$  = 0,0001,  $\rm a_{\rm V_2O_5}$  será 2,4 x  $\rm 10^{-14}$ . Portanto, é termodinâ micamente possível obter-se redução praticamente completa de pentóxido de vanádio sem que seja necessário ter-se um teor elevado de alumínio na liga metálica, e quanto maior o teor residual de alumínio na liga, menor tenderá a ser o teor residual de  $\rm V_2O_5$  na escória.

- 3.3. Aspectos cinéticos e de transferência de calor
- 3.3.1. Temperatura de ignição da reação e temperatura máxima atingida pelos produtos.

Ainda que a variação de energia livre da reação (1) seja negativa em um largo intervalo de temperaturas, a reação é muito lenta a baixas temperaturas e o calor liberado pela reação é dissipado sem que haja um aumento da temperatura do sistema. Para que a reação prossiga até o seu final é necessário que o sistema atinja a uma determinada temperatura, chamada temperatura de ignição da reação, a partir da qual a taxa de geração de calor pelo sistema é maior que a taxa de perda de calor para o ambiente; assim a reação prossegue a velocidades crescentes e a temperatura ele va-se tendendo à temperatura adiabática (42)

A temperatura de ignição não é um valor absoluto para uma determinada reação. Pelo contrário, depende de fatores como o grau de contacto entre as partículas da carga e do isolamento térmico do reator.

Para que ocorra a ignição da mistura não é necessário que toda a mistura esteja acima da temperatura de ignição. Uma vez iniciada a reação em um ponto da carga, ela pode propagar-se a través da mistura fria se o balanço entre a evolução e as perdas de calor for favorável<sup>(43)</sup>.

A capacidade térmica e a condutividade térmica da carga são fatores importantes na velocidade de propagação da reação. A condutividade térmica de uma mistura constituída de partículas de óxido e metal será função das condutividades térmicas dos constituintes e da fração de vazios da carga (44); quanto maior a fração de vazios de uma carga, menor a condutividade térmica da mesma, e piores as condições de transferência de calor. Pode-se atuar sobre a fração de vazios através de controle granulométrico dos reagentes e compactação da carga, alterando a sua densidade aparente.

O fato de diminuir-se a fração de vazios implica, e videntemente, em aumentar-se a área de contato entre os reagentes, o que, além de aumentar a condutividade térmica da carga, atua sobre a cinética química da reação, pois quanto maior a área de contato entre os reagentes, maior será a velocidade da reação.

Assim,  $\acute{\rm e}$  de se esperar que um dos principais fatores práticos de controle da velocidade do processo seja a granulometria dos reagentes  $^{(45)}$ ; quanto mais finos forem e menor for a fração de

vazios da carga, maior será a velocidade do processo.

A máxima temperatura atingida pelo sistema, logo após a reação, é sempre inferior à temperatura máxima teórica calculada segundo os critérios anteriormente citados, pelos quais supôs-se um sistema adiabático. Isto acontece porque, na realidade, há troca de calor entre o sistema e o meio ambiente. A temperatura máxima será então uma função das perdas térmicas e da taxa de geração de calor pela própria reação. Quanto maior esta taxa, maior será a temperatura final dos produtos, pois haverá menos tempo disponível para perdas térmicas.

Em resumo, a temperatura final dos produtos é uma função da temperatura da carga no início da reação (controlável por pré-aquecimento), da velocidade do processo (controlável por dimensionamento granulométrico e compactação da carga), das perdas térmicas durante a reação (função das características do reator), e da composição da carga (quantidade de fluxantes, inertes termicamen te, e do excesso de redutor).

# 3.3.2 Distribuição de temperaturas no resfriamento dos produtos.

Para que os produtos da reação (metal e escória) pos sam separar-se por diferença de densidades, é necessário que perma neçam por determinado período de tempo acima de uma temperatura à qual o metal e a escória estejam líquidos e suficientemente fluídos.

Belitskus (46) e Gupta et alii (47) postularam que para se chegar a uma boa separação metal-escória, o pico de temperatura al cançado durante o processo aluminotérmico não é tão crítico, quanto o tempo durante o qual os produtos permanecem acima de uma determinada temperatura à qual estejam suficientemente fluídos. Assim, torna-se importante o estudo das perdas de calor do sistema para o ambiente, no período imediatamente após a reação.

Beatty e Magoteaux<sup>(48)</sup> mostraram, em um trabalho sobre as condições térmicas na redução de tetraflureto de urânio por magnésio em bombas fechadas, que, no período imediatamente após a reação, a temperatura dos produtos é bem maior que a do revestimen to refratário, e os produtos começam a trocar calor com o revestimento através da interface produtos/revestimento. Como a capacidade térmica do revestimento é relativamente alta, uma quantidade sig nificatica de calor é absorvida pelo revestimento, antes de qual-

quer calor ser transferido para fora, através das paredes do vaso reator.

Quando o material de revestimento é de baixa capacidade de extração de calor, com resistência térmica muito superior às outras resistências térmicas do sistema, como por exemplo à da interface produtos/revestimento, o fluxo de calor transmitido pelos produtos é controlado exclusivamente, pela elevada resistência térmica do material de revestimento. Isto foi demonstrado por Campos Filho e Davies para o caso de metal líquido solidificando-se em molde de areia, como ilustrado pela Fig.8.

Neste caso, então, o fluxo de calor se dá essencial mente por condução térmica no material do molde, podendo-se admitir que a temperatura do revestimento na interface produtos/revestimento é igual à temperatura dos produtos líquidos.

Supondo-se desprezível as perdas térmicas por radia ção e convecção (a suposição de que não há perdas por convecção im plica em que a temperatura dos produtos é uniforme), pode-se considerar que o resfriamento dos produtos é determinado pela transferência de calor por condução, em regime não-estacionário, através do revestimento.

O perfil de temperaturas através do revestimento, a cada instante, pode ser determinado através da Equação de Fourier,

$$\propto \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right)_y^z \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_y$$
/9/

onde y é a distância do ponto à interface produtos-revestimento.

Szekely e Themelis<sup>(50)</sup> apresentam uma solução desta equação para o caso do resfriamento de aço líquido retido em uma panela com revestimento refratário.

A solução apresentada por estes autores pode ser adaptada para o caso presente, alterando-se as condições de contor no e fazendo-se as seguintes hipóteses:

- a interface produtos/revestimento é uma superfície cilíndrica semi-infinita;
- o fluxo de calor se dá essencialmente por condução térmica no material de revestimento, na direção radial;
- 3) as propriedades térmicas do sistema são constantes durante o processo de resfriamento;

- 4) a temperatura dos produtos é uniforme;
- 5) os produtos apresentam-se como uma mistura líquida de metal e escória.

A notação empregada é a seguinte:

Ti : temperatura inicial do revestimento;

To: temperatura inicial dos produtos;

Tm : temperatura dos produtos;

T1: temperatura do revestimento no ponto y;

A : área da interface produtos-revestimento;

y : a distância de um ponto do revestimento à interface produtos-revestimento;

t : o tempo após a reação;

Cp : capacidade térmica a pressão constante dos produtos;

W : massa dos produtos;

k : condutividade térmica do revestimento.

As condições de contorno são as seguintes:

1) Tl = Ti, para t = o e qualquer que seja y;

2) Tm = To, para t = o

3) Tl  $\rightarrow$  Ti, para y  $\rightarrow$   $\infty$ , qualquer que seja t;

4) Tl = Tm, para y = o, qualquer que seja t;

5) 
$$-k \ A \frac{\partial T1}{\partial \dot{y}} = WC_p : \frac{\partial Tm}{\partial \dot{t}}$$
, para  $y = o$ 

Esta última condição expressa o fato de que todo o calor perdido pelos produtos é transferido ao revestimento.

A solução da equação é a seguinte:

$$\frac{\text{T}_{\frac{1}{2}} - \text{T}_{\frac{1}{2}}}{\text{To} - \text{T}_{\frac{1}{2}}} = e^{\frac{Ak}{\text{WCp}^{\alpha}}} \cdot \text{y} + \alpha t \quad \left(\frac{Ak}{\text{WCp}^{\alpha}}\right)^{2} \cdot \text{erfc} \left(\frac{\text{Y}}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{Ak}{\text{WCp}^{\alpha}} \cdot \sqrt{\alpha t}\right)$$

onde erfc é a função-erro complementar.

A tabela VIII fornece valores de propriedades importantes para as estimativas de troca térmica das substâncias en volvidas no processo. Os dados disponíveis nem sempre se enquadram

Tabela VII: Balança de massa de reduções de pentóxido de vanádio, efetuadas sem e com a adição de CaO

REAÇÃO	REAGENTE	S %	PRODUTO	S %
A1+3/10V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =	Al	33	V	37,5
3/5V+1/2A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>V</sup> 2 <sup>O</sup> 5	67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,5
	Total	100		100
Al+3/10V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +1/2CaO =	Al	24,6	V	28
3/5V+1/2(A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .CaO)	<sup>V</sup> 2 <sup>O</sup> 5	41,3		
	CaO	25,6	Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> .CaO	72
	Total	100		100

Tabela VIII: Propriedades importantes de substâncias envolvidas no processo: peso específico ( $\nearrow$ ), condutividade térmica (k), capacidade térmica a pressão constante (Cp) e difusividade térmica ( $\propto$ ).

SUBSTÂNCIA	(g/cm <sup>3</sup> )	K (cal/gs <sup>O</sup> C)	Cp (cal/g <sup>O</sup> C)	(cm <sup>2</sup> /s)	ref
V	6,1	0,07	0,186		38
CaO	3,40	0,018	0,242		38
MgO	3,65	0,014	0,318	0,0137	40
MgO (comercial)	2,787	0,01032	0,273	0,01356	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96	0,01	0,338		40

nas condições reais das experiências; nestes casos, adotaram-se os valores da literatura que mais se aproximaram das condições reais. A capacidade térmica dos produtos foi estimada fazendo-se uma média ponderada entre as capacidades térmicas do vanádio e da alumina, onde a massa de cada constituinte foi o fator ponderal.

O apêndice l apresenta soluções da equação para a<u>l</u> guns casos de interesse.

- 3.4. Variáveis tecnológicas do processo
- 3.4.1. Características do processo aluminotérmico.

A reação aluminotérmica é um processo complexo e, como ressaltado por Sugiyama e Barchese $^{(45)}$ , uma análise global, quantitativa, de seus múltiplos aspectos é difícil de ser realizada . Neste trabalho a ênfase maior será dada ao estudo das variáveis que afetam a recuperação do metal.

Os fatores que podem causar uma baixa recuperação metálica são:

- a) a reação não se completar;
- b) perdas metálicas na escória; e
- c) perdas por projeção de material para fora do recipiente de rea ção.

O caso (a), de não completação da reação, não é causado por motivo termodinâmico, já que, como foi visto anterior mente, a reação entre alumínio e pentóxido de vanádio tende à com pletação. O que pode impedir a reação de completar-se é o fato de algumas partículas de pentóxido de vanádio não entrarem em contac to com o alumínio, não havendo a reação no local. Os fatores que podem melhorar o contato entre as partículas de reagentes, minimizando assim este efeito, são:

- uso de excesso de redutor;
- boa homogeneização da carga;
- compactação da carga;
- uso de reagentes de granulometria compatível com o tamanho do reator.

As perdas metálicas na escória, (b), devem-se notadamente à retenção mecânica do metal, na forma de glóbulos que não tiveram tempo de sedimentar e coalescer; isto ocorre porque os pontos de fusão da escória aluminosa e do vanádio metálico são bastante altos, e os produtos da reação resfriam-se rapidamente após a reação, a taxa de resfriamento dependendo do tamanho do reator, da carga e da isolação térmica.

Também a viscosidade da escória é um fator que influi na quantidade de material metálico que é retido na escória; is to pode ser justificado através da lei de Stokes, pela qual a velo cidade limite de sedimentação de uma partícula em um líquido é diretamente proporcional à diferença das densidades do líquido e da partícula e inversamente proporcional à viscosidade do líquido. O apêndice 2 ilustra este ponto.

Como se sabe, a viscosidade da escória é uma função de sua composição e da temperatura.

Tem-se então que as possíveis maneiras de diminuir as perdas metálicas na escória são:

- fazer com que os produtos atinjam a uma alta temperatura final, ou que permaneçam por um tempo suficientemente longo acima dos respectivos pontos de fusão. Isto pode ser conseguido atuando-se sobre a granulometria dos reagentes, pré-aquecendo-se a carga e/ou o reator, aumentando-se a escala de redução ou aumentando a resistência total do sistema às perdas térmicas para o ambiente;
- obter-se uma escória com baixa viscosidade e baixa temperatura "liquidus", o que pode ser conseguido com a adição de fluxantes à carga;
- diminuir-se o ponto de fusão da fase metálica, através da formação de liga com outro metal, que é o que ocorre na produção de Fe-V por exemplo.

A terceira causa de baixa recuperação, (c), perdas por projeção de material para fora do recipiente durante a reação, ocorre principalmente quando a reação é muito rápida, e a expansão dos gases retidos nos poros da carga faz com que seja projetado ma terial para fora do recipiente de reação. Isto pode ser minimizado dosando-se a carga para que não se tenha excessiva disponibilidade térmica (adição de algum material inerte), e usando-se um anteparo que reduza as ejeções de material.

É importante salientar que as projeções constituemse de partículas relativamente grandes de carga semi-fundida, contendo vanádio, e de fumos, ou poeiras, que contém partículas de carga, bem como partículas em suspensão de sub-óxidos de vanádio, que se sublimam, devido às elevadas temperaturas. Industrialmente, a coleção das projeções, que são chamadas de "varreduras" (as mais grosseiras) e "poeiras" ou "fuligem" (as mais finas), é imprescindível, não somente por razões de higiene industrial mas também para serem recirculadas no processo, por razões econômicas.

Uma variável que pode melhorar as condições de recuperação em relação a um dado aspecto, pode piorar em outros. As sim, a adição de um fluxante pode tornar a escória mais fluída e/ou mais fusível, mas reduz a temperatura final atingida pelos produtos, pois consome parte do calor gerado pela reação; o emprego de reagentes com granulometria fina causa uma elevação da tempera tura final atingida pelos produtos, mas também aumenta as perdas de material por projeção para fora do recipente.

A seguir, será feita uma análise de algumas variáveis envolvidas no processo, procurando-se enfatizar o papel de cada uma delas e os respectivos efeitos sobre a recuperação do metal.

## 3.4.2. Tipo de reator.

O reator empregado na redução aluminotérmica pode ser aberto ou fechado. O uso de reator fechado permite que o recipiente de reação seja purgado com gás inerte antes e durante o carregamento da carga, de tal maneira que o ar aprisionado no cadinho, que, segundo Carlson (25), contribui muito para o aumento do teor de nitrogênio no produto final, é eliminado. Obtém-se assim, um baixo teor de nitrogênio na liga. Além disso, o reator fechado permite uma maior conservação de calor durante e após a reação, e evita perdas de material por projeção para fora do cadinho.

A ignição da carga, neste caso, deve ser feita por aquecimento do recipiente de reação (do tipo bomba), em um forno, atingindo-se, desta forma um valor elevado para a temperatura máxima após a reação, uma vez que esta irá se iniciar a uma tempera tura maior do que a do ambiente.

No caso de reatores abertos, o equipamento e a operação são muito simplificados em relação aos reatores fechados. A carga é colocada no cadinho e a ignição feita através de queima de escorva na superfície da carga, ou através de aquecimento por meio de uma resistência elétrica colocada em contato íntimo com a car

ga. O processo efetuado em reatores abertos apresenta como inconvenientes, em relação ao processo fechado, um teor maior de nitro gênio na liga obtida, perda de material devida a projeções para fora do cadinho, e um valor menor da temperatura máxima, o que pode dificultar a separação do metal da escória.

O alto teor de nitrogênio na liga é um inconvenien te apenas quando o posterior tratamento de purificação não consegue diminuí-lo significativamente, como é o caso da fusão a vácuo. Contudo, o refino eletrolítico, bem como o método de fusão por zo na sob vácuo são efetivos na diminuição do teor do nitrogênio residual.

No caso de separação metal-escória deficiente em reator aberto, ela pode ser melhorada pela adição de um fluxante que diminua a temperatura "liquidus" da escória, o que também faz com que diminua a perda do material por projeção, pois funciona como um moderador da reação.

# 3.4.3. Ignição da mistura reagente

Como foi mencionado anteriormente, a temperatura má xima atingida pelos produtos após a reação será tanto mais alta quanto maior for a temperatura da carga no início da reação. A condição de máxima temperatura que a carga pode alcançar no início da reação é conseguida quando a ignição é provocada apenas por pré-aque cimento da carga através de uma fonte externa de calor. Neste caso, calor é transferido por condução através da parede do recipiente e do revestimento refratário, até que a reação se inicie. O calor fornecido flui na direção radial do recipiente cilíndrico e no sentido do centro da carga, que é a região de menor temperatura durante o pré-aquecimento; deste modo, a reação deve iniciar-se em um ponto próximo à parede refratária, e propagar-se rapidamente por toda a carga.

No caso de ignição por queima de escorva na superfície da carga, o transporte de calor se dá na direção axial do recipiente e no sentido do topo para o fundo, que será também o sentido de propagação da reação.

Mukherjee et al<sup>(28)</sup>e Pillai et alii<sup>(29)</sup>, empregando ig nição por queima de escorva na superfície da carga de redução alu minotérmica de pentóxido de vanádio, só conseguiram boa separação

metal-escória quando adicionaram CaO à carga, ao contrário de Krupp $^{(24)}$ e Carlson et alii $^{(25)}$ , que fizeram a ignição da carga por meio de pré-aquecimento de bomba fechada, em forno a gás.

Kamat e Gupta<sup>(52)</sup>, em um trabalho sobre redução aluminotérmica de pentóxido de nióbio em recipiente aberto, verifica ram que, quando a ignição da carga era feita na superfície, através de resistência elétrica, só havia separação metal-escória se a carga contivesse criolita como fluxante e clorato de potássio como agente exotérmico. Quando estes pesquisadores efetuaram a ignição da reação no centro ou no fundo da carga, ainda por meio de resistência elétrica, obtiveram boa separação metal/escória sem nenhum tipo de adição. Isto, segundo os autores, é devido a um me lhor aproveitamento do calor gerado pela reação, pois se evita a perda de calor para a atmosfera, que ocorre quando a ignição é su perficial.

Mehra et al<sup>63</sup>, em um trabalho sobre redução aluminotérmica de molibdato de cálcio em reator aberto, não obtiveram separação metal-escória eficiente quando a reação se iniciava à temperatura ambiente. Fizeram então o pré-aquecimento da carga a  $100^{\circ}$ C, deflagrando a seguir a reação através de queima de escorva. Verificaram que a recuperação aumentava para maiores pré-aquecimentos, porém acima de  $500^{\circ}$ C, o pó de alumínio se oxidava em demasia, impedindo a realização da reação.

### 3.4.4. Granulometria dos reagentes

A granulometria dos reagentes desempenha papel fundamental no controle da velocidade do processo aluminotérmico.

Quanto mais finos os reagentes, maior a velocidade do processo, e consequentemente maior a temperatura atingida pelos produtos no fim do processo, pois não há tempo para que ocor ram perdas térmicas elevadas.

Para que os produtos de uma reação aluminotérmica possam separar-se por diferença de densidades, é necessário que permaneçam por um determinado período acima de uma temperatura à qual o metal e a escória estejam líquidos e suficientemente fluídos.

É interessante observar que esta condição não é necessa riamente favorecida pela maximização da temperatura final. Segundo Belitskus (46) e Gupta et alii (47), particulas finas de alumínio conduzem a valores altos da temperatura máxima a qual, contudo, diminui rapidamente, e o tempo resultante, durante o qual os produtos perma necem acima da temperatura necessária para boa separação metal-escó ria é curto. Para o pó de alumínio grosso, a reação é mais lenta e a temperatura dificilmente chega a superar a necessária para separação dos produtos. Para o pó de alumínio de tamanho médio, ape sar da velocidade de reação ser tal que a temperatura atingida rá menor do que aquela obtida com o pó fino, o tempo durante o qual os produtos permanecem a uma temperatura superior à requerida que a escória seja suficientemente fluida é maior, pois o mento é mais lento ( o gradiente térmico é menor), e esta, segundo aqueles autores, é a condição ideal para uma boa separação metal/ escória.

Deve-se atentar para o fato de que a especificação do que seja pó fino, médio ou grosso depende de outros fatores envolvidos no processo tais como o tamanho do reator, a quantidade mistura carregada e o modo de queima. Deste modo, a observação destes autores deve ser entendida apenas como indicativo de tendência que é seguida pelo sistema, quando a granulometria dos reagentes, em particular a do alumínio, assume valores extremos.

#### 3.4.5. Excesso de alumínio como redutor.

Nas condições de temperatura usualmente vigentes, a reação (1) tende termodinamicamente a completar-se. Se isto não ocorrer, contudo, a causa mais provável é a heterogeneidade da mistura entre as partículas de pentóxido de vanádio e alumínio.

Uma garantia de que, praticamente, todas as partículas de pentóxido de vanádio entrem em contato com as de alumínio é usar-se um excesso de alumínio sobre a quantidade estequiométricare querida pela reação. Evidentemente, a homogeneidade da mistura deve ser a me lhor possível e isto é conseguido, utilizando-se misturadores rotativos de "tipo Y", por exemplo, e otimizando-se o tempo de mistura em função da quantidade de sólidos e da distribuição granulométrica dos mesmo.

A necessidade do uso de excesso de redutor, e sua quantificação, dependem de fatores como granulometria dos reagentes, quantidade de carga, uso de fluxantes e tamanho do reator, devendo pois, ser determinadas empiricamente.

Belitskus 46) sugere que uma maneira de verificar a neces sidade do uso de excesso de redutor é procurar na escória solidificada, após a reação, glóbulos metálicos que nela possam ter ficado aderidos. Se, adicionando-se ao peso do botão metálico o peso dos glóbulos, a recuperação for alta, aproximando-se de 100%, isto significa que a reação teve um alto grau de completação, não sendo necessário o uso de excesso de alumínio; os glóbulos teriam ficado presos à escória devido a baixa fluidez desta. Por outro lado, se a recuperação for baixa (com ou sem a ocorrência de glóbulos retidos) isto significa que a reação não se completou, sendo portanto um indicador para a decisão de se usar redutor em excesso.

# 3.4.6. Co-redução de impurezas

Na redução aluminotérmica de pentóxido de vanádio, qual quer elemento presente no material a ser reduzido ou no revestimento do reator, na forma de um composto para o qual a variação deener gia livre da reação com o alumínio seja negativa, poderá ser co-reduzido e poderá aparecer como impureza no vanádio metálico.

A Fig. 9 apresenta valores de  $\Delta G^{O}$  em função da temperatura, tendo como estado de referência o Raoultiano, para reações aluminotérmicas com possíveis impurezas presentes na carga ou no material de revestimento. Verifica-se que, desde que os reagentes e produtos sejam puros, é possível sob o ponto de vista termodinâmico, a redução pelo alumínio dos óxidos exemplificados, a menos do MgO. A redução tende a atenuar-se, podendo até ser impossível, se o óxido reagente estiver dissolvido na escória ou no material refratário.

Sob o aspecto de interação com o alumínio, o MgO mostra-se como um material viável de ser empregado como revestimento re fratário para o processo aluminotérmico conduzido à pressão atmosférica (45).

Evidentemente, a escória aluminosa da própria alumino termia do pentóxido de vanádio, uma vez cominuída até uma faixa con veniente de granulometria, poderá servir para o revestimento refratário dos reatores. Neste caso o material pode ser socado usando-se um aglomerante inorgânico em solução aquosa.

é

A aderência dos produtos sólidos ao refratário deve ser a menor possível, para facilitar a limpeza do botão metálico e evitar-se perdas de metal ou contaminações do metal produzido.

# 3.4.7. Adição de fluxantes

Para que os produtos da reação aluminotérmica possam se parar-se por diferença de densidades após a reação, é necessário que estes produtos estejam líquidos e que a escória tenha uma fluidez suficientemente alta de modo a evitar que glóbulos metálicos fiquem inclusos na mesma.

A fluidez de uma escória é função da viscosidade da mes ma e da tensão interfacial entre a escória e o metal. Quanto menor a viscosidade, maior a fluidez, e quanto maior a tensão interfacial entre escória e metal, menor a força de atração entre as partículas da interface metal-escória, e maior a fluidez.

Com a finalidade de melhorar as condições de separação metal/escória, pode-se então cogitar da adição de fluxantes à carga, com a finalidade de diminuir a linha "liquidus" da escória e/ou de aumentar a sua fluidez.

Um dos fluxantes frequentemente usados em processos aluminotérmico é o óxido de cálcio. A Fig. 10 mostra o diagrama de equilibrio  $\mathrm{Al_2O_3^{CaO}}^{(54)}$ , no qual verifica-se que a adição de CaO ao  $\mathrm{Al_2O_3}$  pode baixar o ponto de fusão da escória sendo que, quando a relação em peso de CaO para  $\mathrm{Al_2O_3}$  é de 1,1, há a formação de um eutético que funde aproximadamente  $1400^{\circ}\mathrm{C}$ . A tabela  $\mathrm{IX}^{(55)}$  fornece valores da viscosidade de misturas  $\mathrm{Al_2O_3^{-}CaO}$  em função de temperatura. Os valores mostram que as escórias de  $\mathrm{Al_2O_3^{-}CaO}$  e mesmo a alumina líquida pura, são bastante fluidas, a altas temperaturas. Assim, o principal efeito da adição de CaO ao  $\mathrm{Al_2O_3^{-}}$  é formar uma escória que tenha uma baixa temperatura de início de solidificação.

A adição de CaO, além de abaixar a temperatura de início de solidificação da escória, diminui a temperatura máxima atingida pelos produtos, pois uma parte do calor gerado no processo de redução deve ser usado para aquecer e fundir o CaO, diminuindo assim a disponibilidade térmica do processo.

Assim, a quantidade de CaO adicionada em geral não

CaO em função da composição e da 1 Viscosidade de misturas  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  temperatura (55) Tabela IX

0,5 2100 2050 9,0 2000 9,0 1950 9'0 ( POISE 1900 0,5 0,7 1850 6'0 1800 9'0 1,0 1,1 1,1 1750 0,7 1,1 1,2 1,3 1,4 ഠ D K 8,0 A 1700 1,5 1,7 1,8 Н S 0 1650 1,1 1,6 2,0 2,3 U S Ή > 1600 2,3 2,7 3,3 3,5 4,0 1550 5,1 5,7 0,9 1500 1450 8,7 temperatura (၁<sub>၀</sub>) Cao 09 20 46 40 30 20 0 s em peso  $A1_{2}^{0_{3}}$ 40 20 54 09 70 80 100

aquela que forma a escória mais fusível, mas quantidades menores . Outro efeito de grandes quantidade de CaO é prejudicar o contato entre partículas dos reagentes, desfavorecendo a cinética do processo.

A formação de uma escória Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO é acompanhada da troca de calor entre o sistema e o ambiente; a análise deste processo pode ser feita através da reação:

$$^{3/10}$$
  $^{V_2O_5}_{(s)}$  +  $^{Al}_{(s)}$  +  $^{1/2}$   $^{CaO}_{(s)} \rightleftharpoons ^{3/5}$   $^{V}_{(1)}$  +  $^{1/2}$   $^{(Al_2O_3)}_{(2)}$  .  $^{CaO}_{(1)}$ 

(2)

na qual a relação  $CaO/Al_2O_3$  é igual a 0,54, formando uma escória que funde aproximadamente a  $1600^{O}C$ .

A Tabela X contém os valores de  $\triangle$  H $^{\circ}_{298}$  e  $\triangle$  G $^{\circ}_{298}$  para esta reação, bem como a expressão para o cálculo da temperatu ra máxima que o sistema poderia atingir se o processo fosse ideal mente adiabático, que é de 2105 $^{\circ}$ C. Nota-se pelos valores negativos de  $\triangle$ G $^{\circ}_{298}$  que a formação do aluminato é favorável do ponto de vista termodinâmico.

Uma outra adição empregada em processos aluminotérmicos é a de fluorita. Através do diagrama  ${\rm Al_2O_3}$  -  ${\rm CaF_2}$  (Fig.11), pode-se notar que um abaixamento significativo da temperatura "liquidus" é conseguida para adições relativamentes grandes de  ${\rm CaF_2}$  ao  ${\rm Al_2O_3}$ .

Entretanto, o  $\text{CaF}_2$  provoca uma diminuição da viscosida de de escórias, principalmente silicosas, por quebra das cadeias de silicatos, sendo mais efetiva que o CaO neste aspecto  $\text{Sol}_2$ . Assim, pequenas adições de  $\text{CaF}_2$  podem diminuir significativamente a visco sidade da escória, consumindo apenas uma pequena parte do calor ge rado pela reação.

A adição de barrilha seca à carga, não é indicada, pois nas temperaturas atingidas pela reação, ela se decompõe segundo a reação:

$$Na_2^{CO_3}(s) \stackrel{\text{Na}_2^{O}}{=} Na_2^{O}(1) + CO_2(g)$$
 (3)

O diagrama de equilíbrio  ${\rm Na_2^{O-Al_2^O}_3}$  (Fig. 12), mostra que o  ${\rm Na_2^O}$  abaixa a temperatura "liquidus" do sistema  ${\rm Na_2^{O-Al_2^O}_3}$  .

Tabela X : Valores de △H<sup>o</sup><sub>298</sub> e △G<sup>o</sup><sub>298</sub> e expressão para o cálculo da temperatura máxima para a reação de pentóxido de vanádio com alumínio na presença de CaO.

REAÇÃO	ΔH <sup>0</sup> 298 (cal)	$\Delta G^{\circ}_{298}$ (cal)	Referência
$3/10 \text{ V}_2\text{O}_5 + \text{A1} = 3/5\text{V} + 1/2 \text{ A1}_2\text{O}_3$	- 88310	- 86416	38
$1/2A1_2O_3 + 1/2Ca0 = 1/2 \text{ (A1}_2O_3.Ca0 \text{)}$	- 1850	- 2895,9	39
$3/10V_2O_5 + A1 + 1/2Ca0 = 3/5 V + 1/2 (A1_2O_3 \cdot Ca0)$	- 90160	-89311,9	

Entretanto, o despreendimento do  ${\rm CO}_2$  resultante da decomposição da barrilha poderia provocar fortes projeções de carga para fora do cadinho, diminuindo o rendimento global do processo.

4 - Materiais e métodos

### 4.1. Matérias primas

O pentóxido de vanádio utilizado nas experiênciasé de procedência alemã (Gesellschaft für Elektrometallurgie m. b. H.), consolidado em escamas, como mostrado na Fig. 13. A análise química do lote, fornecida pelo fabricante, é dada na Tabela XI.

Uma parte deste material foi moída, a fim de obter-se um pó de pentóxido de vanádio, obtendo-se a distribuição granulomé trica apresentada na Tabela XII. Essa moagem foi efetuada colocando-se o pentóxido de vanádio e bolas de aço de diâmetros variáveis dentro de um cilindro de porcelana, o qual é provido de tampa de porcelana vedada com um anel de borracha, e de um dispositivo que pressiona a tampa de tal maneira que não haja perda de material na operação de moagem.

A proporção entre o peso de pentóxido de vanádio e o peso das bolas de aço foi de 10:4. O cilindro, (cujas dimensões são 23 cm de diâmetro interno, 30 cm de altura e 1 cm de espessura da parede) fica apoiado sobre duas barras, também cilindricas, sendo uma delas acoplada a um motor elétrico de 1/4 C.V. Esta ao girar transmite o movimento ao cilindro, cuja velocidade de rotação é 18 rpm.

O tempo de moagem foi de aproximadamente 10 horas.

O pó de alumínio utilizado nas experiências é de procedência nacional (Atomim 10060, das Indústrias Metalúrgicas Belgo-Brasileira S.A.), e suas análises química e granulométrica são dadas nas Tabelas XIII e XIV respectivamente.

Deve-se notar a grande porcentagem de impurezas presentes, resultando em apenas 94,505% de alumínio, o que indica que provavelmente este material é originário de sucatas. Em algumas experiências, empregou-se também alumínio em cavacos, obtidos de lingo te de alumínio de alta pureza (99,95%).

A determinação de análise granulométrica do pentóxido de vanádio e do alumínio foi efetuada utilizando-se a série de peneiras indicada em cada caso. Pesou-se previamente 100g do material, o qual foi colocado na peneira de maior abertura, com as outras empilhadas embaixo em ordem decrescente de tamanho de abertura. O conjunto foi vibrado em equipamento apropriado (Agitador de Peneiras marca Fobrás), por 15 minutos, e a seguir pesou-se o material retido em cada peneira.

Tabela XI : Análise química, fornecida pelo fabricante, do pentóxido de vanádio utilizado.

ELEMENTO	% em peso	óxido correspondente	% em peso
V	55,92	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99,02
Na	0,50	Na <sub>2</sub> O	0,68
K	0,13	K <sub>2</sub> O	0,15
Si	0,05	SiO <sub>2</sub>	0,10
Fe	0,20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29

Tabela XII : Análise granulométrica do pentóxido de vanádio moído.

faixa granulométrica (malhas por polegada linear)	porcentagem em peso
-6 + 30	56,0
-30 + 50	11,0
-50 + 100	11,4
-100 + 140	4,1
-140 + 200	3,8
-200	13,7

Tabela XIII : Análise química do alumínio em pó usado nas experiências. (Efetuada no Instituto de Pesquisas Tecnológicas)

Elemento	8
Ca	0,005
Pb	0,11
Cu	0,80
Cr	0,02
V	0,03
Fe	0,98
Mg	0,03
Mn	2,20
Ni	0,10
Si	0,56
Ti	0,1
Zn	0,56
Al (diferença)	94,505

Tabela XIV : Análise granulométrica do pó de alimínio, como recebido.

faixa granulométrica ( malhas por polegadas linear)	porcentagem em peso
- 30 + 65	9,4
- 65 + 100	40,5
- 100 + 200	43,5
- 200 + 270	3,8
- 270 + 325	1,6
- 325	1,2

A cal empregada em algumas experiências é de granulometria menor que 100 malhas por polegada linear, e com a seguinte especificação: CaO à 86% - 91%; MgO: 0,5% max; SiO<sub>2</sub>: 0,5% max.; Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,5% max; perda ao fogo: 6,0% max. Esse material foi calcinado a 1000° por 2 horas, em bote de ferro fundido, em um forno elétrico de resistência marca Combustol, de 18 kW de potência e temperatura máxima de 1200°C. A calcinação foi feita na véspera de cada experiência, ficando o material armazenado no próprio forno até o instante de ser usado, de maneira a evitar-se absorção de umidade.

#### 4.2. Preparação do revestimento refratário

As reduções de pentóxido de vanádio por alumínio foram realizadas em cadinhos preparados com argamassa comercial, à base de MgO, marca Magnedam CS, contendo aproximadamente 89% MgO e 2% SiO<sub>2</sub>.

A confecção do cadinho refratário envolve a preparação da massa a ser socada, a socagem em molde apropriado, a desmoldagem, a secagem e queima do cadinho.

A argamassa é preparada da seguinde maneira: umedece-se a quantidade necessária para a confecção de um cadinho, com água; acrescenta-se bentonita como ligante, e mistura-se até que seja atingida a consistência apropriada para socagem.

A socagem da argamassa é feita utilizando-se dos equipa mentos mostrados na Fig. 14. O molde é um tubo de aço, cilíndrico, de diâmetro interno igual a 100mm, aberto nas duas extremidades, com um corte longitudinal ao longo de toda a sua altura. Este corte tem a finalidade de permitir que se diminua o diâmetro interno do tubo, quando este é pressionado pelas duas braçadeiras mostradas na Fig. 14; estas braçadeiras são de alumínio, assim como os parafusos e porcas. Assim, durante a socagem da massa, o tubo está pressionado pelas braçadeiras, e, na hora da desmoldagem, estas são retiradas e o tubo volta à sua forma original, facilitando assim a retirada do cadinho. Isto, associado à colocação de cartolina junto à parede interna do tubo, para impedir a aderência da massa, evita a ocorrência de quebras na desmoldagem, frequentes quando não se usava este artifício.

O macho em torno do qual a massa é socada, cujas dimensões são dadas na Fig. 14, é feito de madeira, e é lubrificado com grafita antes do uso; isto, e a conicidade do macho, têm por objeti vo facilitar a sua retirada após a socagem.

A socagem é feita da seguinte maneira: apertam-se as bra çadeiras em torno do molde, coloca-se o molde sobre uma chapa de aço forrada com cartolina, e forra-se também a parte interna do mol de com cartolina. A seguir, coloca-se uma certa quantidade de argamassa, previamente preparada, no fundo do molde, e soca-se com um soquete de aço, de ponta redonda, e com um martelo. A seguir, posiciona-se manualmente o macho, lubrificado com grafita, e se adicionam continuamente pequenas porções de argamassa, enquanto se soca, até que se atinja a altura desejada.

Após a socagem, retira-se cuidadosamente o macho, giran do-o enquanto é puxado. Soltam-se então as braçadeiras, e puxa-se va garosamente, por cima, o molde, ficando o cadinho apoiado na chapa de aço. Leva-se o cadinho a uma estufa a aproximadamente 100°C, para secagem durante 5 a 6 horas.

A queima do cadinho é feita em forno elétrico, aquecendo-se a uma velocidade de 150° C/hora até 1150°C, permanecendo por uma hora nesta temperatura e resfriando-se dentro do forno.

As primeiras queimas foram efetuadas em um forno de dimensões tais que o cadinho permanecia deitado durante a queima; isto fazia com que houvesse um abaulamento do cadinho; passou-se então a usar um forno que permitisse o posicionamento vertical do cadinho. É um forno marca Sotite, de 12 kW e temperatura máxima de 1200°C. Após o resfriamento, o cadinho está pronto para o uso; os cadinhos a serem usados posteriormente, eram armazenados em estufa a 80°C, a fim de evitar absorção de umidade e consequente fragilidade

### 4.3. Preparação da carga de redução

O pentóxido de vanádio a ser reduzido foi secado a 200°C em forno elétrico durante a noite anterior à experiência. O óxido de cálcio, quando utilizado, foi calcinado como descrito anteriormente.

Os reagentes foram pesados em balança de pratos, marca

Marte, de 10mg de sensibilidade; e após a pesagem, colocados em tam bor de porcelana, no qual a carga foi homogeneizada durante 15 minu tos, por rotação do tambor no mesmo equipamento usado para a moagem.

A seguir, a mistura foi carregada no cadinho, o qual estava colocado dentro do tubo de aço, e o conjunto apoiado em uma chapa de aço, sobre o chão. O carregamento é feito com o auxílio de um funil de cartolina e um pincel pequeno, de modo a evitar perdas no carregamento. Deve-se notar que os reagentes são pesados antes da homogeneização e carregamento, e que perdas de material nestas etapas afetariam os resultados posteriores. Já no caso da moagem do material, onde as perdas são maiores, não há reflexo nos resultados, pois a pesagem dos materiais é feita posteriormente.

O carregamento é padronizado da seguinte maneira: a cada terço da carga colocado no cadinho, esta é socada 15 vezes com pistilo de porcelana. O objetivo da padronização do carregamento é ter cargas com densidades aparentes semelhantes.

A densidade aparente de cada carga foi determinada medindo-se a sua massa e a altura ocupada pela carga no cadinho, e fazendo-se a correlação entre esta altura e o volume da cavidade efetivamente ocupado, correlação esta feita com base nas dimensões do macho utilizado para a confecção do cadinho.

As densidades aparentes da carga, assim determinadas, ficaram na faixa de 2,1 a 2,3  $\rm g/cm^3$ , quando não era usada nenhuma adição à carga, e de 1,5 a 1,8  $\rm g/cm^3$  quando CaO era adicionado à carga.

## 4.4. Ignição da carga, reação e desmonte

A ignição da carga foi feita pela queima de uma mistura exotérmica (escorva), constituída de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, "pró análise", e de alu mínio em pó; as quantidades utilizadas foram de 32g de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para 8 g de alumínio, totalizando 40 g de mistura. Esta mistura deve ser preparada imediatamente antes da experiência, pois o peróxido de só dio é muito higroscópico. A ignição da escorva é feita usando-se uma pequena tocha de estopa, embebida em álcool.

Durante a reação, mede-se a variação de temperatura da parede externa do revestimento refratário em função do tempo. Isto é feito com um termopar colocado em contato com a superfície externa do revestimento, através de uma abertura lateral na parede do tubo de aço. Este termopar (platina - platina 10% ródio), é acoplado a um registrador de temperaturas, marca Leeds & Northrup, que registra a voltagem produzida, em função do tempo. Através de tabelas de conversão de milivoltagem em temperatura, tem-se a variação de temperatura em função do tempo. O registrador tinha fundos de escala variáveis (1 a 100mV), e velocidade do papel de 6 a 300cm/h e fo ram usados os valores de 30cm/h de velocidade do papel e 20 mV de fundo de escala nestas experiências. Uma curva típica obtida é mostrada na Fig.15.

Após a reação, o conjunto é resfriado ao ar, e em seguida o cadinho retirado de dentro do tubo de aço, e o revestimento refratário quebrado para recuperação dos produtos. Normalmente havia uma certa dificuldade de separar a escória do revestimento, mas o botão metálico desprendia-se facilmente. A Fig. 16 mostra o botão e a escória obtidos em uma das experiências.

Após a recuperação da escória e do botão, este último é submetido a limpeza superficial, com escova de aço, e os produtos pesados em balança de pratos. O revestimento refratário, quebrado, pode ser moído para posterior reaproveitamento na confecção de novos cadinhos.

#### 4.5. Dados coletados

A cada experiência, os seguintes dados foram coletados:

- Peso dos reagentes (pentóxido de vanádio, alumínio e adições).
- Peso dos produtos (escória e botão).
- Curva de temperatura da parede externa do cadinho em função do tempo.
- Densidade da carga.
- Teor de vanádio no botão metálico
- Peso de glóbulos metálicos eventualmente encotrados na escória.

Em alguns casos determinou-se a porcentagem de alumínio no botão metálico, e, em um número menor de experiências, determinou-se a análise química completa (qualitativa e quantitativa) do produto metálico. Também a análise química da escória foi feita em alguns casos típicos.

Também em casos típicos foram feitos exame metalográfico e determinação de dureza Vickers do botão obtido. Ressalte-se a grande dificuldade em cortar e polir a liga de vanádio, principalmente para baixos teores de alumínio na liga. A Fig. 17 mostra a micrografia de uma liga contendo 10,5% de alumínio.

5 - Apresentação e Discussão

dos Resultados

#### 5.1. Definições

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diversas séries de experiências realizadas. Para cada experiência foi determinada a recuperação do vanádio contido no óxido reduzido, a partir da expressão:

Recuperação = 
$$\frac{% \ V \ no \ botão \ obtido \ x \ peso \ do \ botão}{% \ V \ no \ óxido \ x \ peso \ de \ óxido \ carregado}$$
 /11/

Quando foram encontrados glóbulos metálicos na escória, após moagem da mesma, o peso destes glóbulos foi acrescido ao peso do botão.

O rendimento de alumínio foi calculado através da expressão:

O teor de vanádio no botão foi obtido por análise química por via úmida; o mesmo processo foi utilizado para obter teores de alumínio maiores que 1% em peso. Para teores menores que 1% em peso utilizou-se espectrofotometria de absorção atômica.

A preparação das amostras para o ataque químico seguiu a norma brasileira ABNT 463.

A não ser que o texto mencione o contrário, sempre que se mencionar pentóxido de vanádio, este será aquele cujas composição química e distribuição granulométrica estão dadas nas Tabelas XI e XII respectivamente, e o pó de alumínio citado será aquele de composição química e distribuição granulométrica dadas nas Tabelas XIII e XIV respectivamente.

5.2. Estudo do excesso de alumínio como agente redutor.

Nesta série de experiências, reduziram-se 400g de pentóxido de vanádio por alumínio, sendo que se variou o excesso de alumínio sobre o valor estequiométrico, na faixa de - 5% a + 20%, com incrementos de 5%. A ignição da mistura foi feita por queima de escorva na superfície da carga, como descrito anteriormente. A Tabela XV apresenta os resultados obtidos nas experiências, e a Fig. 18 mostra como variaram a recuperação de vanádio e o rendimento de alumínio em função do excesso de alumínio empregado nas experiências.

Estes resultados indicam que aumentando-se o excesso de alumínio como redutor, aumenta a recuperação de vanádio a partir do pentóxido de vanádio, mas diminui o rendimento de alumínio como agente redutor.

Esses resultados eram esperados. Como se sabe, o uso de excesso de redutor neste processo tem a finalidade de fazer com que aumente o grau de contato entre as partículas dos reagentes isto é, tem atuação sobre a cinética do processo, sendo que sob o ponto de vista termodinâmico não há necessidade do uso de excesso, pois a reação (1) tende a completar-se.

A Fig. 19 apresenta o teor de alumínio na liga em função do excesso de alumínio na carga e a Fig. 20 mostra o diagra ma de equilíbrio V-Al (56). Parte do alumínio não utilizado na reação dissolve-se na liga e, consequentemente, quanto maior o excesso do redutor, maior o teor do alumínio na liga. Pode-se observar que a partir de 5% de excesso de alumínio, o aumento do teor deste elemento na liga é mais sensível do que a recuperação de vanádio aos incrementos de excesso de alumínio na carga. Segundo a literatura, quando a quantidade útil de alumínio na carga é excedida, o teor de alumínio no produto cresce marcantemente, o que é eviden ciado pelos resultados obtidos neste trabalho.

A Tabela XVI compara os teores de alumínio do produto metálico em função do excesso de alumínio na carga, mencionados nos trabalhos de Carlson et alii (25) e Pillai et alii com os obtidos nesta investigação; mostra ainda os teores de oxigênio nos botões obtidos por aqueles autores.

Nota-se primeiramente, que há uma interdependência

Tabela XV : Resultados obtidos em experiências nas quais variou-se o excesso de alumínio sobre a quantidade estequiométrica.

excesso de alumínio (%)	peso dos reagent (g)	peso dos reagentes (g)	peso dos pro dutos (g)		teor de vanádio do botão	recupe- ração de vanádio	rendimen to de a <u>l</u> u mínio	peso escorial/peso botões
	A1	V205	botão	escória	(e)	(%)	(%)	eri
1.5	187,9	400	211,13	385,0	76,68	84,9	89,7	1,82
0	197,8	400	220,15	386,0	89,23	87,8	88,2	1,75
Ŋ	207,7	400	225,70	371,0	87,90	88,7	85,3	1,64
10	218,1	400	239,89	371,0	84,20	5,06	82,8	1,54
15	229,0	400	245,10	360,0	82,50	90,4	79,5	1,46
20	240,5	400	257,30	403,7	80,85	93,0	78,5	1,56

entre os teores de alumínio e oxigênio no vanádio preparado alumino, notermicamente de tal maneira que, quanto maior o teor de alumínio, menor o de oxigênio. Uma evidência indireta para o fato de que o teor de oxigênio é menor, quando o excesso de alumínio é maior, é dada pela dureza da liga; sabe-se que quanto maior for o teor de oxigênio, maior será a dureza (6).

No presente trabalho, obteve-se a dureza de 1244 Vickers para uma amostra com 0,25% Al residual e 371 Vickers para uma amostra com 13,5% Al residual.

A dureza Vickers foi tirada em máquina de ensaio de micro-dureza marca Zwick, tipo Z 3.2A, modelo 3202, com carga de ensaio de 500g.

Outro fato a ser notado é que, para mesmos porcentuais de excesso de alumínio, os teores de alumínio e oxigênio no produto metálico variam significativamente de um trabalho para outro. No trabalho de Carlson (25), a reação foi efetuada em recipiente fe chado (bomba), e os teores de alumínio encontrados no botão foram maiores que dos outros trabalhos. Isto provavelmente ocorre porque, em reatores abertos, uma parte do alumínio deve volatilizar-se ou perder-nos nos fumos, ao invés de incorporar-se à liga. Assim, em reatores abertos, das dimensões dos reatores em que os investigadores conduziram suas experiências, as melhores recuperações são obtidas com 20% a 30% de excesso de alumínio na carga, enquanto que em reatores fechados, apenas com 10% de excesso conseguem-se as re cuperações mais altas de vanádio.

Do alumínio da carga, uma parte é gasto na redução do  ${\rm V_2O_5}$ , outra dissolve-se na liga, e ainda outra pode perder-se nos fumos.

A Tabela XVII apresenta um balanço do alumínio nesta série de experiências, considerando, como alumínio na escória  $({\rm Al}_2{\rm O}_3)$ , o teoricamente necessário para produzir a quantidade de vanádio obtida.

Estes resultados mostram que há um aumento do alumínio na liga e na escória, conforme aumenta a quantidade de alumínio carregado, ao passo que não há uma correlação direta entre o excesso de alumínio e a perda de alumínio nos fumos, ou seja, o excesso é gasto na redução de maiores quantidades de pentóxido de vanádio (que resulta em mais alumínio na forma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e na maior incorporação de alumínio na liga.

Tabela XVI: Teores de alumínio e de oxigênio no botão em função do excesso de alumínio na carga

excesso de alumínio	La company of the com	alumínio no	teor de oxigênio no bo-		
(%)	Ref.(25)	Ref.(29)	Este trabalho	Ref.(25)	Ref.(29)
0	2,4	0,4	1,88	1,7	1,6
5	-	0,95	3,20	<u> </u>	1,4
10	11,1	2,4	7,87	0,29	1,0
15	14,5	-	10,5	0,24	_
20	-	-	13,5	_	-
30	-	4,77	-	-	0,8

Tabela XVII : Distribuição do alumínio entre a escória, liga e fumos em função da quantidade de alumínio na carga.

alumínio da carga (g)	alumín escór:	nínio da alumínio da alumínio dos fumos ria liga (diferença)				
	(g)	96	(g)	%	(g)	8
						· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
187,9	167,6	89,2	0,78	0,40	19,52	10,4
197,8	173,3	87,6	4,14	2,1	20,36	10,3
207,7	175,0	84,3	7,22	3,5	25,48	12,2
218,1	178,2	81,7	18,88	8,6	21,02	9,7
229,0	178,4	77,9	25,73	11,2	24,87	10,9
240,5	183,5	76,3	37,73	15,7	19,27	8,0

Admitiu-se a quantidade de alumínio na escória como sendo a necessária para produzir a quantidade de vanádio obtida porque haveria um mascaramento do resultado se se levasse em conta o peso real obtido de escória. Isto devido a que há uma grande diferença entre o volume ocupado pela carga e o volume ocupado pelos produtos, de tal maneira que, imediatamente após a reação, a escória líquida desce no cadinho, e forma-se uma camada de escória ade rida à parede do cadinho, que não é incorporada à massa de escória que se recupera após a quebra do cadinho.

Como exemplo deste ponto a Tabela XVIII compara, para uma mesma experiência, os valores obtidos levando-se em conta o peso real da escória e o teor de alumínio, na forma de  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  analisado, com os valores obtidos supondo que a escória contém todo o  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  produzido.

Tabela XVIII: comparação entre valores calculados e analisados do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de escória.

Al da carga (g)	Al da escória (g)	Al da liga (g)	Al dos fumos (diferença) (g)	Obs.
197,8	173,3	4,14	20,36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calculado
197,8	159,93	4,14	33,73	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> analisado

A decisão de se usar determinada quantidade de alumínio em excesso sobre a quantidade estequiometricamente necessária, deve ser analisada ainda tendo-se em vista a incidência do custo do alumínio sobre o custo da liga produzida. No caso da aluminotermia do pentóxido de vanádio, a incidência do alumínio sobre o custo é muito inferior à da fonte de vanádio.

### 5.3. Adição de CaO à carga

Nesta série de experiências, as cargas continham 400g de pentóxido de vanádio, com a quantidade estequiométrica de alumínio. Adicionam-se à mistura quantidades variáveis de CaO,e os resultados obtidos são mostrados na Fig.21.

Estes resultados mostram que, adicionando-se CaO à carga de redução de pentóxido de vanádio por alumínio, a recupe ração de vanádio e o rendimento de alumínio aumentam até uma certa quantidade de adição, a partir da qual a recuperação decresce, chegando a valores menores que quando não se usa adição alguma.

Do diagrama de equilibrio CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.10) pode-se obter os valores aproximados das temperaturas "liquidus" das escórias formadas nas diversas experiências, como mostrado na Tabela XIX. Vê-se que a adição de CaO ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é eficaz no abaixamento da temperatura "liquidus" de escórias CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e este é o principal efeito desta adição, sendo responsável pelo aumento da recuperação de vanádio, pois a adição de CaO não tem grande influência sobre a viscosidade da escória, como fica evidenciado na Tabela IX.

No caso da adição corespondente à relação, em peso, de CaO/Al = 1,0, há uma diminuição na recuperação de vanádio. Os seguintes fatores podem ter contribuído para isto:

a) em primeiro lugar, a adição de quantidades relativamente grandes de CaO à carga dificulta o contato entre as partículas de alumínio e pentóxido de vanádio, prejudicando a cinética da reação; b) em segundo lugar, a temperatura final atingida pelos produtos é menor do que quando CaO não é usado, pois uma parte do calor gerado pela reação é usado para aquecer o CaO, formar e elevar a temperatura da escória. Isto pode dificultar a separação metal/escória, que também é prejudicada pelo maior volume de escória formado neste caso. A Tabela XX compara a relação peso escória/ peso metal para as diversas quantidades de CaO usadas, bem como a disponibilidade térmica do processo para cada carga.

Da Fig. 21, verifica-se que os maiores índices de recuperação de vanádio e de eficiência do alumínio como agente redutor, correspondem a uma relação em peso, de CaO/Al = 0,75. Esta relação, conforme mostra a Tabela XX, corresponde a um índice de

Tabela XIX : Valores aproximados para a temperatura "liquidus" de escórias formadas por  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  e CaO.

CaO/Al (em peso)	CaO na escória (% em peso)	temperatura "liquidus" ( <sup>O</sup> C)
0	0	2045
0,25	11,7	1940
0,50	20,9	1830
0,75	28,4	1760
1,0	34,6	1670

Tabela XX: Relação peso escória/peso metal e disponibilidade térmica do processo para diversas adições de CaO.

CaO/Al (em peso) p	eso escória/peso metal ("slag-volume")	disponibilidade térmica (kcal/kg de mistura)
0	1,75	1082
0,25	1,88	999,3
0,50	2,10	928,4
0,75	2,32	866,8
1,0	2,54	812,9

"slag-volume" igual a 2,32 e a uma disponibilidade térmica de 866,8 kcal/kg de mistura, que é suficiente para se ter um processo termicamente auto-sustentado.

A Fig. 22 mostra a variação da temperatura da mistura reagida em função do tempo, tendo como parâmetro a relação CaO/Al (em peso). Esta figura foi construída a partir do modelo de transferência de calor apresentado no ítem 3.3.2. e no apêndice 1. Pode-se perceber que o período de tempo durante o qual os produtos permanecem acima da temperatura "liquidus" da escória, para o caso de CaO/Al = 1, é curto quando comparado com o caso de não se adicionar CaO à carga.

Desta maneira, o tempo disponível para que os produ tos se separem por diferença de densidades é curto, o que pode prejudicar o total coalescimento do vanádio reduzido. Isto ficou eviden ciado com a constatação de que apenas em reduções nas quais se empregou CaO, foram encontrados glóbulos metálicos dispersos na escória. O apêndice 2 ilustra este ponto com base na lei de Stockes, mos trando que a velocidade de separação metal-escória é menor quando a carga contém CaO.

A Fig. 23 mostra a variação de temperatura medida na parede externa do revestimento refratário, em função do tempo após a reação, para os casos de adição de CaO na proporção CaO/Al = 1 e não adição de CaO. Mostra também as temperaturas da parede externa em função do tempo, para cada caso, calculadas com base no método descrito no apêndice 1. Nota-se a diferença entre as temperaturas me dida e calculada da parede externa, mostrando que as perdas de calor se dão não apenas através das paredes laterais, o que é uma das hipóteses do método de cálculo.

A Tabela XXI mostra a composição de escórias obtidas em reduções efetuadas com adição de CaO na proporção CaO/Al = 0,5 e sem adição de CaO, bem como as quantidades de vanádio no botão, na escória, na carga e em perdas.

Nota-se, em primeiro lugar, que a perda de vanádio na escória sem CaO é maior que na escória com CaO; nota-se também que uma parte do CaO adicionado não é incorporado à escória (98,9g adicionadas e 45,7 incorporadas) e que o teor de MgO é maior quando CaO é usado. Isto provavelmente é devido ao maior volume inicial da carga, e portanto ao maior contato da escória com o revestimento refratário durante a descida da escória, e ao teor de MgO da própria cal.

A quantidade de vanádio perdida (diferença entre a quantidade de vanádio da carga e a soma das quantidades de vanádio na liga e na escória) é maior no caso de adição de CaO, apesar das projeções de material para fora do cadinho serem menores neste caso. Uma parte do vanádio perdido pode estar na escória aderida às paredes do cadinho e que não se incorporou à escória recuperada, de vido à contração volumétrica ocorrida após a reação.

Belitskus (46) observou o efeito da diminuição da recuperação metálica quando a quantidade de CaO adicionada à carga ultrapassava um determinado valor na produção aluminotérmica de ferro-molibdênio; na de ferro-nióbio notou que a adição de qualquer quantidade de CaO reduzia a recuperação. Sugeriu, então, que tais fatos podem ocorrer devido a duas razões:

- a) porque a temperatura atingida pelos produtos não é suficientemen te alta ou
- b) porque o tempo que o sistema se mantém acima de uma certa temperatura é muito curto para que haja a incorporação do CaO à escória. Segundo o mesmo pesquisador, com cargas maiores ou com a adição de agentes exotérmicos, adições de CaO certamente seriam benéficas.

Pillai et alii  $^{(29)}$  relatam que na redução de 200g de pentóxido de vanádio por alumínio em reator aberto, não obtiveram separação metal-escória quando não usaram CaO como fluxante, e que o melhor resultado foi obtido quando a relação em peso de CaO para  $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$  era de 0,54, o que corresponde aproximadamente à relação em peso CaO/Al = 1,0.

Os resultados experimentais desta investigação mos tram que quando a relação em peso CaO/Al é igual a 1,0, a recupera ção apresenta baixos valores. Foram então realizadas experiências nas quais esta relação foi mantida igual a 1,0 para a quantidade es tequiométrica de alumínio, e empregou-se excesso de redutor. Os re sultados obtidos são apresentados na Tabela XXII.

Estes resultados mostram que o excesso de alumínio aumenta a recuperação; isto significa que a massa de CaO que prejudicaria o contato entre os reagentes é compensada por excesso de redutor.

Levando em conta os resultados obtidos neste e em outros trabalhos fica evidente que não se pode, aprioristicamente, afirmar que para um determinado processo aluminotérmico a adição de CaO é benéfica e, neste caso, quantificar a massa a ser adicionada, sem levar em conta outros fatores que interferirão na ação do aditi

ф Tabela XXI : Composição de escórias sem adição e com adição de CaO, e distribuição vanádio entre a escória, o botão e em perdas.

(di ferenca)	V perdido (diferença)			4,6		7,1
V perdido	1	(6)		10,14		15,90
do no	V contido no botão			87,8		88,4
V conti	botão	(b)		196,44	[	197,66 88,4
do no escó	esco	(%)		9'1	L	ر <del>4</del> د <b>7</b>
V contî	V contido no V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> da esc <u>ó</u>			17,1		77,01
eso)	V205			7,91	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	# 
composição da escória (% em p	A1203			7,91 78,26	20	
escóri	MgO Al203			7,91	0.16 1.43 10.22 14 46 59 09	
žão da	FeO CaO			ľ	10.22	
mposiç				0,71	1.43	
CC	co. SiO <sub>2</sub>			0,26	0,16	
peso da				386	447,1	
CaO/Al				0	0,5	

Tabela XXII : Recuperação de vanádio em função do excesso de alumínio para cargas contendo CaO.

recuperação do vanádio (%)	7,67	88,4	86,3	
excesso Al (%)	0	10	20	
CaO/Al em peso	1,0	1,0	1,0	

vo, tais como: a granulometria dos reagentes, a quantidade de carga, excesso de redutor, tamanho do reator, o tipo (reator aberto ou fecha do), o fato de se pré-aquecer a mistura ou não e a eficiência do revestimento refratário do reator como isolante térmico.

#### 5.4. Granulometria dos reagentes

Inicialmente foram feitas experiências com granulometrias dos reagentes bastante diferenciadas, para se determinar a tendência de variação da recuperação com esta variável.

Os materiais empregados foram:

- pentóxido de vanádio de granulometria grossa, em escamas, como mostrado na Fig. 13;
- alumínio em pó, de granulometria fina, dada na Tabela XIV;
- pentóxido de vanádio de granulometria fina, dada na Tabela XII;
- alumínio grosso, em cavacos, obtidos da usinagem de lingote.

A Tabela XXIII apresenta os resultados obtidos nesta série de experiências, nas quais quantidades estequiométricas de reagentes foram utilizadas para reduzir-se 400g de pentóxido de vanádio. Quando se usou pentóxido de vanádio e alumínio grossos, não foi possível obter-se uma carga homogênea, e a reação não se propagou devidamente.

Tanto a redução de pentóxido de vanádio grosso com alumínio fino, como a redução de pentóxido de vanádio fino com alumínio grosso, resultaram em recuperações relativamente baixas do vanádio, em comparação com o valor obtido no caso de alumínio e do pentóxido usados serem de granulometria fina.

As causas deste comportamento são a baixa superfície específica de partículas grandes e a dificuldade de homogeneização de cargas relativamente pequenas compostas de partículas grossas, a ponto de, no caso de pentóxido de vanádio e alumínio grossos, a reação não chegar a se propagar. Estes fatores fazem com que o contato entre os reagentes fique prejudicado e uma parcela do pentóxido de vanádio permanece sem reagir.

A seguir foram feitas experiências nas quais a granulometria do pó de pentóxido de vanádio foi mantida constante, como a dada na Tabela XII, e variou-se a granulometria do pó de alumínio. Os diâmetros médios de partícula do pentóxido de vanádio e do alumínio foram calculados a partir dos dados de distribuição granulométrica, através da expressão:

$$d_{SV} = \frac{\sum \triangle Ri}{\sum \left(\frac{\triangle Ri}{dmi}\right)}$$
 /13/

onde,

 $\triangle$ Ri é a porcentagem em peso de partículas contidas em cada intervalo; dmi é o diâmetro médio de cada intervalo, definido como a média aritmética dos diâmetros limites do intervalo, e d é o diâmetro médio das partículas do pó. Definido desta maneira, este diâmetro médio é aquele que mantém a mesma relação superfície/volume que a somatória das partículas do pó  $^{(57)}$ .

A Fig. 24 apresenta um gráfico de recuperação do vanádio em função do diâmetro médio de partícula do alumínio bem como a máxima temperatura atingida pela parede externa. O resultado obtido mostra que existe um valor máximo da recuperação para um valor do diâmetro médio de partícula do alumínio intermediário entre os pós mais finos e os mais grossos, e que maiores recuperações estão associadas a tempera turas máximas externas mais elevadas.

Este comportamento foi observado também por Belitskus e Gupta et alli (47) em processos aluminotérmicos.

O efeito do tamanho da partícula de alumínio no perfil de temperatura dos produtos foi ilustrado por Belitskus  $^{(46)}$  como mostra a Fig. 25. Este modelo parte da hipótese de que o pico da tem peratura atingido pelos produtos é menos importante do que o interva lo de tempo durante o qual os produtos permanecem acima de certa tem peratura a partir da qual ocorre uma boa separação metal-escória. Es ta hipótese é baseada no fato de que alumina líquida e escórias do sistema  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$  - CaO são suficientemente fluídas desde que estejam to talmente fundidas, como evidenciam os valores de viscosidade mostrados na Tabela IX.

Deve-se observar que, industrialmente, não faz sentido moer-se o pentóxido de vanádio, pois as perdas de moagem e o seu custo não aconselham esta prática. Contudo, as poeiras e varreduras geradas devem ser recuperadas e incorporadas à carga, de modo a se obter elevados níveis de recuperação de vanádio. Chega-se a constatar

valores de 3 - 7% de  $V_2O_5$  contido em poeiras <sup>(58)</sup>.

5.5. Redução de pentóxido de vanádio em escamas com excesso de alumínio e adição de Cal e Fluorita.

Quando pentóxido de vanádio em escamas foi reduzido com a quantidade estequiométrica de alumínio e sem outras adições, a recuperação alcançada foi baixa. Foi então realizada uma série de experiências com o intuito de estudar-se qual a maneira mais efetiva de melhorar a recuperação neste caso.

Para isto, empregou-se excesso de redutor ou adição de fluxantes (CaO e  ${\rm CaF}_2$ ) na redução de 400g de pentóxido de vanádio em escamas. A Tabela XXIV mostra os resultados obtidos.

Observa-se que quanto a adições, a fluorita é mais efetiva que CaO neste caso pois a adição de CaO na quantidade de 197,8g (correspondente a CaO/Al = 1) prejudica mais ainda a cinética da reação, pois consome calor e dificulta o contato entre os reagentes, resultando assim em baixa recuperação. No caso da adição de flu orita foram adicionadas 15,6g, para obter-se uma escória com 4% de  $^{\rm CaF}_2$ . Como a quantidade é pequena, ela não diminui significativamente o contato entre os reagentes nem a disponibilidade térmica de reação. Contudo, a adição de  $^{\rm CaF}_2$  não contribui, na extensão que a de  $^{\rm CaO}_2$  para abaixar a temperatura "liquidus" da escória como mostra o diagrama  $^{\rm CaF}_2$  -Al $_2$ O $_3$ (fig.11). Supõe-se que a atuação da fluorita em escórias aluminosas é semelhante âquela observada em escórias silico sas, nas quais ela é eficiente como fluidificante  $^{(59)}_2$ .

Com o uso de excesso de alumínio, obtém-se uma notável melhoria na recuperação quando este excesso é de 10% sobre a quantidade estequiométrica, ao passo que um excesso de 20% é menos efetivo.

A Tabela XXV fornece a disponibilidade térmica do processo nas diversas experiências desta série.

Pode-se perceber, dos dados acima, que de fato a adição de CaO na quantidade indicada reduz muito a disponibilidade térmica do processo, afetando a recuperação metálica. Também nota-se o fato de que 20% de excesso de alumínio contribuiu menos para a recu-

Tabela XXIII : Recuperação de vanádio e rendimento de alumínio em função da granulometria dos reagentes.

pentóxido de vanádio	alumínio	recuperação	rendimento de alumínio (%)
grosso	fino	62,2	65,7
fino	grosso	63,2	66,8
fino	fino	84,9	89,6

Tabela XXIV : Recuperação de vanádio e teor de Al no botão para reduções de pentóxido de va nádio em escamas.

adição (relação de massas)	excesso Al (%)	recuperação (%)	teor de Al no bo- tão (%).
_	-	62,2	0,10
$CaF_{2}/Al = 0.08$	-	84,6	0,16
CaO/Al = 1,0	_	45,7	0,35
-	10	90,9	0,06
,==	20	71,7	0,12

peração que com o uso de 1.0% de excesso. Isto provavelmente ocorre devido à deteriorização da homogeneidade da carga neste caso.

Deve-se notar também que o teor de alumínio na liga permanece baixo mesmo com o uso de excesso de redutor, o que confirma a hipótese de que, enquanto o excesso empregado for útil, o teor residual de alumínio permanecerá aproximadamente constante.

### 5.6. Modo de ignição da mistura reagente.

Foram realizadas experiências de redução de 400g de pentóxido de vanádio com a correspondente quantidade estequiométrica de alumínio, variando-se o modo de efetuar a ignição da mistura reagente.

Os métodos de ignição empregados foram:

- a) ignição por queima de mistura exótermica na superfície da carga; a escorva era composta de uma mistura de peróxido de sódio (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e alumínio em pó, totalizando 40g, nas proporções já mencionadas;
- b) = pré-aquecimento da carga a 350°C, em forno de resistência elétrica, seguido de ignição como no caso anterior;
- c) ignição da carga em um ponto central, à metade da profundidade da carga, utilizando-se um resistência elétrica mergulhada em uma camada de escorva colocada no centro da carga;
- d) ignição da mistura através de pré-aquecimento em forno elétrico até o instante da ignição. com e sem adição de CaO na relação CaO/Al = 1.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela XXVI.

Estes resultados indicam que os efeitos adversos do pré-aquecimento, da ignição central e da ignição apenas por aquecimento são maiores que os efeitos benéficos. No caso de pré-aquecimento, seguido de ignição por queima de escorva, a reação é muito rápida, e atinge uma temperatura muito alta, de tal maneira que a projeção de material para fora do cadinho é intensa, o que prejudica a recuperação.

Quando se tentou fazer a ignição de carga apenas por aquecimento até a ignição, a reação não se deflagrou, pois a excessi

Tabela XXV : Disponibilidade térmica do processo para diferentes cargas.

adição (relação de massas)	excesso Al (%)	disponibilidade térmica kcal/kg de carga
-	=	1082
-	10	1047,3
-	20	1014,8
CaFe/Al = 0,08	-	1054,5
CaO/Al = 1,0	:-	813,0

Tabela XXVI : Recuperação de vanádio em função do modo de ignição da carga.

modo de ignição	recuperação (%)
com escorva	84,9
pré-aquecimento + escorva	69,3
ignição central	51,5
pré-aquecimento até a ignição sem adição de CaO	0
pré-aquecimento até a ignição com adição de CaO	64,7

va oxidação do pó de alumínio impediu a reação. Chegou-se a aquecer o forno a uma temperatura de 950°C, sem que a reação se iniciasse. Adicionando-se CaO à carga, foi possível a ignição por pré-aquecimen to, provavelmente por se ter, neste caso, uma menor exposição do alumínio ao ar. A reação iniciou-se quando a temperatura do forno era de 840°C. Mesmo assim, considerando ainda que o CaO funciona co mo moderador da reação, a recuperação é baixa, havendo forte projeção de material para fora do cadinho.

É importante considerar que no caso de aluminotermia do pentóxido de vanádio, a disponibilidade térmica da reação (1) é suficientemente alta, de modo que não é necessário efetuar-se o pré-aquecimento da mistura e/ou do reator. Em outros processos aluminotérmicos estes procedimentos são benéficos à recuperação do metal e à diminuição do consumo específico de redutor. A ignição em um ponto central talvez seja indicada, apenas, no caso de se ter um reator fechado, utilizando-se um dispositivo de resistência elétrica. O método de ignição baseado em uma mistura exotérmica coloca da sobre a carga, é o processo mais aconselhável para aluminotermia de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em reator aberto.

## 5.7. Tamanho da carga.

Foram realizadas experiências de redução de 100g,200g, 400g, e 800g de pentóxido de vanádio, com as correspondentes quantidades estequiométricas de alumínio, mantendo-se constante a granulo-metria dos reagentes e não se incorporando adições às cargas. A finalidade desta série foi de estudar a influência do tamanho da carga sobre a recuperação metálica.

O cadinho de reação usado nas experiências tinha sempre o mesmo raio, de tal maneira que a altura da carga variava conforme a massa de reagentes. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela XXVII.

Os resultados obtidos mostraram que obtem-se maiores recuperações quanto maior a carga, e que a recuperação cresce à medida que aumenta a massa da carga, tendendo a um valor constante.

Beatty e Magoteaux (48) mostraram que, em uma redução

metalotérmica realizada em bomba, a velocidade de resfriamneto dos produtos depende da extensão da superfície de contato produto/reves timento por unidade de massa da carga.

Belitskus (46), na produção aluminotérmica de ferromo libdênio com cargas de 200 e 1000g, usando cadinhos de mesmas dimensões para as duas cargas, também obteve recuperação maior para carga maior. Segundo este autor, isto ocorre porque quando pequenas cargas são usadas, a relação entre a área da superfície de contato e o volume da carga é grande, o que resulta em grandes perdas de calor.

O que se deve notar é que tanto no trabalho de Belitskus (46) como no presente trabalho, variou-se a massa da carga mas não o diâmetro do reator, de tal maneira que cargas maiores ocu pam uma altura maior no cadinho. Assim, apesar da relação entre à área total da interface produtos/revestimento por unidade de massa dos produtos diminuir quando a altura da carga é aumentada, a relação entre a área da superfície lateral do reator e a massa dos produtos é a mesma, para qualquer altura da carga, pois o diâmetro do cadinho foi mantido constante. Assim, de acordo com o modelo que supõe que as perdas de calor se dão apenas na direção radial, a recuperação não deveria aumentar no caso da altura da carga ser aumentada, pois as perdas de calor seriam as mesmas e portanto a velo cidade de resfriamento dos produtos também.

Dos resultados obtidos, fica claro que conforme se aumenta a relação altura/diâmetro da carga, o aumento na recuperação tende a diminuir, e portanto, quanto maior a relação h/D, mais o processo se comporta segundo o modelo de perda radial de calor. Assim, este modelo só pode ser aplicado para processos realizados em cadinhos com altas relações h/D. Esta conclusão é comprovada industrialmente. Deve-se ter em mente que ocorrem consideráveis perdas térmicas pela abertura superior do reator.

5.8. Influência do teor de impurezas dos reagentes.

Com a finalidade de estudar-se a influência do teor de impurezas do alumínio sobre a composição do botão metálico, rea-

Tabela XXVII : Recuperação de vanádio em função do tamanho da carga.

massa de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> carregada (g)	h/D	recuperação (%)
100	0,52	72,2
200	1,05	78,9
400	2,10	84,9
800	4,2	85,5

Tabela XXVIII : Composição de liga em função da pureza do redutor

Elemento	71/04 5050)	71/00 050)
DIGINOTICO	A1(94,505%)	A1(99,95%)
Al	0.25	
	0,37	1,62
Pb	0,02	=
Mo	0,04	-
Cu	0,65	0,03
Cr	0,27	0,27
Fe	2,56	1,08
Mn	0,14	0,06
Ni	0,09	0,01
Si	1,53	0,26
Ti	0,06	0,07
Zn	0,009	0,002
Sn	0,32	-
K	0,008	<b>≜</b> < ₹
Ca	=	0,005
Mg	<del></del>	0,002
total	6,067	3,26
total - % Al	5,697	1,64

lizaram-se duas experiências de redução de 400g de pentóxido de vanádio, mantendo-se constante a quantidade de redutor (a quantidade estequiométrica sem levar em conta o teor de alumínio do redutor), e variando-se a qualidade do alumínio. Usou-se numa das experiências, o alumínio de composição dada na Tabela XIII; e, na outra, alumínio em cavacos obtidos de lingote de alumínio de 99,95% de pureza. Foram feitas análises químicas qualitativa e quantitativa dos botões obtidos, e os resultados são mostrados na Tabela XXVIII.

Dessa Tabela é possível perceber-se que, na redução efetuada com alumínio de pureza maior, obtem-se um produto de menor nível de impurezas (1,64%) quando comparado ao produto obtido na redução com alumínio mais impuro (5,697% de impurezas). Desse modo, conclue-se que as impurezas presentes no alumínio são incorporados ao produto metálico resultante da redução.

As impurezas presentes no produto obtido na redução com alumínio de maior pureza são originárias tanto do pentóxido de vanádio (Fe,Si), como do material de revestimento (Si,Mg,Cr por e-xemplo).

Portanto, a composição química do produto da redução aluminotérmica é dependente da composição química dos reagentes e do material de revestimento.

6 - Conclusões

### Conclusões

Do estudo experimental sobre a redução aluminotérmica do pentóxido de vanádio, chegou-se às seguintes conclusões:

- o uso de excesso de alumínio sobre a quantidade estequiométrica proporciona um aumento na recuperação do vanádio, enquanto que o rendimento de alumínio do processo diminui.
- quanto maior o excesso de alumínio, maior o teor residual de alumínio no produto metálico, e menor a sua dureza, o que indica que há uma relação inversa entre os teores de alumínio e oxigênio no botão;
- a adição de óxido de cálcio à carga aumenta a recuperação de vanádio e o rendimento de alumínio até certa quantidade de adição, a partir da qual esta começa a ser prejudicial ao processo (neste trabalho, adições acima da quantidade correspondente à relação em peso CaO/Al = 0,75 prejudicaram a recuperação); o uso de excesso de alumínio diminui o efeito adverso do uso de quantidades maiores de CaO;
- as reduções efetuadas com reagentes de granulometria grossa (pentóxido de vanádio em escamas ou alumínio em cavacos) apre sentaram baixas recuperações; o uso de excesso de redutor, ou de fluorita, melhora a recuperação das reduções de pentóxido de vanádio em escamas, ao passo que o uso de CaO foi prejudicial; esta conclusão deve ser considerada dentro dos limites das condições experimentais deste trabalho;
- 5 estando os reagentes na forma de pó, existe uma granulometria do pó de alumínio, intermediária entre a mais fina e a mais grossa, que fornece a melhor recuperação, mantidas constantes as outras variáveis;
- para redução aluminotérmica de pentóxido de vanádio em reator aberto, o modo de ignição mais eficiente e que proporciona a

melhor recuperação é o de queima de escorva na superfície da carga, à temperatura ambiente;

- 7 quanto maior a massa da carga para a redução, maior a recuperação do metal, sendo que a recuperação tende a um valor constante, mesmo com ulteriores aumentos da massa da mistura carregada.
- a hipótese de que as perdas de calor se dão apenas radialmente, através da parede lateral do reator só é válida quando a relação altura/diâmetro do reator for grande:
- 9 o uso de alumínio impuro, como agente redutor, aumenta o teor de impurezas na liga obtida, quando comparado com a liga obtida por redução com alumínio de maior pureza. A composição química do pentóxido de vanádio e do material de revestimento tam bém influem sobre a composição química do produto.
- devido à complexidade dos fenômenos que ocorrem em processos aluminotérmicos, é praticamente impossível comparar-se dados quantitativos de trabalhos diferentes; assim, neste trabalho os resultados não devem ser encarados como dados diretamente extrapoláveis para outras escalas de produção. Contudo, servem como indicadores de tendências que poderão ser observadas em processos industriais.

7 - Sugestões para novos estudos

# Sugestões para novos estudos

Com base nos estudos bibliográficos e experimentais realizados, permite-se fazer as seguintes sugestões para novos estudos:

- 1 Realização da redução aluminotérmica de pentóxido de vanádio em cadinho fechado (bomba), sob atmosfera inerte, sendo a reação deflagrada por aquecimento externo do reator. Com este processo, é possível obter-se ligas vanádio-alumínio de baixo teor de nitrogênio.
- 2 Estudo do efeito da adição simultânea, à carga, de CaO e CaF<sub>2</sub> como fluxantes, sobre a recuperação de vanádio e a eficiência do alumínio como agente redutor, e sobre os efeitos de adições de fluorita à escórias aluminosas.
- 3 Estudo sobre a utilização da própria escória aluminosa, gerada no processo, como material de revestimento refratário para os cadinhos. Esta escória pode ser cominuída, e ligada com uma solução de um agente inorgânico (solução aquosa de silicato de sódio, por exemplo), de modo a formar uma argamassa que possa ser moldada.
- 4 Experiências nas quais se mantém a altura do cadinho e se varia o raio do mesmo. Como a relação entre a capacidade do cadinho e a área de sua superfície lateral é igual a R/2, a variação da altura não altera esta relação, ao passo que o aumento do raio, aumenta esta relação; deste modo, é possível melhorar se as condições de transferência de calor durante o processo, aumentando-se a recuperação de vanádio.
- 5 Programa de refino das ligas de vanádio obtidas. Sugere-se que os métodos a serem testados sejam o de fusão em forno de feixe de elétrons, sob vácuo, e o de refino eletrolítico em banho de sais fundidos, sob atmosfera inerte.
- 6 Estudo experimental de aluminotermia de pentóxido de vanádio conduzida em formo elétrico a arco, no sentido de diminuir a retenção de metal na escória.

8 - Apêndices

### Apêndice I

Perfis de temperatura em função do tempo, no revestimento refratário

A solução da equação de Fourier para o perfil de temperaturas através do revestimento refratário, expressão (10)  $\hat{e}^{(50)}$ :

$$\frac{\text{T.l - Ti}}{\text{To - Ti}} = e^{\frac{\text{Ak}}{\text{WCp}}} \cdot \text{y + } \propto \text{t} \left( \frac{\text{Ak}}{\text{WCp}} \right)^2 \cdot \text{erfc} \left( \frac{\text{y}}{\text{2.}\text{V} \propto \text{t}} + \frac{\text{Ak}}{\text{WCp}} \propto \right)$$

Para o caso de redução de 400g de pentóxido de vanádio por alumínio, sem adição e sem excesso de redutor, os dados para a solução do problema são:

$$A = 100 \text{ cm}^2$$

 $K = 0.01032 \text{ cal/s.cm.}^{\circ}\text{C}$ 

W = 597,8g

 $Q = 0.01356 \text{ cm}^2/\text{s}$ 

 $Ti = 25^{\circ}C$ 

 $To = 2985^{\circ}C$ 

 $Cp = 0,281 \text{ cal/g} ^{\circ}C$ 

A área da interface produtos-revestimento foi calcula da com base nas dimensões do cadinho e da massa dos produtos; a con dutividade térmica do revestimento à base de MgO adotada foi aquela de um produto comercial com densidade aparente de 2,787 g/cm<sup>3</sup> (51); a difusidade térmica do revestimento foi então calculada com base nesta condutividade térmica e na capacidade térmica e densidade des

te material; a capacidade térmica dos produtos foi calculada através de uma média ponderal entre as capacidades térmicas do vanádio e da alumina, onde o fator ponderal foi a massa de cada constituin te; a temperatura dos produtos imediatamente após a reação foi ado tada como sendo a temperatura que os produtos atingiriam se o processo fosse adiabático.

Para o caso da redução de 400g de pentóxido de vanádio por alumínio na presença de CaO, na proporção CaO/Al = 1 (em peso), os ítens alterados são a área de interface produtos-revestimentos, a massa e a capacidade térmica dos produtos, e a temperatura dos produtos. Os dados neste caso são:

 $A = 146 \text{ cm}^2$  W = 7,99,8 g  $Cp = 0,271 \text{ cal/g} \cdot {}^{\circ}C$   $To = 2105{}^{\circ}C$ 

Os outros parâmetros permanecem com os mesmos valores do caso anterior.

Com estes dados, pode-se calcular a partir da expres são (10) o perfil de temperaturas através do revestimento refratário, a cada instante, tomando-se como instante zero o fim da reação; pode-se também calcular a variação da temperatura dos produtos com o tempo, fazendo-se y = 0 na expressão (10); a Fig. 22 foi construida desta maneira; e pode-se ainda calcular a variação da temperatura da parede externa do revestimento em função do tempo após a reação, fazendo-se y igual à espessura desta parede, e variando-se o tempo. A Fig. 23 apresenta os resultados deste cálculo.

## Apêndice 2

Cálculo do tempo de separação metal-escória.

Para o cálculo do tempo de separação metal-escória com base na lei de Stokes, são feitas as seguintes hipóteses:

- as partículas ou glóbulos de vanádio metálico estão dispersos na escória líquida;
- o diâmetro médio dos glóbulos é de 1,0 mm;
- o percurso médio dos glóbulos é igual à metade da altura da escória;
- o escoamento se dá em regime laminar;

Nestas condições, a lei de Stokes pode ser expressa como:

onde:

v é a velocidade de decantação do glóbulo

d é o diâmetro do glóbulo

s é o peso específico do glóbulo

P é o peso específico da escória

μ é a viscosidade da escória

Para o caso da reação efetuada sem adição, considera-se que a escória é formada apenas por  $Al_2O_3$ , de  $\nearrow=3,96~g/cm^3~e~\not==0,6~poise~a~2050^OC;~tem-se~também~que:$ 

$$P_s = 6.1 \text{ g/cm}^3 \text{ (peso especifico do vanádio) e g = 980 cm/s}^2$$

Nestas condições, a expressão fica:

$$v_1 = \frac{(0,1)^2 (6,1-3,96) \cdot 980}{18 \cdot 0,6} = 1,94 \text{ cm/s}$$

/15/

Para o caso da reação efetuada com adição de CaO na proporção CaO/Al = 1,0, considera-se a viscosidade como sendo a da mistura 30% CaO - 70%  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ , igual a 1,8 poise a 1700 $^{\rm O}$ C conforme a Tabela IX; a densidade da mistura é estimada com base na média ponderal entre as densidades do CaO e do  ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ , onde o fator ponderal é a massa de cada constituinte; obteve-se o valor de 3,77g/cm $^3$  para a mistura. Assim, a expressão fica:

$$v_2 = \frac{(0,1)^2 \cdot (6,1-3,77) \cdot 980}{18 \cdot 1,8} = 0,70 \text{ cm/s}$$

/16/

Considera-se a altura média das escórias como sendo:

- sem adição de CaO : 4,0 cm
- com adição de CaO na proporção CaO/Al = 1 : 6,4 cm

Temos então que os tempos de separação dos glóbulos para curso médio igual à metade da altura da escória, são:

- t (sem adição) = 1,03s
- t (c/CaO) = 4,60s

A relação entre esses tempos de separação é de l: 4,46, o que indica um menor tempo de separação metal/escória quando a redução é efetuada sem adição alguma, nas temperaturas consideradas.

9 - Bibliografia

#### BIBLIOGRAFIA

- Evans, R.K.
  "Spotlight on Vanadium"
  Metals and Materials, abril 1978, pp 19-26
- Sage, A.M.
  "A Look Ahead for Vanadium"
  Metal Bulletin Monthly, janeiro 1975.
- Brown, C.M.; Johnston, L.C.; Goetz, G.J.
   "Vanadium Present and Future"
   The Canadian Min. and Metal. Bulletin, agosto 1974, pg 36
- Van Thyne, R.J.
  "Vanadium Alloys in Aerospace"

  Journal of Metals, setembro 1963, pp 642-644
- 5 Schofield, M.

  "Vanadium Retrospect"

  Light Metals and Metal Industry, maio 1965, pg 67
- 6 Loria, E.A.
  "Some Aspects of Vanadium Metallurgy in Reference to Nuclear Reactor Applications"

  Journal of Nuclear Materials, 61 (1976), pp 158-168
- Avci, H.I.; Gottar, V.; Sung, T.Y.; Kulcinski, O.L.;
  Maynard, C.W.

  "The Use and Performance of Graphite and Metal ISSECs in
  Tokamak Fusion Reactors"

  Nuclear Engineering Design, 45(2), 1978, pg 285.
- Pearson, W.B.
   "Vanadium and its alloys A Review of Previous Work"
   J. of the Iron and Steel Institute; fevereiro 1950, pp149-159

- 9 Smith, K.F.; Van Thyne, R.J.

  "Selected Properties of Vanadium Alloys for Reactor Application"

  ANL Report 5661 1957
- 11 Rascoe, H.E.
   "Researches on Vanadium Part III"
   Proceedings of the Royal Society of London, v.18,
   1869-70, pg 316.
- 12 Marden, J.W.; Rich, M.N.
   "Vanadium"
   Industrial and Engineering Chemistry, v.19, julho 1927
  pg 786.
- Tyzack, C.; England, P.G.

  "Processes for the Extraction of Vanadium"

  Extraction and Refining of the Rarer Metals"

  The Institutions of Mining and Metallurgy, London 1957, pg 175.
- 14 = Foley, E.; Ward, M.; Hock, A.L.
  "The Production of High Purity Vanadium Metal", idem, pg 196.
- 15 Campbell, T.; Scaller, J.L.; Block, F.E.

  "Preparation of High Purity Vanadium by Magnesium Reduction of Vanadium Dichloride"

  Metallurgical Transactions, v.4, 1973, pg 237.
- 16 Burwell, B.

  "Extractive Metallurgy of Vanadium"

  Journal of Metals, agosto 1961, pp 562-566

- 17 Ryan, W.

  "Vanadium"

  Non Ferrous Extractive Metallurgy in the United Kingdon,
  pg 204 The Institution of Miningand Metallurgy, London, 1968
- 18 Belitskus, D.
   "Aluminothermic Production of Metals and Alloys"
   Journal of Metals, janeiro 1972, pg 30.
- 20 = Beard, A:P.; Crooks, D.D.
   "Kilogram Scale Reductions of Vanadium Pentoxide to
   Vanadium Metal"
   J. of the Eletrochemical Society, v. 101, 1954, pg 597.
- 21 Joly, M.F.
   "Processes for the Production of Ductile Vanadium and
   Niobium from their Oxides"
   Proceedings of the 2<sup>nd</sup> U.N.Intern. Conf. on the Peaceful
   Uses of Atomic Energy, Geneve 1958, pg 309
- Gregory, E.; Lilliendahl, W.; Wroughton, D.
   "Production of Ductile Vanadium by Calcium Reduction of Vanadium Trioxide"
   J. of the Electrochemical Society, v. 98, 1951, pg 395
- Kroll, W.J.; Schlechton, A.W. "Reactions of Carbon and Metaloxides in a Vacuum" Transactions of the Electrochemical Society, v. 93, 1948 pg 247
- 24 Krupp, W.E.
   "The Preparation of Vanadium Metal by the Aluminium
   Reduction of Vanadium Pentoxide"
   IS T 40, Ames Laboratory, 1965.

- 25 Carlson, O.N.; Schmidt, F.A.; Drupp, W.E.
   "A Process for Preparing High Purity Vanadium"
   Journal of Metals, março 1966, pg 320.
- Wang, C.T.; Baroch, E.F.; Worcester, S.A.; Shen, Y.S. "Preparation and Properties of High Purity Vanadium and V - 15 Cr - 5 Ti". Met. Transaction, v.1, 1970, pg 1683.
- 27 Bose, D.K.; Jena, P.K.

  "Aluminothermic Reduction of Vanadium Pentoxide"

  Transactions of the Indian Institute of Metals, março 1970, pg 56.
- Mukherjee, T.K.; Gupta, C.K.
  "Open Aluminothermic Reduction of Vanadium Oxides"
  J. of the less Common Metals, v. 27, 1972, pg 251
- Pillai, P.V.S.; Nair, K.U.; Mukherjee, T.K., Gupta, C.K. "Aluminothermic Reduction and Eletrorefining Process for Vanadium Metal Extraction Trans. of the Indian Inst. of Metals, v.26, n.6, 1973 pp 2430.
- J. Electrochemical Society, fevereiro 1973, pg 211.
- 31 = Carlson, O.N.; Owen, C.V.
   "Preparation of High Purity Vanadium Metal by the Iodide
   Refining Process"
   J. of the Electrochemical Society, V. 108, 1961, pg 88
- 32 Anable, W.E.

  "Purification of Vanadium by Vacuum Melting"

  J. Vac. Sci. Technol., 1970, 7 (6), 574 581

- Charquet, D.; Vanlaer, M.; Verdet, A.; Durand, R.

  "Contribution a L'étude de la purification, à l'échelle industrielle, du niobium et du vanadium

  Mem. Sci.Rev. Met, 67 (1970), 219
- Reed, R.E.

  "Electron-Beam Float Zone and Vacuum Purification of Vanadium"

  J. Vac. Sci. Technol., 1970 7 (6), S 105, S112
- 35 Bressers, J.; Creton, R.; Van Holsbebe, G.
   "Preparation and Characterization of High Purity
   Vanadium by EBFZM"
   J. of the Less. Common Metals, 39 (1975), 7 16.
- 36 Sullivan, T.A.

  "Eletrorefining Vanadium"

  J. of Metals, v. 17, 1965, pg 45
- 37 Lei, K.P.V.; Sullivan, T.A.
   "High Purity Vanadium"
   J. of the Less Common Metals, v. 14, 1968, pg 145
- 38 Kubaschewski, O; Evans, E.L.L.; Alcock, C.B.

  "Metallurgical Thermochemistry", 4<sup>th</sup> edition, 1967

  Pergamon Press, Oxford
- 39 Mc Gannon, H.E., ed.

  The Making, Shaping and Treating of Steel"

  United States Steel, 9<sup>th</sup> edition, 1971.
- 40 Stull, D.R.; Prophet, H.

  JANAF Thermochemical Tables, 2<sup>nd</sup> edition

  National Cureau of Standards, Washington, DC, 1971
- 41 Riss, A.; Khodorovsky, Y

  "Production of Ferro alloys"

  Foreign Languages Publishing House, Moscou, pg 185

- Volsky, A.; Sergievskaya, E.
  "Theory of Metallurgical Processes",pg 254
  Mir Publishers, Moscou, 1978
- Rosenqvist.T

  "Principles of Extractive Metallurgy",pg 38

  Mc Gram Hill Kogakusha, 1974
- Geiger, G.H.; Poirier, D.R.
  "Transport Phenomena in Metallurgy", pg 199
  Addison Wesley Publishing Company, 1973
- Sugiyama, N.; Barchese, E.

  "Produção de Ferro-ligas especiais por aluminotermia"

  Metalurgia ABM, v 32, nº 225, 1976
- 46 Belitskus, D.

  "Aluminothermic Production of Ferroalloys"

  Journal of Metals, maio, 1973, pg 39-40
- Gupta, C.K.; Mehra, O.K.; Bose, D.K.
   "Consideraciones Fisico-Químicas de la Aluminotermia"
   Ferroaleaciones 78, ILAFA, pg 21
- Campos Filho, M.P.; Davies, G.J.
   "Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas" pg 105
   Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978
- Szekely, J.; Themelis, N.J.

  "Rate Phenomena in Process Metallurgy"

  Wiley Interscience, 1971, pg 196 201

- 51 Harbison Walber Refractories Company
  "Modern Refractory Practice"
  Pittsburgh, Pennsylvania, 1961 (Tabela VIII)
- 52 Kamat, G.R.; Gupta, C.K.

  "Open Aluminothermic Reduction of Columbium (Nbb)

  Pentoxide and Purification of the Reduced Metal"

  Met. Transactions, v.2, 1971 pg 2817 2823
- Mehra, O.K.; Bose, D.K; Gupta, C.K.

  "Molybdenium Metal by the Aluminothermic Reduction of Calcium Molybdate"

  Met. Transactions, v. 4, março 1973, pg 691 694
- Levin, E.M.; Mc Murdie, H.F.

  Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement"

  The American Ceramic Society, 1975
- 55 Kozakevitch, P.

  "Viscosité des Eléments Structuraux des Aluminosilicates
  Fonds: Laitiers CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> entre 1600 et 2100<sup>o</sup>C."

  Revue de Metallurgie, 57 (2), pg 151, 1960
- Hultgren, R.; Orr, R.L.; Anderson, P.D.; Kelly, K.K.
  "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals
  and Alloys."
  Addison Wesley, 1963.
- 57 Allen, T.

  "Particle Size Measurement
  Chapman and Hall, 1968, pg 23
- 58 = Capocchi, J.D.T.

  Comunicação pessoal, 1981
- 59 Kozakevitch, P.

  Sur la Viscosité des laitiers de Hants Fourneaus
  Revie de Metallurgie, nº 8, 1954, pg 581

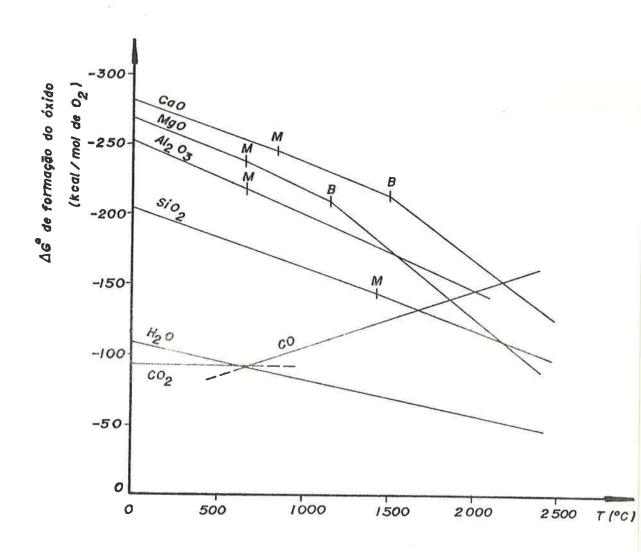


Fig. 1 - Energias livres de formação, em função da temperatura, de óxidos de possíveis redutores de  $v_2^0$ 5.

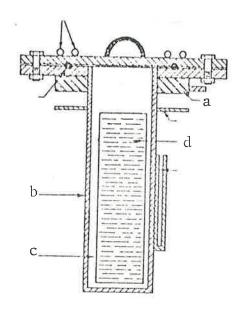


Fig. 2 - Esquema do reator empregado por Carlson  $^{(25)}$  na aluminotermia de  $V_2^0_5$ .

a - camisa d'água; b - carcaça; c - revestimento refratário; d - carga

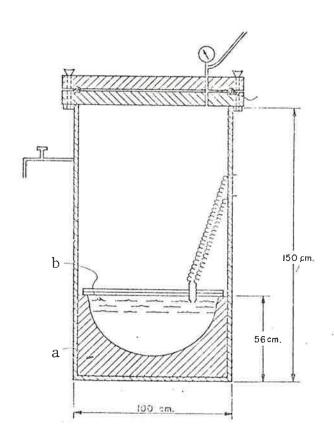


Fig. 3 - Esquema do reator empregado por Wang (26)
a - revestimento refratário; b - carga

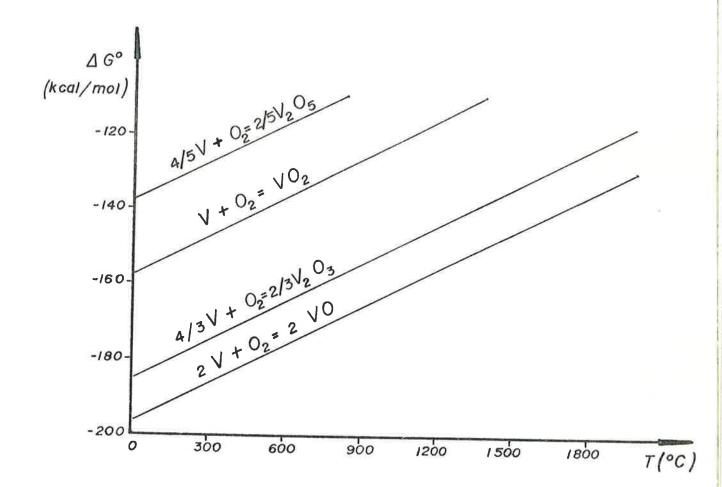


Fig. 4 - Energias livres de formação de óxidos de vanádio, em função da temperatura.

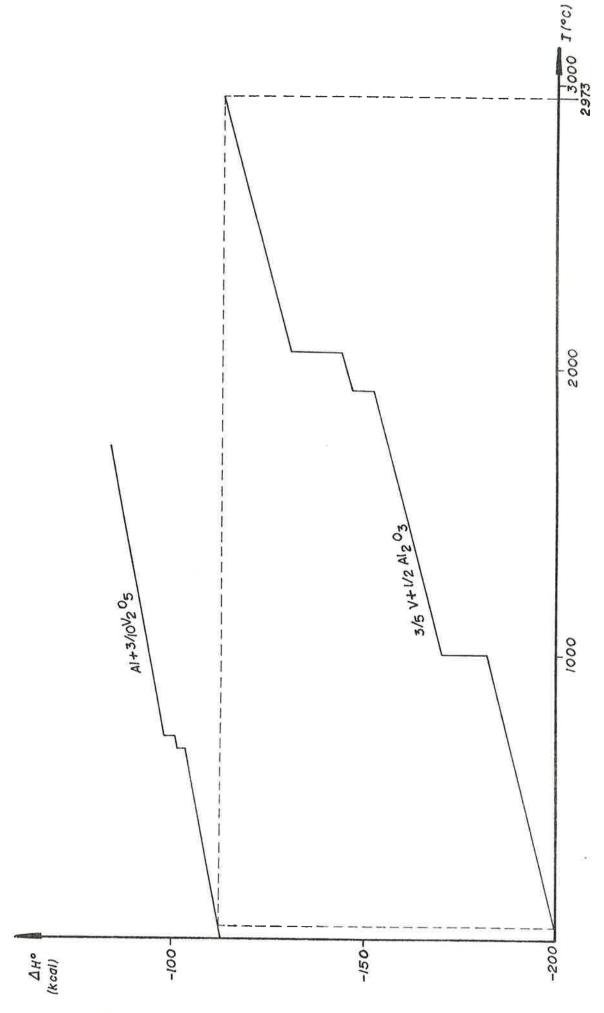


Fig. 5 - Variação da entalpia padrão, em função da temperatura, para reagentes e produtos da reação de redução de  $V_2 O_5$  por Al.

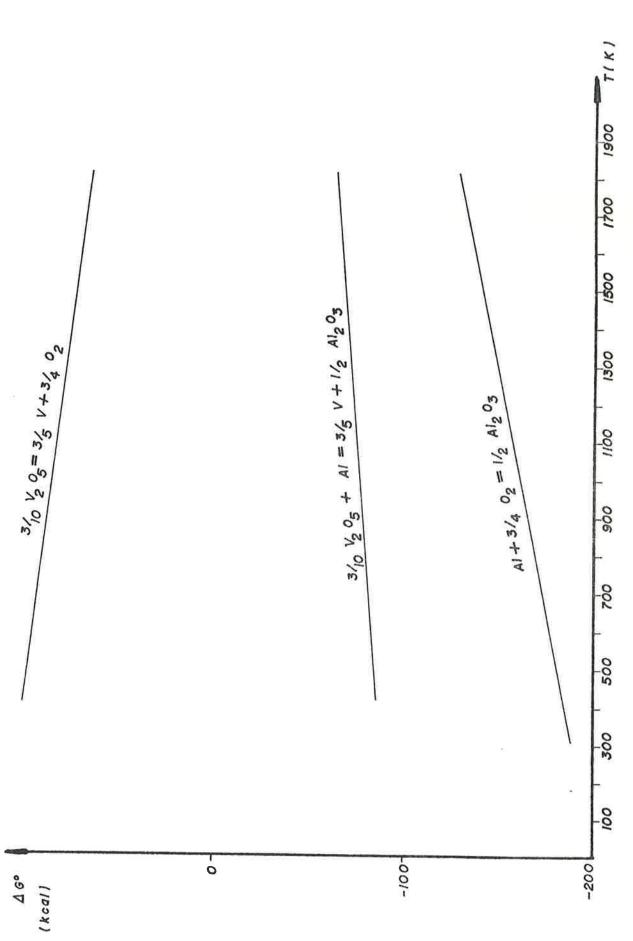


Fig. 6 - Variação de energia livre padrão em função da temperatura, para as reações de formação de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e  ${\rm Al_20_3}$  , e para a reação de redução de  ${\rm V_20_5}$  por Al.

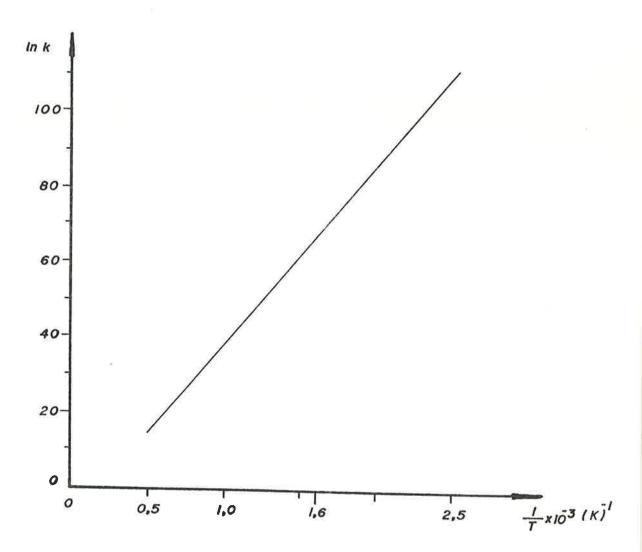


Fig. 7 - Constante de equilibrio da reação (1) em função da tempera tura.

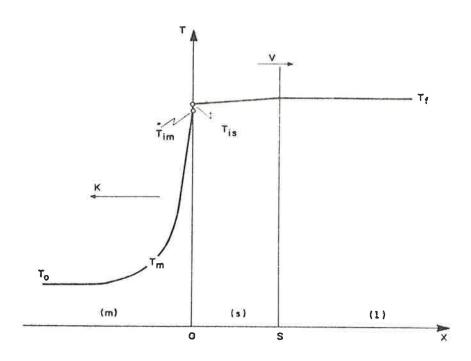


Fig. 8 - Perfil térmico da solidificação em molde de areia (49):

Tf = temperatura de fusão do metal

 $T_{is}$  = temperatura do metal na interface metal/molde

 $T_{im}$  = temperatura do molde na interface metal/molde

 $T_{\rm m}$  = temperatura em um ponto qualquer do molde

To = temperatura externa do molde

(1) = metal líquido

(s) = metal solidificado

(m) = molde

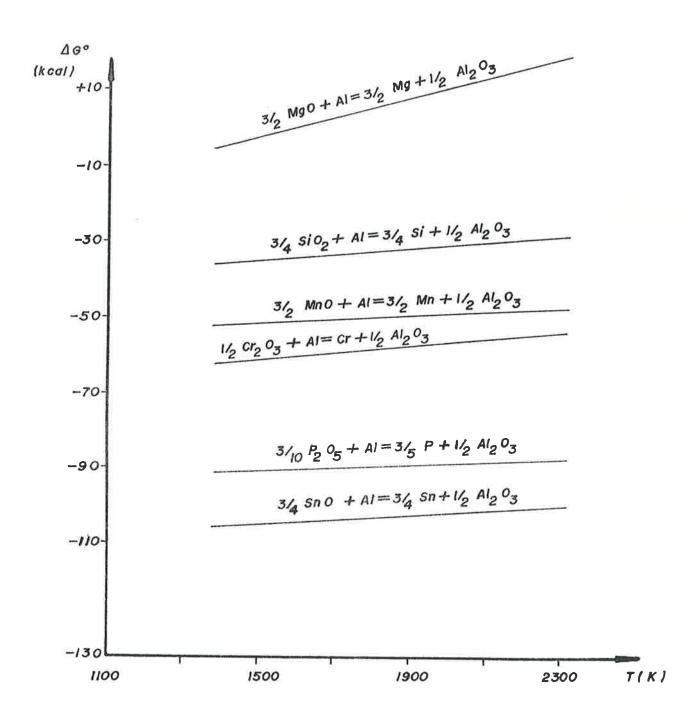


Fig. 9 - Energias livres padrão, em função da temperatura, para reações aluminotérmicas com possíveis impurezas presentes na carga.

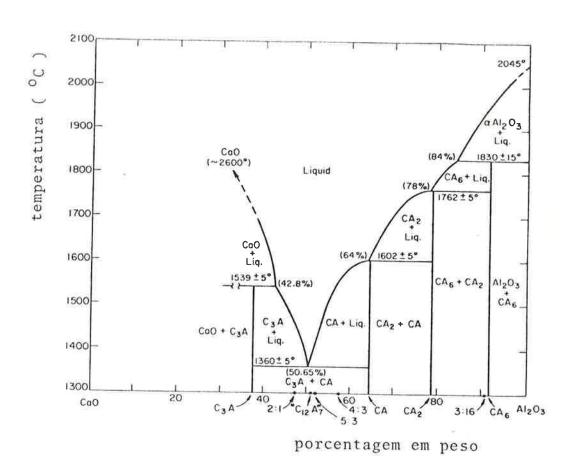


Fig. 10 - Diagrama de equilíbrio CaO -  $Al_2O_3$  (54) C = CaO;  $A = Al_2O_3$ 

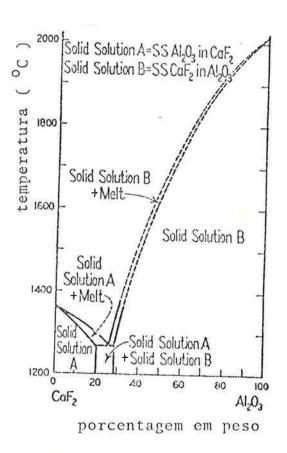


Fig. 11 - Diagrama de equilíbrio  $CaF_2 - Al_2O_3$  (54)

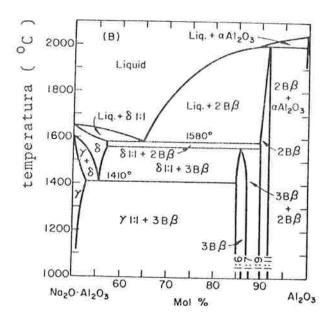
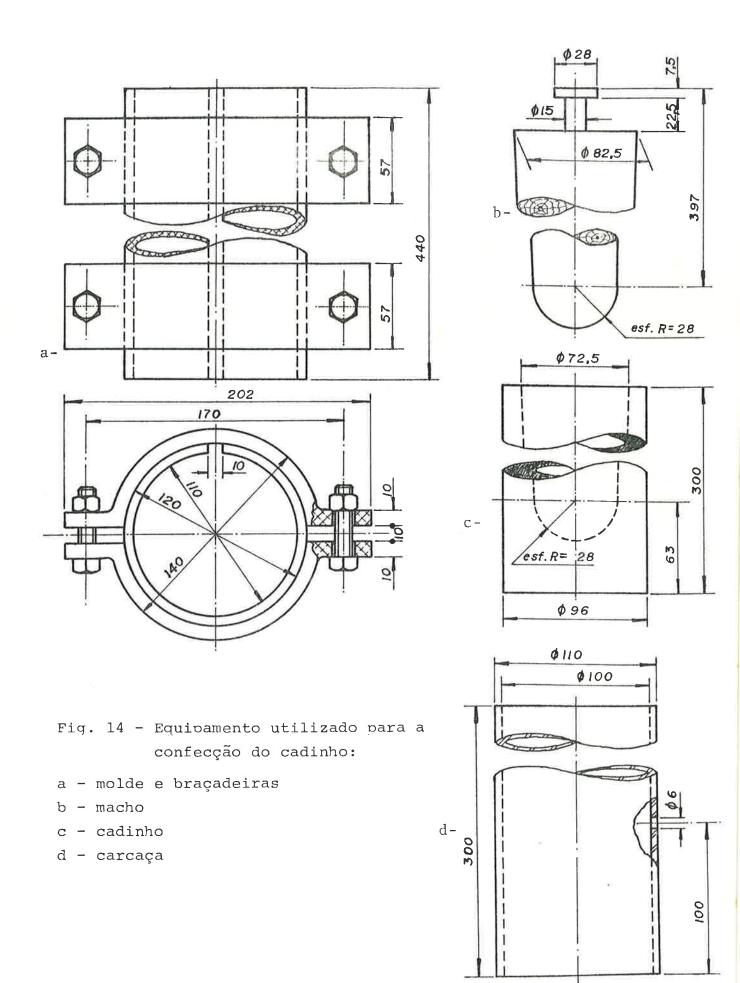


Fig. 12 - Diagrama de equilíbrio  $Na_2O$  .  $Al_2O_3$  -  $Al_2O_3$  (54)



Fig. 13 - Pentóxido de vanádio em escamas.



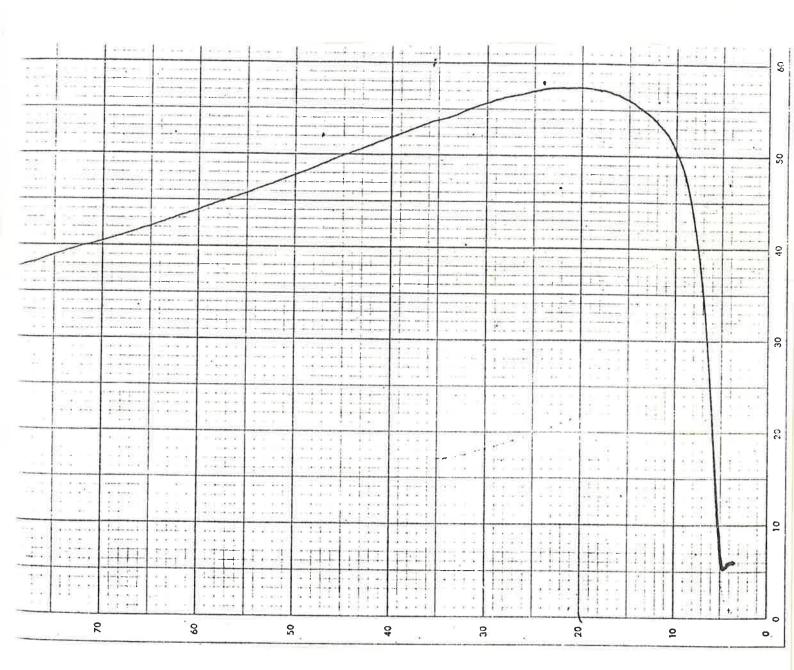


Fig. 15 - Curva típica de temperatura da parede externa do cadinho em função do tempo; cada centímetro na abscissa corresponde a 2 minutos, e cada centímetro em ordenadas corresponde a 1,0 mV.



Fig. 16 - Botão métalico e escória obtidos em uma das experiências.

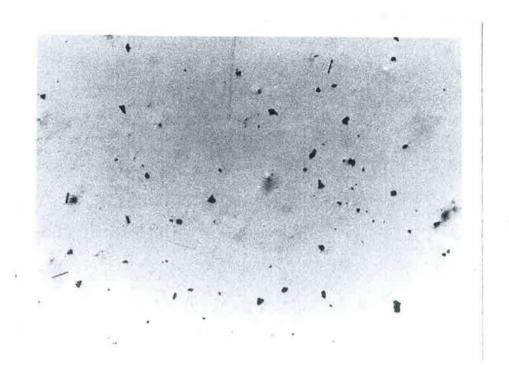


Fig. 17 - Micrografía de liga vanádio - alumínio contendo 10,5% de alumínio.

Sem ataque, aumento de 100 vezes.

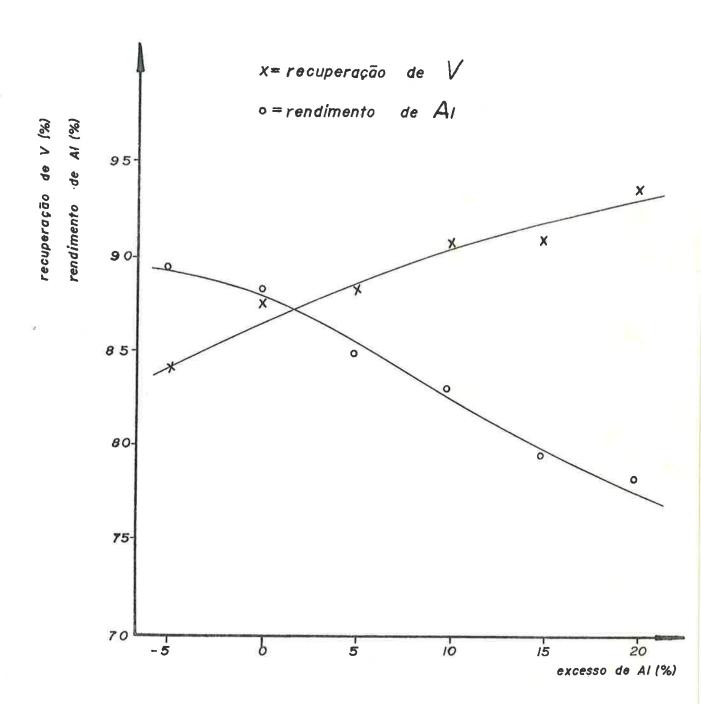


Fig. 18 - Recuperação de vanádio e rendimento de alumínio em função do excesso de alumínio na carga.

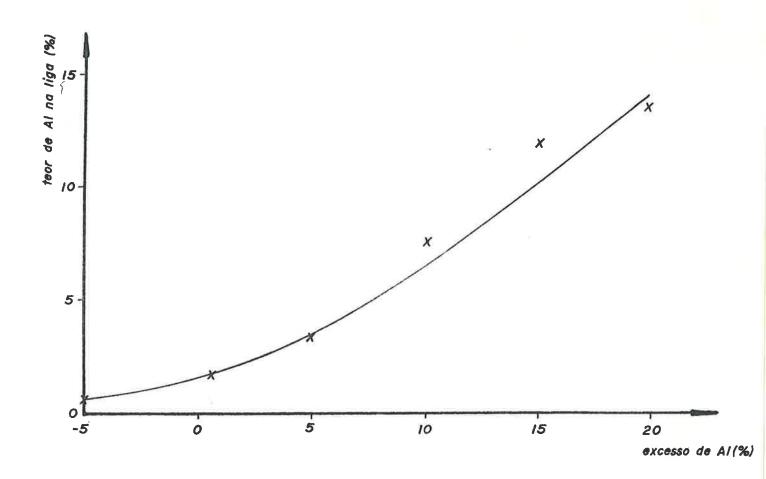


Fig. 19 - Teor de alumínio na liga V - Al em função do excesso de alumínio na carga.

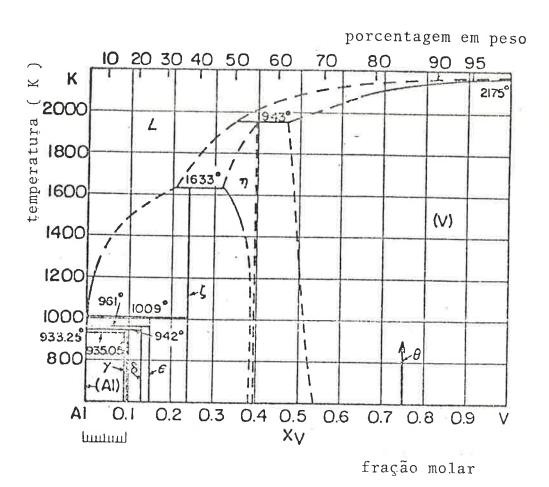
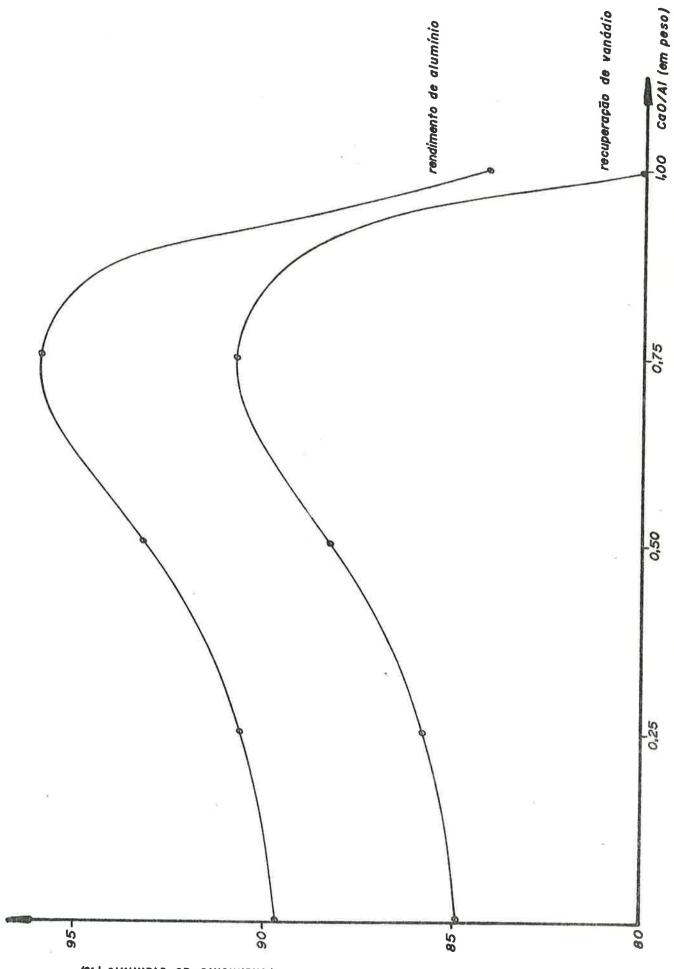


Fig. 20 - Diagrama de equilibrio V -  $Al^{(56)}$ 

Fig. 21 - Recuperação de vanádio e rendimento de alumínio em função da quantidade de CaO adicionado à carga.



recuperação de vanádio (%) recuperação de alumínio (%)

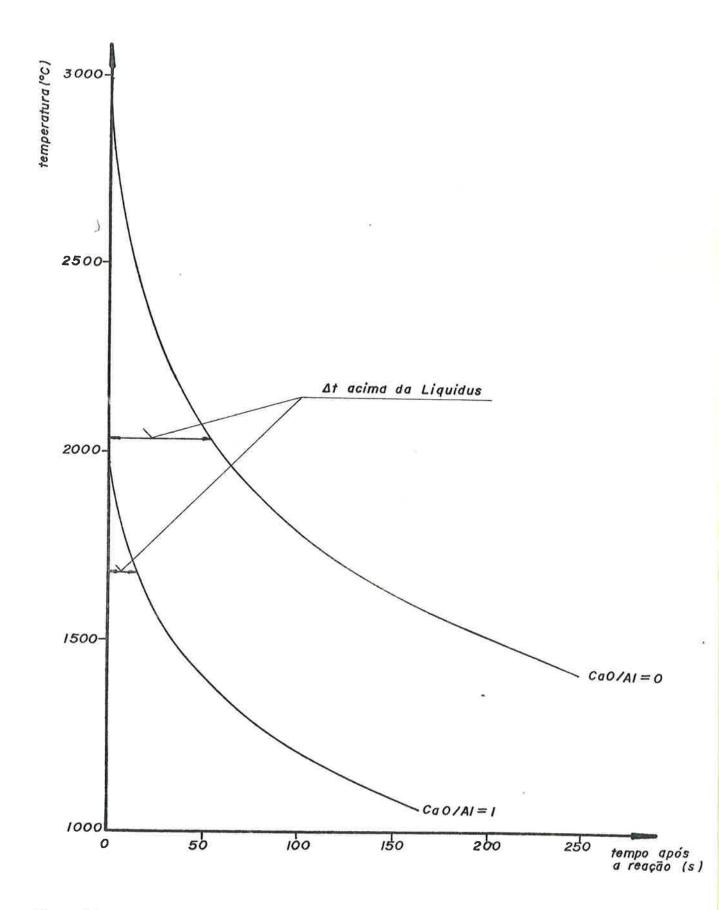
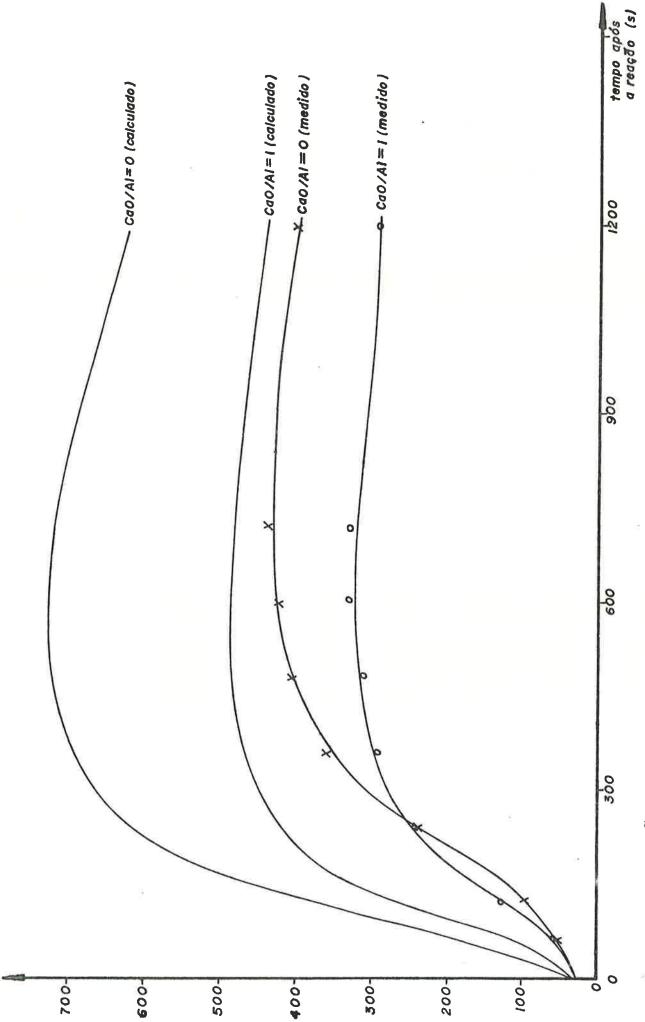


Fig. 22 - Variação da temperatura dos produtos, para processo efetuado com e sem a adição de CaO.
" Δt acima da liquidus" representa o tempo que os produtos

permanecem acima da temperatura "liquidus" em cada caso.



parede externa (°C)

Fig. 23 - Variação da temperatura da parede externa do reator, em função do tempo, sem e com a adição de CaO.

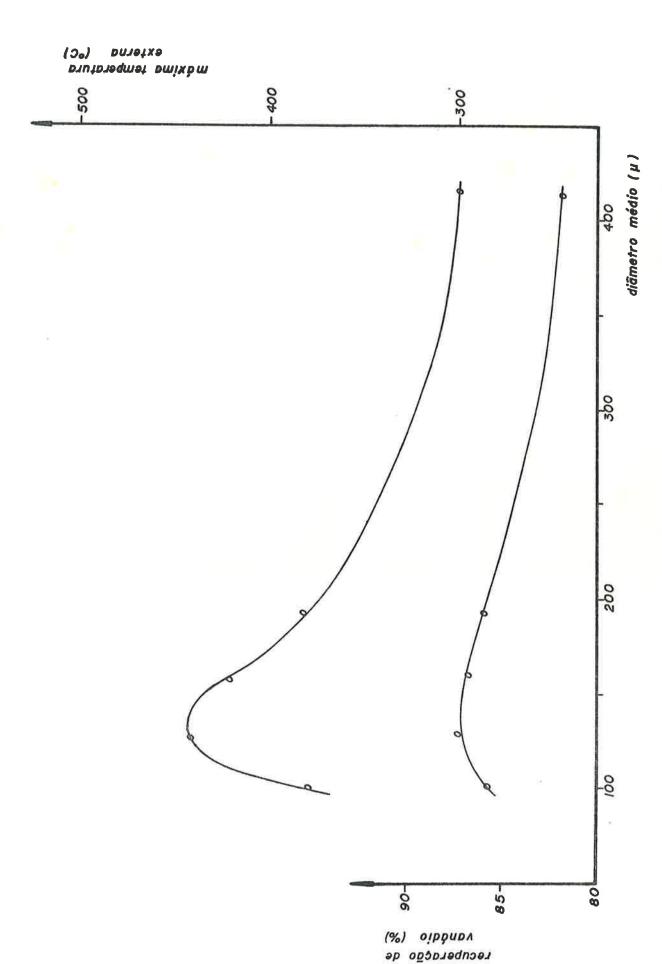


Fig. 24 - Recuperação de vanádio e máxima temperatura atingida pela parede externa, em função do diâmetro médio de partícula,

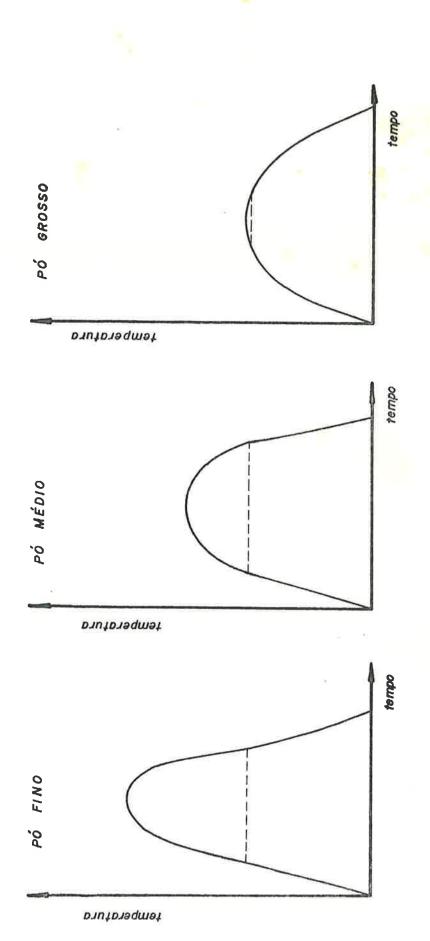


Fig. 25 - Efeito hipotético do tamanho de partícula do alumínio sobre o perfil de temperatura dos produtos (46)