

MARCELO BRED A MOURÃO
Engenheiro Metalurgista, EPUSP - 1976
Mestre em Engenharia Metalúrgica, EPUSP - 1981

ANÁLISE DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO
DE FERRO POR CARBONO NA FORMA
DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS

Tese apresentada à Escola Politécnica da USP
para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.
Orientador: *Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi*
Professor Assistente Doutor do Departa-
mento de Engenharia Metalúrgica da
Escola Politécnica da USP.

SÃO PAULO
1988

CONSULTA

FT-494

MARCELO BREDÁ MOURÃO

Engenheiro Metalurgista, EPUSP - 1976

Mestre em Engenharia Metalúrgica, EPUSP - 1981

ANÁLISE DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO
DE FERRO POR CARBONO NA FORMA DE PELOTAS
AUTO-REDUTORAS

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para a
obtenção do título de
Doutor em Engenharia.

ORIENTADOR: Prof.Dr. José Deodoro Trani Capocchi
Professor Assistente Doutor do De-
partamento de Engenharia Metalúrgica
da Escola Politécnica da USP.

São Paulo, 1988

A meus pais

À Mari Alice, André e Thaís

AGRADECIMENTOS

O Autor deseja expressar sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

- Ao Prof.Dr. José Deodoro Trani Capocchi, orientador deste trabalho, pela orientação e incentivo.
- Ao Prof.Dr. Renato Rocha Vieira, Chefe do Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP, por todas as facilidades oferecidas.
- Aos Profs.Drs. Carlos Dias Brosch e Tharcisio Damy de Souza Santos pelas sugestões que deram origem a este trabalho.
- Aos Profs. Erberto Francisco Gentile e Hélio Goldenstein, pelo apoio e incentivo.
- Aos colegas Eng^{os} Ramiro C.Nascimento Junior e Jorge Alberto Soares Tenório, por valiosas discussões.
- Aos Técnicos, Srs. Sebastião de Paula, João Batista da Silva, Paul João Janson, Ayrton M.Leal, Cláudio G. Schon e Marcelo Fabio Leonardo, pelo auxílio na parte experimental
- À Companhia Siderúrgica Paulista, na pessoa do Eng^o Fausto de Assis Machado F^o, pelas análises químicas.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do Dr. Francisco Ambrozio F^o, pela determinação de superfície específica de amostras de minério e carvão.
- Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, na pessoa da Sra.Maria Aparecida M.Filipini, pela análise granulométrica "Sub-Sieve" de amostras de minério e carvão, e na pessoa do Eng^o Tadeu Carneiro e Engdo. Marcelo Cescon pelas análises de difração de Raios-X.

iii.

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de auxílio para compra de balança eletrônica.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de Bolsa de Pesquisa sob contrato nº 303247-84.
- À Srta. Márcia Pereira da Silva, pela datilografia e organização deste trabalho.
- A todos os colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica em especial a Dona Nair de Sá, Marcia Pereira da Silva, Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian, Leonor Marques da Silva, Vera Lucia Pereira de Barros, Sr. Pedro Dias e Ivo de Macedo Gomes, pelo apoio cotidiano.

RESUMO

Através de revisão bibliográfica e estudo experimental, o presente trabalho apresenta uma análise da influência de diversos parâmetros sobre a velocidade da reação entre minério de ferro e carbono, aglomerados na forma de pelotas auto-redutoras. Os parâmetros estudados foram: temperatura, tipo e quantidade de redutor, uso de adições, composição e vazão dos gases no recipiente de reação, tamanho da pelota. A técnica experimental consistiu em medir-se a velocidade de reação por análise termogravimétrica, complementada por análise do gás de saída e difração de Raios-X em pelotas parcialmente reduzidas.

Verificou-se que o mecanismo controlador da velocidade de reação é determinado por um conjunto de parâmetros interrelacionados, e que pode mudar com o progresso de reação.

A etapa química da reação é controlada pela gaseificação do carbono por CO_2 . Transporte de calor e difusão gasosa através dos poros da pelota exercem forte influência sobre a velocidade; os fatores que favorecem a influência de transporte de calor são: aumento de temperatura; aumento da reatividade do redutor; uso de catalisador; diminuição do diâmetro da pelota; início de reação; redução sob atmosfera CO/CO_2 de composição próxima ao equilíbrio wustita-ferro. A influência de difusão gasosa se faz sentir quando a reação é efetuada sob atmosfera de gás inerte, que penetra nos poros da pelota, diluindo a atmosfera CO/CO_2 reinante no interior da mistura de partículas. Nessas condições, esta influência é maior quanto menor for a temperatura de reação, quanto menos reativo for o redutor, quanto menor for a pelota, e nos estágios finais de reação.

Verificou-se ainda que parâmetros relacionados à composição das

pelotas, bem como a temperatura do processo, tem grande influência sobre o comportamento dimensional dos aglomerados.

Assim, pelotas com ganga básica (com carvão vegetal e adições básicas) tendem a inchar catastróficamente, ao passo que pelotas com ganga ácida (com coque ou carvão mineral como redutores) não apresentam este fenômeno. Microscopia eletrônica de varredura indicou a presença de ferro filamentar em pelotas que apresentaram inchamento catastrófico.

Analisou-se ainda como a presença de matéria volátil no redutor afeta a cinética de reação e o comportamento dimensional das pelotas, e também sob que condições o ferro formado na redução catalisa a reação.

ABSTRACT

The factors that affect the rate of reaction between iron oxides and carbon were analysed by means of literature review and experimental investigation. The iron ore and the carbon were agglomerated in the form of self-reducing pellets. The investigated variables were: temperature, type and amount of reductor, presence of additives, gas composition and flow in the reactor vessel, and pellet's size. The experimental technique employed was thermogravimetric analysis, complemented by gas analysis and X-ray diffraction.

It was shown that the rate control may change in the course of the reaction, and it depends on a number of interrelated variables.

The slowest reaction of the chemical step is the carbon gaseification by CO_2 . Heat transfer and gaseous diffusion through pellets pores play an important role in the rate; the factors that favours the heat transfer influence are: temperature increase, reductor's reactivity increase, the use of catalyst, pellet's size decrease, start up of the reaction; reduction under CO/CO_2 atmosphere near wustite-iron equilibrium.

When the reaction is performed under inert gas atmosphere, gaseous diffusion through pellet's pores can dilute the CO/CO_2 atmosphere prevailing in the pellet's core. Under these conditions, this effect is more pronounced for lower temperature, lower carbon reactivity, smaller pellets and at the end of the reaction.

It was also found that variables related to pellet composition as well as process temperature greatly affect the pellet's dimensional behavior. In fact, pellets containing basic gangue (e.g. wood

charcoal and/or basic additives) show catastrophic swelling; in contrast, pellets containing acid gangue (e.g. coke or coal) have good dimensional stability.

Iron whiskers were observed with scanning electron microscope on pellets that swell catastrophically.

The influence of reductor's volatile matter upon kinetics and dimensional behavior of pellets was also analysed as well as the catalysis of the reaction by the iron formed in the course of the reduction.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Energias de ativação aparente e mecanismo controlador da reação para redução de óxidos de ferro por carbono, segundo vários pesquisadores.....	32
Tabela 2	- Principais hipóteses feitas para desenvolvimento de modelo matemático para redução de óxidos de ferro por carbono.....	35
Tabela 3	- Composição química da hematita (análise por via úmida) e da hematita calcinada (calculada para perda ao fogo nula).....	40
Tabela 4	- Análise imediata do carvão vegetal como recebido, pré-desvolatizado e desvolatizado.	43
Tabela 5	- Composição química das cinzas do carvão vegetal.....	43
Tabela 6	- Análises imediatas (base seca) do coque metalúrgico e do carvão fóssil nacional.....	44
Tabela 7	- Composição química das cinzas do carvão fóssil nacional	45
Tabela 8	- Análises químicas da bentonita, cimento Portland e cal	46
Tabela 9	- Composição da mistura para os diversos tipos de pelotas ensaiadas	49
Tabela 10	- Densidade aparente média de alguns tipos de pelotas	50
Tabela 11	- Tempo em minutos para a reação atingir determinada conversão, em função da temperatura e do tipo de redutor. Os campos não preenchidos significam que a reação não atingiu a conversão	64
Tabela 12	- Resultados das análises por difração de Raios-X, em função do estágio da reação....	75

Tabela 13	- Relações entre os tempos para atingir determinada conversão para pelotas sem e com a adição de Na_2CO_3 , para pelotas com carvão vegetal (DV_2) ³ e coque (COQ_2).....	87
Tabela 14	- Porcentagem em peso de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ em pelotas tipo DV_2 , DV_2CAL , DV_2CIM e DV_2BEN	92
Tabela 15	- Perda ao fogo de pelotas tipo $\text{DV}_2\text{-BEN}$, DV_2CAL e DV_2CIM	92
Tabela 16	- Constantes de velocidade	122
Tabela 17	- Energias de ativação aparentes para a etapa " FeO "-Fe, para vários tipos de pelotas ensaiadas.....	122
Tabela 18	- Inchamento volumétrico a 50% de redução, a 1223K, para vários tipos de pelotas.....	129
Tabela 19	- Inchamento volumétrico a 50% de redução, em função da temperatura e do tipo de pelota..	129
Tabela 20	- Balanço de massa para diversos tipos de pelotas ensaiadas.....	132
Tabela 21	- Basicidade binária ($\text{CaO}:\text{SiO}_2$) e teor inicial de SiO_2 nas pelotas ensaiadas.....	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Atividade do ferro e configuração das fases em uma partícula de wustita quando reduzida: a) sob controle por difusão; b) sob controle químico; c) sob controle misto.....	13
Figura 2 - Medidas de temperatura na superfície e no centro de pelotas auto-redutoras de hematita....	28
Figura 3 - Representação esquemática de pelota auto-redutora. F é um fator de forma, V é o volume da partícula e A o seu diâmetro.....	33
Figura 4 - Velocidade de reação e concentração em função de τ para $F_B = F_D = 1$	36
Figura 5 - Resultados obtidos pelo modelo de Rao e Chuang, na forma de fração de reação do carbono (\bar{X}_C) em função do tempo adimensional (τ), tendo μ e ϕ^2 como parâmetros.....	37
Figura 6 - Resultados obtidos pelo modelo de Tien e Turkdogan.....	38
Figura 7 - Distribuição granulométrica do minério de ferro(a) e do carvão (b).....	41
Figura 8 - Esquema geral do equipamento de análises termogravimétricas.....	51
Figura 9 - Vista geral do equipamento de análises termogravimétricas.....	56
Figura 10 - Carta típica da análise por difração de Raios-X de material reduzido, obtido em aparelho Phillips XRG-3000.....	56
Figura 11 - Peso da amostra em função do tempo, a 1223K, para amostras de peso e composição inicial diferentes entre si.....	60
Figura 12 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2; a) 1 - 1173K; 2 - 1223K; 3 - 1273K. b) 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K	62

- Figura 13 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo COQ-2; a) 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1323K; b) 1 - 1373K; 2 - 1423K..... 63
- Figura 14 - Perda de peso máxima obtida experimentalmente para pelotas tipo DV2 (a), COQ2(b), DV2B5 (c) e DV2CIM (d), e valores teóricos para controle por reação de Boudouard (e) e por redução dos óxidos (f)..... 65
- Figura 15 - Resultados de medidas do teor de CO_2 no gás de saída, para pelotas DV2, : 1²- 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 68
- Figura 16 - Relações P_{CO_2}/P_{CO} calculados com base em medidas do teor de CO_2 no gás de saída e na perda de peso da amostra..... 69
- Figura 17 - Resultados de medidas de temperatura na superfície e no centro de pelotas tipo DV2-BEN, para temperaturas do forno de 1223K e 1373K e diâmetro da pelota de 0,016m..... 71
- Figura 18 - Temperatura na superfície e centro de pelotas auto-redutoras, para temperatura do forno de 1223K e diâmetro da pelota de 0,016m e 0,0115m, calculados conforme o modelo proposto..... 73
- Figura 19 - Temperatura na superfície e no centro de pelotas auto-redutoras, para temperatura do forno de 1373K e diâmetro das pelotas de 0,016m e 0,0115m, calculados conforme o modelo proposto..... 74
- Figura 20 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2-PEQ, com diâmetro de 0,0115m; a) 1 - 1223K; 2 - 1273K; b) 1 - 1323K; 2 - 1373K..... 76
- Figura 21 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2: 1 - 0,016m de diâmetro, 1223K; 2 - 0,0115m, 1223K; 3 - 0,016m de diâmetro, 1273K, 4 - 0,0115m, 1273K..... 77

- Figura 22 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2: 1 - 0,016m de diâmetro, 1223K; 2 - 0,0115m, 1323K; 3 - 0,016m de diâmetro, 1373K; 4 - 0,0115m, 1373K..... 77
- Figura 23 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2: a) 1323K; 1 - sob fluxo de CO_2 ; 2 - sob fluxo de argônio; b) 1373; 1² - sob fluxo de CO_2 ; 2 - sob fluxo de argônio..... 79
- Figura 24 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2, sem fluxo de argônio: 1 - 1223K; 2 - 1273K. 3 - 1373K..... 81
- Figura 25 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo COQ2, sem fluxo de argônio: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 81
- Figura 26 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2B5: a) 1 - 1173K 2 - 1223K; 3 - 1273K; b) 1 - 1323K; 2 - 1373K..... 85
- Figura 27 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo COQ2-B5, a: 1 - 1223K; 2 - 1373K..... 86
- Figura 28 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K, para pelotas tipo: 1 - DV2; 2 - DV2B1; 3 - DV2B5..... 87
- Figura 29 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2CIM, a: 1 - 1223K; 2 - 1323K..... 90
- Figura 30 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo COQ2CIM, a: 1 - 1223K; 2 - 1323K..... 90

- Figura 31 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K. para pelotas tipo: 1 - DV2; 2 - DV2BEN; 3 - DV2CAL; 4 - DV2CIM..... 91
- Figura 32 A - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial em função do tempo em minutos, para a: 1223K, para mistura DV2: 1 - sem adição; 2 - com 10% de cimento calcinado; 3 - com 10% de cimento hidratado..... 95
- Figura 32 B - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2 (1) e DV (2), a: a) 1232K b) 1373K..... 96
- Figura 33 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo CMV: 1 - 1223K, descontando matéria volátil; 2 - 1223K; 3 - 1323K, descontando matéria volátil; 4 - 1323K..... 97
- Figura 34 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo CMIN: A - 1: 1223K, descontando matéria volátil; 2 - 1223K. B - 1 - 1323K, descontando matéria volátil; 2 - 1323K..... 98
- Figura 35 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K, para pelotas tipo: 1 - DV2; 2 - DV3; 3 - DV4..... 100
- Figura 36 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1373K, para pelotas: 1 - DV1; 2 - DV2; 3 - DV3; 4 - DV4..... 100
- Figura 37 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial. em função do tempo em minutos, a 1232K, para pelotas: 1 - COQ2; 2 - COQ4..... 101
- Figura 38 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1373K, para pelotas: 1 - COQ1; 2 - COQ2; 3 - COQ3; 4 - COQ4..... 101

- Figura 39 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 -
"FeO" (F_{OI}) em função do tempo, para pelotas
tipo DV2: 1 - 1173K; 2 - 1273K; 3 -
1373K..... 107
- Figura 40 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-
Fe (F_{OII}) em função do tempo para pelotas
tipo DV2 a) 1 - 1173K; 2 - 1223K; 3 - 1273K;
b) 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K..... 107
- Figura 41 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 -
"FeO" (F_{OI}) em função do tempo para pelotas
tipo COQ2. 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1323K. 108
- Figura 42 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-
Fe (F_{OII}) em função do tempo para pelotas
tipo COQ2 a) 1 - 1223K; 2 - 1273K; b) 1 -
1323K 2 - 1373K; 3 - 1423K..... 108
- Figura 43 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 -
"FeO" (F_{OI}) em função do tempo para pelotas
tipo DV2B5: 1 - 1173K; 2 - 1223K;
3 - 1273K; 4 - 1323K..... 109
- Figura 44 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-
Fe (F_{OII}) em função do tempo para pelotas
tipo DV2B5. a) 1 - 1173K; 2 - 1223K;
b) 1 - 1273K; 2 - 1323K; 3 - 1373K 109
- Figura 45 - Fração de oxigênio reagido na etapa
 Fe_2O_3 -"FeO" (F_{OI}) em função do tempo, para
pelotas tipo DV2, sem fluxo de gás inerte,
a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 110
- Figura 46 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-
Fe (F_{OII}) em função do tempo, para pelotas
tipo DV2, sem fluxo de gás inerte. a) 1 -
1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 110
- Figura 47 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 -
"FeO" (F_{OI}) em função do tempo, para pelotas
tipo COQ2, sem fluxo de gás inerte, a: 1 -
1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 111
- Figura 48 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-
Fe (F_{OII}) em função do tempo, para pelotas
tipo COQ2, sem fluxo de gás inerte, a: 1 -
1223K; 2 - 1273K; 3 - 3 - 1373K..... 111

- Figura 49 - Curvas de conversão (F) em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$), para as expressões: 1) $(1 - (1 - F)^{1/3})^2$; 2) $1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)$; 3) $\ln(1 - F)$; 4) $1 - (1 - F)^{1/3}$; 5) $1 - (1 - F)^{2/3}$ 112
- Figura 50 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 - FeO (F_{OI}) em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$). curvas 1 e 2 representam, respectivamente, as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo DV2. 112
- Figura 51 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO - Fe (F_{OII}) em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam, respectivamente, as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo DV2. 113
- Figura 52 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 - FeO (F_{OI}), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam, respectivamente as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo COQ2 113
- Figura 53 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO - Fe (F_{OII}), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam respectivamente as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo OCQ2 114
- Figura 54 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO - Fe (F_{OII}), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam respectivamente as expressões (48) e (47). 114
- Figura 55 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa FeO - Fe , pelotas DV2 a: A: 1 - 1173K; 2 - 1273; 3 - 1273K; B: 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K. 116
- Figura 56 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa FeO - Fe , pelotas COQ2, a: A: 1 - 1223K; 2 - 1273K; B: 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K. 117

- Figura 57 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2, sem fluxo de argônio, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 118
- Figura 58 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas COQ2, sem fluxo de argônio, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K..... 118
- Figura 59 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2-B5, a: A: 1 - 1173K; 2 - 1223K; B: 1 - 1273K; 2 - 1323K; 3 - 1373K..... 119
- Figura 60 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2 pequenas ($d = 0,0115m$), a: 1 - 1223K; 2 - 1323K; 3 - 1373K..... 120
- Figura 61 - Curvas $\ln K \times 1/T$: 1: pelotas DV2; 2 pelotas DV2 sem fluxo de argônio..... 120
- Figura 62 - Curvas $\ln K \times 1/T$: 1 - pelotas COQ2; 2 - pelotas COQ2 sem fluxo de argônio..... 121
- Figura 63 - Curvas $\ln K \times 1/T$: 1 - pelotas DV2 pequenas (diâmetro de 0,0115m); 2 - pelotas DV2-B5..... 121
- Figura 64 - Inchamento volumétrico em função da porcentagem de reação, para carvão vegetal, carvão mineral e coque como redutores... 128
- Figura 65 - Inchamento volumétrico em função da porcentagem de reação, para pelotas com carvão vegetal contendo adições..... 128
- Figura 66 - A - Pelotas tipo COQ2, sem adição; da esquerda para direita: antes da redução, com 44% de redução e com 100% de redução, respectivamente. B - Pelotas tipo COQ2B5, com 5% de Na_2CO_3 ; da esquerda para a direita: antes da redução, com 30% de redução e com 100% de redução, respectivamente 136

- Figura 67 - No centro, pelota antes da redução; à esquerda, pelota tipo COQ2 CIM, com coque e 10% de cimento, ao final da redução; à direita, pelota tipo DV2CIM, com carvão vegetal e 10% de cimento,.....
ao final da redução..... 136
- Figura 68 - Microscopia eletrônica de var dura de material originário de pelota tipo DV2, reduzida a 1223K até 45% de redução. Recobrimento com ouro, aumento de 1230 vezes..... 137
- Figura 69 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2CAL, reduzida a 1223K até 50% de redução. Recobrimento com ouro, 1230 aumentos..... 137
- Figura 70 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2B5, reduzida a 1223K até 58% de redução. Recobrimento com ouro, 1230 aumentos..... 138
- Figura 71 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2CIM, reduzida a 1223K até 50% de redução. Recobrimento com ouro, 290 aumentos..... 138
- Figura 72 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo COQ2, reduzida a 1223K até 44% de redução. Recobrimento com ouro. A: 3400X; B - 7200x 139
- Figura 73 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2B5, reduzida a 1223K até 58% de redução. Recobrimento com ouro. A - 7500 aumentos; B - 10.000 aumentos..... 140

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Aplicações de Pelotas Auto-Redutoras.....	1
1.2 Objetivos do Trabalho.....	4
2. REVISÃO TEÓRICA	5
2.1 Considerações Gerais	5
2.2 Redução de Óxidos de Ferro por Misturas gaso- sas CO-CO ₂	8
2.2.1 Cinética e mecanismos	8
2.2.2 Transformações estruturais	10
2.3 Gaseificação de carbono por CO ₂	15
2.3.1 Mecanismos de reação	15
2.3.2 Ordem de reação	19
2.3.3 Energias de ativação	20
2.3.4 Catálise da reação de Boudouard	21
2.4 Reações entre Óxidos de Ferro e Carbono	24
2.5 Modelos Matemáticos para a Redução de Óxidos de Ferro por Carbono Sólido	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Materiais	40
3.1.1 Minério de ferro	40
3.1.2 Carvão vegetal	42
3.1.3 Coque metalúrgico e carvão fóssil nacional	44
3.1.4 Outros materiais	45
3.2 Métodos	47
3.2.1 Fabricação das pelotas	47
3.2.2 Ensaios termogravimétricos	48
3.2.2.1 Equipamento	48
3.2.2.2 Realização da experiência	54
3.2.3 Ensaios de inchamento	57
3.2.4 Análises complementares	57
3.2.5 Forma de apresentação dos resultados	58
3.2.5.1 Ensaios termogravimétricos	58
3.2.5.2 Ensaios de inchamento	60
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	61

4.1 Cinética e Mecanismos.....	61
4.1.1 Efeito da temperatura e do tipo de re- dutor.....	61
4.1.2 Perda de peso máxima.....	64
4.1.3 Composição do gás de saída e das fases presentes nos vários estágios da reação....	66
4.1.4 Gradiente de temperatura na direção ra- dial da pelota.....	70
4.1.5 Efeito do diâmetro da pelota.....	72
4.1.6 Efeito da composição e do fluxo do gás ambiente no tubo de reação.....	78
4.1.7 Efeito da adição de Na_2CO_3	84
4.1.8 Efeito das adições de cal, bentonita e cimento Portland	89
4.1.9 Efeito da matéria volátil presente no reductor.....	94
4.1.10 Efeito da quantidade de reductor	99
4.1.11 Efeito catalisador do ferro formado	102
4.1.12 Análise quantitativa dos resultados	103
4.1.13 Cinética e mecanismo: resumo.....	124
4.2 Inchamento de Pelotas AUto-Redutoras Durante a Redução.....	127
5. CONCLUSÕES.....	141
6. APÊNDICE.....	148
Apêndice 1: Termodinâmica e Estequiometria da reação global entre óxidos de fer ro e carbono.....	148
Apêndice 2: Modelos Matemáticos para reações entre óxidos de ferro e carbono sólido..	154
Apêndice 3: Cálculo de relação $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ com base nos resultados da análise de CO_2 do gás de saída e da perda de peso ² ...	169
Apêndice 4: Análise térmica do processo.....	171
Apêndice 5: Cálculo de "fração reagida de oxigênio".	180
7. BIBLIOGRAFIA.....	183

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aplicações de Pelotas Auto-Redutoras

Provavelmente o mais antigo processo empregado para a obtenção de metais consiste na mistura de um minério oxidado com uma fonte de carbono, que pode ser vegetal ou fóssil, e o subsequente aquecimento desta mistura, em geral pela queima de parte do próprio carbono. Em linhas gerais, este processo continua até hoje como o mais importante na metalurgia extrativa e na siderurgia.

No longo período de tempo em que o processo de obtenção de metais por redução de óxidos por carbono foi sistematicamente empregado e estudado, juntou-se uma quantidade enorme de informações e conhecimentos, que tornaram possível fazer com que os processos industriais, principalmente os modernos altos-fornos para produção de ferro gusa, chegassem a níveis de desempenho considerados excepcionais.

Entretanto, existem limitações de ordem econômica e estratégica que recomendam a busca de processos alternativos aos modernos altos-fornos. Entre estas limitações podem-se citar: reservas limitadas de carvões coqueificáveis, essenciais para os modernos altos-fornos; localização destas reservas não distribuídas igualmente entre as nações; e investimentos muito elevados na construção de modernos altos-fornos.

Os processos alternativos existentes aos altos-fornos são classificados sob a designação geral de processos de redução direta; baseiam-se na redução do minério por redutor sólido ou gasoso, sem a fusão do produto, obtendo-se o chamado ferro-esponja. Processos mais modernos, com o uso de plasma, preveem a obtenção de produto líquido.

No caso do Brasil, pobre em carvões coqueificáveis de boa qualidade, com necessidade de expandir rapidamente a produção de ferro e aço, com reservas apreciáveis de carvões fósseis impróprios para coqueificação, e ainda com vasto território propício à produção de carvão vegetal, os processos de redução direta baseados em redutor sólido tem atrativo especial.

Em 1982, a produção mundial de ferro esponja foi de 20.939.000 toneladas, das quais 6,4% por processos à base de carvão sólido. Astier {1} estima para 1990 uma produção mundial entre 35 e 70 milhões de toneladas, das quais de 11 a 16,5% por processos à base de carvão. O crescimento dos processos de redução direta em relação aos processos convencionais é previsto por alguns autores {2, 3,4}.

Uma das vias de utilização de carbono sólido como redutor, em processos de redução direta, que tem merecido os esforços de pesquisa em vários países, é a que utiliza pelotas auto-redutoras, constituídas de minério de ferro e carvão (vegetal ou fóssil), podendo conter ainda aglomerantes e/ou fluxantes. O uso de pelotas auto-redutoras como forma de carga para redução tem alguns atrativos que indicam um alto potencial de utilização desta técnica. Podem-se citar entre eles: 1) possibilidade de utilização de diversas fontes de ferro: finos de minério, resíduos de aciaria, resíduos piritosos ustulados, etc.; 2) possibilidade de utilização de diversas formas de carbono como redutor: carvões vegetais, carvões fósseis coqueificáveis ou não, carvão de biomassa, coque, etc.; 3) possibilidade de aproveitamento de material fino gerado no manuseio de minério e carvão; 4) devido a fina granulometria, contato íntimo entre as partículas, e geração do gás redutor internamente à mistura, pode-se prever consumo de redutor inferior e velocidade do processo maior em relação aos processos convencionais; 5) flexibilidade em relação ao equipamento de redução e/ou fusão das pelotas, que podem ser tratadas antes ou depois da redução em equipa-

mentos como altos-fornos, fornos cubilô, fornos rotativos, fornos elétricos a arco, retortas, etc.

Brosch estudou a aplicação de pelotas auto-redutoras em fornos cubilô {5}, em forno elétrico {6}, e sob escória líquida condutora {7}. Nos dois primeiros casos, as pelotas eram parte da carga total, e foram relatados bons rendimentos metálicos.

Nestas pioneiras aplicações de pelotas auto-redutoras, os processos de redução e fusão ocorrem no mesmo reator.

A utilização de pelotas auto-redutoras em cubilôs também foi estudada por Duran et al {8}, que variaram a porcentagem de pelotas na carga de 0 a 25%, verificando que o aumento da porcentagem levava a uma diminuição da velocidade de fusão e diminuição da produtividade, mas não alterava os rendimentos metálicos.

Weiss et al {9} e Samways {10} relataram desenvolvimentos na fabricação de pelotas auto-redutoras por processo análogo ao processo MTU de pelotização a frio, e o seu emprego em cubilôs, altos-fornos e fornos rotativos de metalização.

Gunter {11} estudou a obtenção de pelotas metalizadas de ferro, por tratamento de pelotas de minério de ferro contendo redutor sólido em fornos de mufla e fornos rotativos. Este autor reporta a obtenção de pelotas com 72,3% de metalização em fornos de mufla e 60% de metalização quando a redução é efetuada em fornos rotativos.

Vam Dornick {12} patenteou processo de obtenção de aço, inclusive ligados, por tratamento de briquetes auto-redutores em forno reverberatório de duas zonas: na primeira delas, os briquetes são carregados sobre uma escória líquida, e o metal produzido vai então para a zona de refino, onde são injetados oxigênio, ferro-ligas e

fundentes.

Outro processo de obtenção de aço líquido por tratamento de pelotas auto-redutoras em banho metálico patenteado recentemente é o processo ALPAR {13,14,15,16}, que consiste basicamente em carregar-se as pelotas em forno elétrico que contenha um banho de aço líquido. As pelotas reduzem-se rapidamente, o ferro formado é incorporado ao banho metálico e a ganga forma uma escória que participa das reações de refino. Os autores relatam uma recuperação de ferro contido nas pelotas de 59 a 78%, quando o excesso de carbono nas pelotas é de 15% sobre o estequiométrico, e de 73 a 97% quando o excesso é de 40%.

Rizzo {17} estudou a obtenção de pré-reduzidos a partir de briquetes de misturas de minério de ferro, redutor sólido e fundentes.

Apesar de todas estas linhas pesquisadas, não existe consenso sobre qual processo é o mais adequado ao tratamento destas pelotas, nem sobre que parâmetros deve-se atuar para que em um determinado processo utilize-se todo o potencial permitido por esta técnica. Isto deve-se em parte à falta de estudos fundamentais sobre a fenomenologia e a cinética das reações que ocorrem nestes sistemas quando são empregadas, na fabricação das pelotas, matérias primas comerciais (minério de ferro, carvão, coque) e aglomerantes, inevitáveis em aplicações industriais deste tipo de pelota.

1.2 Objetivos

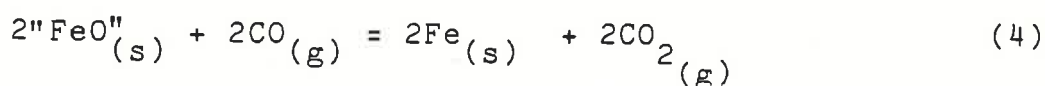
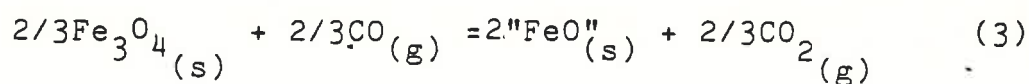
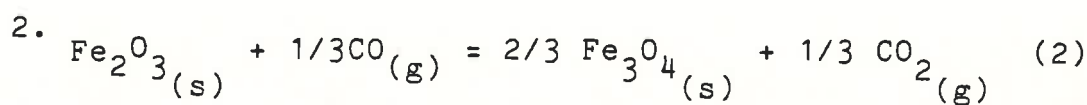
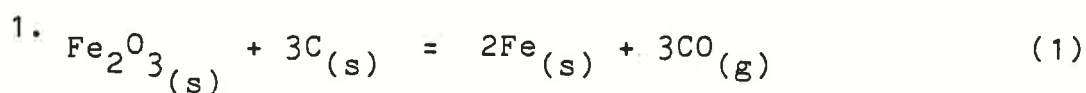
Verificar como parâmetros de processo e de carga influem sobre a cinética de reação, e determinar o mecanismo controlador em função destes parâmetros.

Verificar ainda o comportamento dimensional das pelotas durante a redução, determinando os fatores que influem no inchamento das mesmas.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 Considerações Gerais

Quando um óxido de ferro é misturado com carbono sólido e aquecido acima da temperatura mínima de redução do ponto de vista termodinâmico, a reação pode ocorrer através de dois mecanismos: 1) reação sólido-sólido; 2) duas reações gás-sólido simultâneas, com intermediários gasosos atuando entre os reagentes sólidos. Estes mecanismos podem ser representados por:



Nota-se que a reação (1) é a soma das reações de (2) a (5).

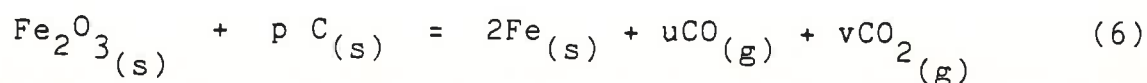
Baldwin {18} mostrou, experimentalmente, a importância relativa de cada um destes mecanismos. Efetuou redução de minério de ferro por coque, de tal modo que nitrogênio atravessasse a carga durante a redução, e observou grande diminuição da velocidade de reação conforme a vazão de nitrogênio era aumentada, até um valor limite acima do qual não havia mais diminuição da velocidade, sendo a velocidade da reação nestas condições pequena, mas não nula. Concluiu então que os dois mecanismos operam, mas a reação sólido-

-sólido, que não é afetada pelo fluxo de nitrogênio, tem velocidade muito baixa em relação às reações gás-sólido.

Desde então, todo o estudo sobre sistemas óxido de ferro-carbono concentrou-se no mecanismo (2), onde se tem a reação de redução do óxido por monóxido de carbono, simultaneamente à reação de gaseificação do carbono por dióxido de carbono (reação de Boudouard).

Tem-se assim um sistema de duas reações gás-sólido simultâneas e acopladas, isto é, o produto de cada uma é reagente da outra. Além disso, no caso particular dos óxidos de ferro, pode-se ter a presença, simultânea ou não, de três óxidos diferentes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e "FeO"), sendo que as transformações de um em outro são acompanhadas de mudanças estruturais importantes. Bogdandy et al [19] apresentam uma boa revisão sobre as estruturas destes óxidos.

O Apendice 1 apresenta as relações termodinâmicas do sistema Fe-C-O, bem como outras propriedades importantes do ponto de vista termodinâmico, e as relações estequiométricas no sistema óxido de ferro-carbono. Este Apendice mostra que na verdade a reação global não tem estequiometria definida, podendo ser representada por:



Os valores dos coeficientes p, u e v dependem das velocidades relativas das reações parciais.

Deste modo, uma mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$, submetida a temperatura na qual a reação seja termodinâmica e cineticamente possível, gera um excedente gasoso que é transportado para fora da mistura, causando uma diminuição do peso da amostra. Pode também ocorrer interação entre a atmosfera ambiente externa à amostra com a atmosfera interna, alterando as pressões parciais de CO e CO_2 , com reflexos na cinética do processo global.

A combinação destas características do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ torna complexo o estudo experimental e modelamentos teóricos destes sistemas. Sohn e Szekely{20} sugeriram que a melhor maneira de estudar reações deste tipo seria estudar separadamente as reações gás-sólido que ocorrem no sistema, com a restrição de que isto seria válido em situações nas quais a etapa controladora do processo fosse reação química. No entanto, mesmo nestas condições, esta metodologia não permite prever fenômenos intrinsecamente ligados à mistura, como a eventual catálise de uma reação por produtos da outra.

A maior parte dos estudos experimentais de sistemas óxidos de ferro-carbono empregou a técnica de termogravimetria para acompanhar o desenvolvimento do processo. Como a perda de peso deve-se à liberação de CO e CO_2 , e como a estequiometria do sistema não é de finida, a certeza experimental sobre o estado do sistema em um determinado instante só é possível com a simultânea análise da composição do gás de saída.

Rao et al {21,22} e Tien et al {23} desenvolveram modelos matemáticos para o processo levando em conta as etapas de reação química e de transporte de massa na fase gasosa entre o ambiente externo e interno à mistura. Dentre as diferentes hipóteses feitas por estes autores, uma delas, comum aos dois modelos, é passível de discussão: a de que não há transformações estruturais na mistura durante o processo. É sabido que as transformações entre os diversos óxidos de ferro ocorrem com transformações estruturais importantes, particularmente na transformação "FeO"-Fe, que podem causar o fenômeno do inchamento, comum em pelotas queimadas de Fe_2O_3 quando reduzidas. Além disso, nos estágios finais do processo, pode começar a ocorrer sinterização das partículas de ferro metálico. Lembrando ainda que as partículas de carbono são consumidas durante a reação, a mistura $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ inicial certamente sofrerá importantes modificações em seus parâmetros estruturais (porosidade, tortuosidade, diâmetro médio de partícula, diâmetro total).

Deste modo, é importante que seja feita uma revisão sobre as reações gás-sólido parciais, e também sobre o sistema global.

2.2 Redução de Óxidos de Ferro por Misturas Gasosas CO-CO₂

2.2.1 Cinética e Mecanismos

A cinética de redução de óxidos metálicos por redutores gasosos, de maneira geral, e a redução de óxidos de ferro por misturas CO-CO₂, em particular, tem sido extensivamente estudadas nas últimas décadas. Existem várias revisões sobre os diversos modelos propostos, dentre as quais as de Bogdandy et al {19}, Villegas et al {24}, Turkdogan {25}, Martins {26} e D'Abreu {27} .

Os modelos de reação evoluíram desde os que consideravam a reação química como a principal controladora do processo global {28}, até modelos complexos levando em conta transformações estruturais durante a redução {29,30,31} , passando por várias abordagens do problema de transporte de massa e do modo de redução {31-39} .

Segundo Turkdogan {39}, na redução de uma partícula porosa de um óxido metálico por um gás redutor, tem-se no caso mais geral a formação de três zonas distintas, a saber: camada de metal junto à interface com o gás; camada de óxido e metal, correspondendo à região onde houve redução interna; e núcleo de óxido. Para partículas pequenas, menores que 1 mm, reduzidas a temperaturas relativamente baixas, ocorre apenas uma zona, composta de mistura metal-óxido, ocorrendo redução interna em todas as seções da partícula. Para temperaturas maiores, a velocidade da reação química é maior e pode haver um núcleo de óxido, mas não há formação de camada contínua de metal devido às dimensões da partícula.

Trushenski et al {29} determinaram as energias de ativação pa-

ra a redução de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e "FeO" por CO, obtendo os valores de 69.0, 78.2 e 116 kJ/mol, respectivamente.

Outros autores {40-42} obtiveram valores diferentes, menores, e estas diferenças são devidas a influências de fenômenos de transporte.

El - Geassy et al {43} estudaram a redução de wustita por H_2 , CO e misturas CO- H_2 ; mostraram que na redução por CO a velocidade é determinada por decomposição de um composto intermediário que pode formar-se durante a redução ($\text{Fe}_m(\text{CO}_2)_n$), e/ou pela velocidade de dessorção do CO_2 ; mostraram ainda que o mecanismo de redução da wustita pelo CO é bastante influenciado pela pressão total do sistema, fazendo com que a ordem de reação não seja unitária. Ainda segundo estes autores, a adição de pequenas quantidades de hidrogênio ao CO aumenta muito a velocidade de reação, devido à maior formação de núcleos de ferro na wustita, que crescem em seguida sob o efeito combinado dos dois gases.

Hayes{42} fez uma revisão dos trabalhos prévios sobre o assunto e mostrou que o controle por reação química só pode ocorrer a baixas pressões parciais do gás ou para misturas gasosas próximas do equilíbrio com o óxido, ou seja, quando a velocidade da interface de reação é pequena comparada com transporte de massa. Segundo este autor, a reação química é controlada pela reação entre oxigênio adsorvido e monóxido de carbono gasoso, produzindo dióxido de carbono.

Rao {44} chamou a atenção para o efeito das etapas de nucleação e crescimento do produto metálico sobre as características cinéticas da reação; outros autores abordaram este aspecto {45-49}, e fica claro que estas etapas têm importantes implicações sobre a cinética e as transformações estruturais que ocorrem durante a redução.

2.2.2 Transformações Estruturais

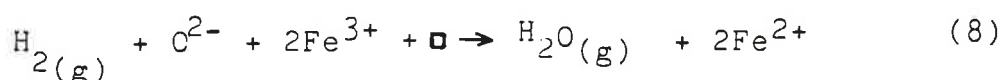
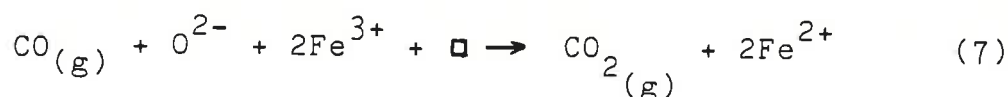
As transformações estruturais que ocorrem durante o processo de redução de Fe_2O_3 a Fe metálico, passando pelas fases intermediárias Fe_3O_4 e "FeO", são responsáveis por fenômenos de importância tecnológica, relacionados com inchamento e sinterização dos materiais contendo os óxidos e produtos da reação.

Observa-se em pelotas queimadas de hematita um inchamento "normal", que ocorre durante a redução, e eventualmente um inchamento "catastrófico" (acima de 30% em volume), que ocorre principalmente quando o redutor é composto de misturas $\text{CO}-\text{CO}_2$. O primeiro tipo de inchamento está associado às transformações $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, que ocorrem com variação do volume específico destas fases.

O inchamento "catastrófico" está em geral associado à transformação "FeO" \rightarrow Fe, durante a qual pode ocorrer o crescimento de ferro filamentar ("whiskers"), que seria o causador de inchamento. Pesquisas sobre o inchamento de pelotas hematíticas durante a redução { 50,51,52 } relacionaram o inchamento "catastrófico" ao crescimento de ferro filamentar a partir da wustita. Mais recentemente, o inchamento de pelotas auto-redutoras também foi associado a este fenômeno { 53 } .

O mecanismo de formação e crescimento destes cristais filamentos pode ser explicado pelas teorias de Wagner {54} sobre redução de óxidos e sulfetos não estequiométricos. Nicolle e Rist {55} resumiram o mecanismo da seguinte forma:

1. A reação química na superfície é:



envolvendo a transferência de um íon de oxigênio do reticulado para o gás, a conversão de dois íons férricos para ferrosos, e a migração da lacuna associada (\square) do reticulado do ferro para a superfície, onde desaparece.

2. Como resultado disto, a relação Fe/O da wustita é aumentada na superfície e forma-se um gradiente, que causa difusão do ferro para o interior da partícula e de lacunas para fora, juntamente com as cargas positivas associadas.

3. A atividade do ferro é mais alta na superfície, e cresce conforme a redução prossegue, até que eventualmente excede à do ferro metálico (que é unitária), criando uma região super-saturada junto à superfície.

4. Quando a atividade do ferro na superfície atinge um valor crítico, alto bastante para nucleação, forma-se um núcleo de ferro, geralmente em algum defeito de superfície.

5. A atividade do ferro no núcleo é unitária, e o ferro pode então difundir da wustita supersaturada (atividade do ferro maior que um) para o núcleo, causando o seu crescimento. Enquanto isso a remoção de oxigênio pela fase gasosa continua, fornecendo ferro para a nova fase, para a região supersaturada e para a wustita ainda não afetada.

Segundo a análise destes pesquisadores, o processo global de redução tem dois possíveis mecanismos de controle: a remoção de oxigênio, envolvendo transporte na fase gasosa e reação na superfície, e transporte de ferro na wustita, por difusão, podendo ainda ocorrer controle misto.

Quando o transporte de íons de ferro é muito lento em relação à produção destes íons na superfície, tem-se o controle por transporte

te de ferro. Neste caso, a acumulação de ferro se dá basicamente junto à superfície, e eventualmente forma-se um núcleo de ferro, quando a supersaturação é suficiente. O posterior crescimento deste núcleo ocorre através de mais remoção de oxigênio em torno dele, desde que não há ferro em excesso no interior da partícula.

Sendo a difusão lenta, a supersaturação em outros pontos junto à superfície continua a crescer, por remoção de oxigênio, independentemente do núcleo formado, tornando possível a nucleação em outros pontos da superfície. Os vários núcleos formados crescem periféricamente, até que se encontram formando uma camada.

Quando o transporte de íons por difusão da superfície para o interior da partícula é muito mais rápido que a produção de íons na superfície, tem-se o controle por remoção de oxigênio. Neste caso, o aumento da relação Fe/O ocorre em todo o interior da partícula, com aumento relativamente lento da atividade do ferro. A nucleação é retardada em relação ao caso anterior, e eventualmente ocorre no local da superfície que tem a menor atividade crítica de ferro para nucleação. Uma vez formado um núcleo, haverá difusão do ferro em excesso na wustita para o novo núcleo, que cresce verticalmente, diminuindo a supersaturação. Qualquer novo excesso de ferro de corrente da reação na superfície será drenado para o núcleo em crescimento, tirando a possibilidade de formação de novos núcleos. O resultado é um único filamento cilíndrico de ferro em cada partícula, pois não haverá crescimento periférico do núcleo.

Quando o controle é misto, o aumento da relação Fe/O se dá em uma região limitada, de modo que a zona supersaturada cobre uma fração do volume da partícula. A atividade do ferro na superfície pode ser tal que dê origem a diversos núcleos, que podem crescer com duas fontes de ferro: o ferro da região supersaturada e o proveniente da reação na superfície. Como oxigênio é removido dos lados do núcleo, ele pode crescer radialmente, e também verticalmente

com o ferro da região supersaturada, dando origem a cones de ferro.

A Fig. 1 ilustra os três casos descritos acima.

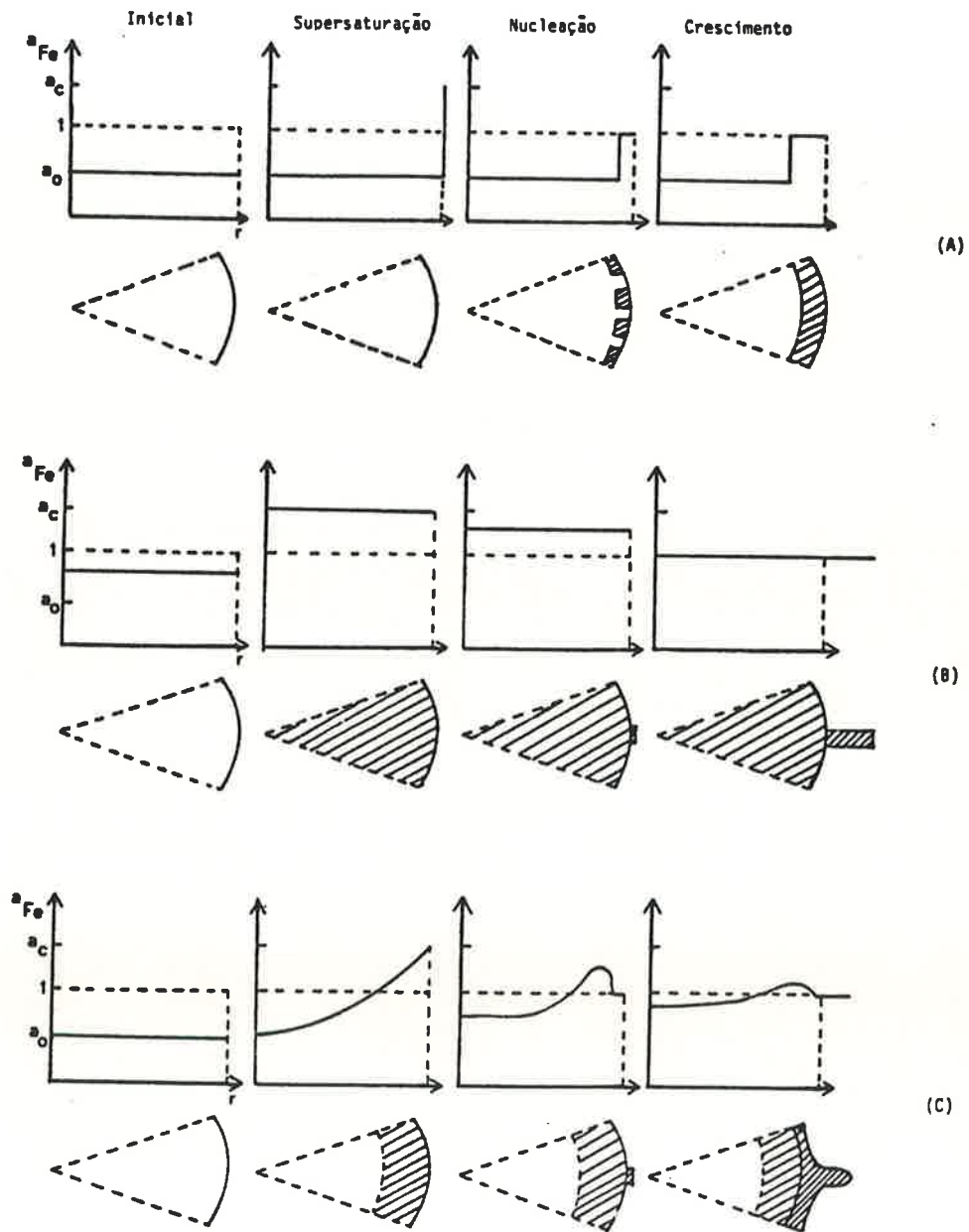


Fig.1 - Atividade do ferro e configuração das fases em uma partícula de wustita quando reduzida:

- a) sob controle por difusão; b) sob controle químico;
- c) sob controle misto. Referência 55 .

St. John et al [49] observaram que na redução de wustita por CO/CO₂, a forma e a altura dos filamentos de ferro vão depender da variação com o tempo das contribuições relativas de difusão superficial e difusão volumétrica de íons de ferro para o núcleo. Quanto maior a contribuição da difusão volumétrica, maior a tendência à forma de filamento; portanto, fatores que aumentam o coeficiente de difusão volumétrica, aumentam a tendência de formação de filamentos. Entre estes fatores estão defeitos causados por moagem das partículas, cátions em solução sólida na wustita, e defeitos causados pelas transformações $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ e $Fe_3O_4 \rightarrow "FeO"$.

Chang [56] argumenta que a morfologia do produto de redução é controlada pela remoção de oxigênio da interface metal/óxido sob o filamento, e pela reação na junção tripla gás/metall/óxido. Segundo estes autores, impurezas como Ca e K tendem a favorecer a formação de filamentos de pequeno diâmetro porque inibem a reação na superfície do metal, e aumentam dramaticamente a densidade de filamentos, por favorecerem a nucleação. O enxofre tem comportamento semelhante, e é também um forte promotor da formação de filamentos.

Pode-se então enumerar os fatores que promovem o crescimento dos cristais filamentosos de ferro, como segue:

1. Moagem das partículas.
2. Fe₂O₃ como óxido de partida.
3. Misturas gasosas CO/CO₂ com composição próxima ao equilíbrio com wustita-ferro.
4. Impurezas contendo cátions que entram em solução sólida na wustita.
5. Tamanho de partícula pequeno.
6. Temperatura: em geral, baixas temperaturas favorecem formação de filamentos. Em pelotas aglomeradas a frio, existe temperatura intermediária (em torno de 950°C) que é mais favorável ao crescimento de filamentos.

2.3 Gaseificação de Carbono por CO₂

2.3.1 Mecanismos de Reação

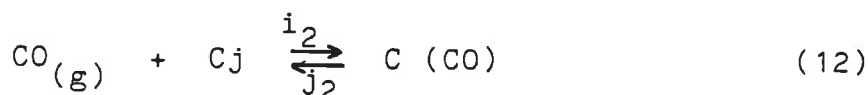
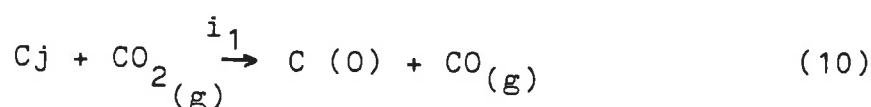
Walker et al {57} fizeram uma extensa revisão sobre as reações de carbono com gases, e mostraram os dois mecanismos mais prováveis da reação que são coerentes com a expressão de Langmuir-Hinshelwood, que diversos pesquisadores mostraram que representa bem a cinética das reações CO-CO₂, quando não há influência de etapas de transporte de massa.

A expressão de Langmuir-Hinshelwood é:

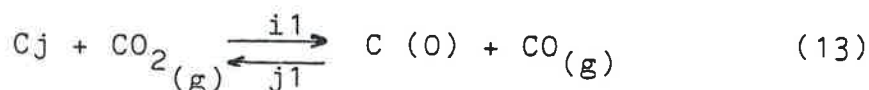
$$\text{velocidade} = \frac{K_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + K_2 P_{\text{CO}} + K_3 P_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

Os mecanismos propostos para a reação de Boudouard (expressão (5)), e que seguem a expressão de Langmuir-Hinshelwood, são os seguintes:

Mecanismo de Gadsby {58}



Mecanismo de Ergun {59}



onde C_j é um sítio livre ativo na superfície do carbono, $C(O)$ representa o oxigênio quimicamente adsorvido, e $C(CO)$ representa monóxido de carbono quimicamente adsorvido.

No mecanismo de Gadsby, i_1 , j_3 , i_2 e j_2 são as constantes de velocidade. Em estado estacionário, as velocidades de formação e remoção dos complexos superficiais são iguais. Se θ_1 e θ_2 são as frações da superfície ativa cobertas por átomos de oxigênio e moléculas de monóxido de carbono, respectivamente, então o número relativo de sítios ativos livres de carbono (C_j) pode ser expresso por $(1-\theta_1-\theta_2)$.

Então:

$$i_1 P_{CO_2} (1 - \theta_1 - \theta_2) = j_3 \theta_1 \quad (15)$$

$$i_2 P_{CO} (1 - \theta_1 - \theta_2) = j_2 \theta_2 \quad (16)$$

A expressão (15) é obtida a partir das reações (10) e (11); e a expressão (16) da reação (12).

A velocidade de formação de CO é dada por $j_3 \theta_1$, cuja expressão pode ser deduzida das equações precedentes (15) e (16):

$$j_3 \theta_1 = \frac{i_1 P_{CO_2}}{1 + \frac{i_2 P_{CO}}{j_2} + \frac{i_1 P_{CO_2}}{j_3}} \quad (17)$$

que é idêntica à expressão de Langmuir-Hinshelwood, expressão (9), com:

$$K_1 = i_1 ; \quad K_2 = \frac{i_2}{j_2} \quad \text{e} \quad K_3 = \frac{i_1}{j_3}$$

No mecanismo de Ergun, que não considera a adsorção de CO, tem-se, das expressões (13) e (14):

$$i_1(1 - \theta_1 P_{CO_2}) - j_1 \theta_1 P_{CO} = j_3 \theta_1 \quad (18)$$

A velocidade então é dada por:

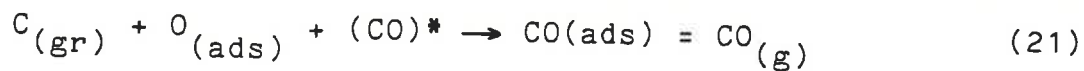
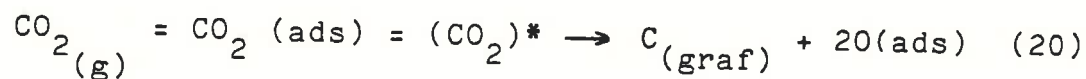
$$j_3 \theta_1 = \frac{i_1 P_{CO_2}}{1 + \frac{j_1}{j_3} P_{CO} + \frac{i_1}{j_3} P_{CO_2}} \quad (19)$$

e na expressão (9) tem-se:

$$K_1 = i_1 ; \quad K_2 = \frac{j_1}{j_3} \quad e \quad K_3 = \frac{i_1}{j_3}$$

Os dois mecanismos propostos mostram que o monóxido de carbono retarda a reação pelo decréscimo na fração da superfície que é coberta por átomos de oxigênio em estado estacionário. No mecanismo de Gadsby, isto é devido à adsorção química de CO em sítios ativos, e no mecanismo de Ergun, à reação de parte do oxigênio adsorvido com CO gasoso produzindo CO₂ gasoso.

Turkdogan et al {60} postularam outro mecanismo, com o seguinte esquema:



Por este mecanismo, o monóxido de carbono inibe a reação de duas maneiras: ocupa os sítios ativos na superfície do carbono, e aumenta o coeficiente de atividade do complexo ativado para a dissociação do CO₂ na superfície do carbono.

Rao et al {61} revisaram a literatura sobre o assunto e conclui

ram que os mecanismos de Gasby e de Turkdogan estão incorretos. As principais objeções a estes mecanismos são:

1. a velocidade de adsorção química do monóxido de carbono é muito menor que a velocidade de formação de oxigênio adsorvido;
2. a dessorção do monóxido de carbono adsorvido tem velocidade da mesma ordem de grandeza da velocidade de gaseificação do carbono, que é a etapa mais lenta.

A variação com a temperatura das constantes K_1 , K_2 e K_3 da expressão de Langmuir-Hinshelwood (expressão (9)), é ponto de controvérsia. Foi claramente estabelecido que K_1 cresce com o aumento de temperatura e K_2 decresce com o aumento de temperatura, mas quanto a K_3 os resultados obtidos por Strange et al { 62 } (K_3 aumenta com a temperatura) contradizem os de Gadsby et al { 58 } . Aderibigbe et al { 63 } analisaram a questão, concluindo que K_3 diminui com a temperatura, mas concordam com Biederman et al { 64 } , no sentido de que é duvidoso que constantes de velocidade verdadeiras para a reação $C-CO_2$ possam ser determinadas. O argumento destes pesquisadores é que é impossível realizar-se experiências onde não existam fatores que mascarem os resultados, como diminutas quantidades de hidrogênio, que é inibidor da reação, e impurezas que catalisam a reação.

Deve-se ressaltar ainda que, na expressão de Langmuir-Hinshelwood, a constante K_1 depende do tipo de carbono, pois é função do número total de sítios ativos, que varia de um tipo a outro de carbono. Em princípio, K_2 e K_3 deveriam ser independentes do tipo de carbono, pois são relações entre constantes de velocidade intrínsecas. Todavia, como foi mostrada a impossibilidade de determinação destas constantes intrínsecas, na verdade K_2 e K_3 devem ser determinadas para cada tipo de carbono.

2.3.2 Ordem de Reação {57}

Como visto anteriormente, se a velocidade da reação C-CO₂ é controlada unicamente pela velocidade da reação química, sem influência de fatores ligados à transferência de massa, a velocidade é igual a uma constante (j_3 no caso) multiplicada pela fração de sítios ativos ocupados por oxigênio (θ_1). A uma determinada temperatura, a ordem de reação depende da relação entre a variação de θ_1 com a variação da pressão do gás reagente. Em um extremo, se θ_1 tende a um, a reação será de ordem zero; no outro extremo, se θ_2 é pequeno, a variação de θ_1 é diretamente proporcional à variação na pressão, e a reação será de primeira ordem. Para valores intermediários de θ_1 , a ordem da reação variará de zero a um.

A pressões suficientemente baixas, $\theta_1 \rightarrow 0$, (primeira ordem) e a altas pressões, $\theta_1 \rightarrow 1$ (ordem zero), para temperatura constante. Para pressão constante, uma reação de ordem zero a baixas temperaturas pode tornar-se de primeira ordem a temperaturas suficientemente altas.

O retardamento da reação pelo seu produto, no caso CO, pode resultar em ordens muito baixas, ao passo que o retardamento por transporte de massa pode subir ou baixar a ordem aparente da reação.

Para a reação C-CO₂, a ordem de reação será zero quando, na expressão (9), $K_2 P_{CO} \ll 1$ (o que é favorecido por baixas temperaturas nas quais a produção de CO é baixa) e $K_3 P_{CO_2} \gg 1$ (o que ocorre quando P_{CO_2} é alta).

Para que a reação seja de 1ª ordem, ainda é necessário que $K_2 P_{CO} \ll 1$ (baixas temperaturas) e $K_3 P_{CO_2} \ll 1$. o que ocorre para baixas pressões de CO₂.

Considerando-se ainda que K_2 e K_3 decresçam com o aumento de temperatura, pode ocorrer que $K_2 P_{CO} \ll 1$ e $K_3 P_{CO_2} \ll 1$ mesmo a altas temperaturas, resultando então reação de primeira ordem.

Walker et al { 57 } relatam que determinações experimentais da ordem da reação de Boudouard (reação (5)) resultaram em valores de zero a um, dependendo da pressão, temperatura, tipo de carbono, pureza e geometria das amostras.

2.3.3 Energias de Ativação

A energia de ativação aparente, medida experimentalmente através da determinação da variação da velocidade de reação com a temperatura, pode variar bastante em função das condições experimentais. Para determinar-se a energia de ativação da reação química propriamente dita, é preciso certificar-se que transporte de massa e de calor não constituam etapa limitante da velocidade de reação.

Para a reação química, a literatura {57} indica o valor de 359,5 kJ/mol para a energia de ativação da reação entre carbono e dióxido de carbono. Quando a gaseificação é feita em misturas CO_2 -CO, há retardamento da reação pelo CO, e a energia de ativação é diferente de atmosferas de CO_2 puro. Turkdogan {60} analisou este aspecto, e mostrou que a transição de um mecanismo a outro dá-se para 10% de CO na mistura, aproximadamente. Segundo este autor, neste caso a energia de ativação aparente é de 251 kJ/mol.

Aderibigbe e Szekely {63} determinaram as energias de ativação aparente para as constantes da expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood, expressão (9), para a gaseificação do carbono por misturas CO/CO_2 e obtiveram os valores:

$$\text{para } i_1 : E_1 = 149 \pm 47 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{para } j_1 : E_2 = 145 \pm 13 \text{ kJ/mol}$$

Para j_3 : $E_3 = 280 \pm 49$ kJ/mol

e portanto:

para K_1 : $E = E_1 = 249$ kJ/mol

para K_2 : $E = E_3 - E_2 = -135$ kJ/mol

para K_3 : $E = E_3 - E_1 = -31$ kJ/mol

2.3.4 Catálise da Reação de Boudouard

A reação de Boudouard, representada pela expressão (5), pode ter a sua velocidade aumentada com o emprego de diversos catalisadores, como mostrado por Taylor e Neville { 65 } na década de 20. Dentre os catalisadores, os carbonatos de metais alcalinos e alguns metais puros como Fe, Ni e Co são os mais efetivos.

Em estudos sobre a ação catalítica destes três últimos metais, Turkdogan e Vinters {66} verificaram que a forte ação catalítica diminui com o progresso de reação, e que o ferro na forma oxidada não tem o mesmo efeito, bem como Ag, Cu, Cr, que praticamente não alteram a velocidade da reação.

Alan e Debroy {67} determinaram que, com o uso de Na_2CO_3 como catalisador, o aumento do teor de catalisador aumenta a velocidade de reação de CO_2 com coque, na faixa estudada (até 2,88% em peso, sendo o coque imerso em solução aquosa de Na_2CO_3), para coques de alta e baixa reatividade; verificaram também que o aumento do teor de CO_2 no gás reagente favorece a catálise, enquanto que o aumento do teor de CO desfavorece.

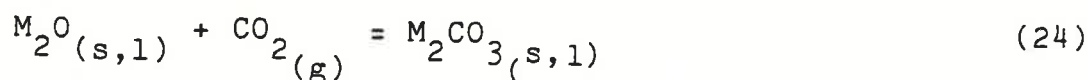
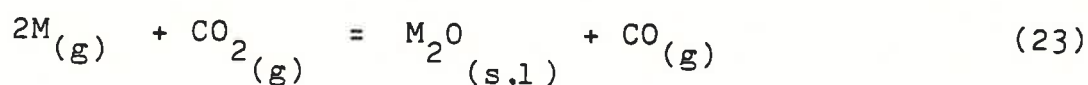
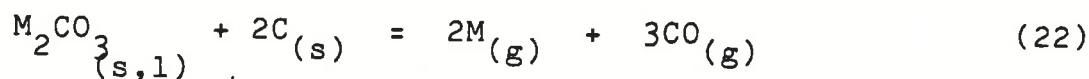
Mckee e Chatterji {68} verificaram que o CO_2 estabiliza os carbonatos, de forma que durante a reação catalisada não existe condições para estabilidade dos óxidos dos metais alcalinos. Assim, o

efeito de catalise é causado pelos carbonatos, mesmo que inicialmente tenha-se adicionado um óxido.

Rao e colaboradores estudaram em detalhe o assunto, tanto para a reação de Boudouard isoladamente {69,70} como na redução de óxidos por carbono {71,72}. Estes autores compararam o poder catalisador dos carbonatos de lítio, sódio e potássio, e concluíram que cresce na ordem mencionada.

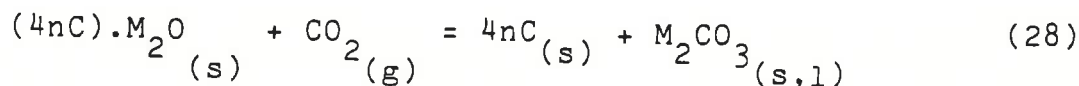
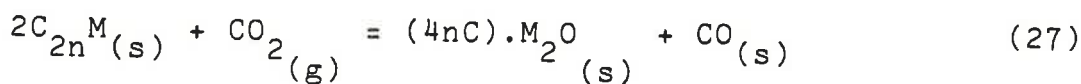
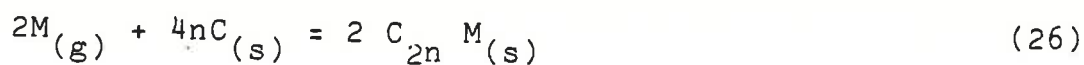
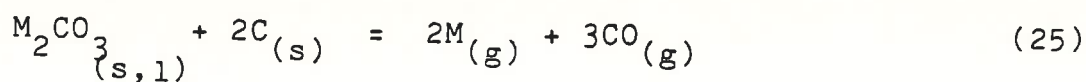
Existem três mecanismos propostos para explicar a catálise da reação de Boudouard por carbonatos de metais alcalinos, conforme mostrado na referência {70}.

1. Ciclo de vapor



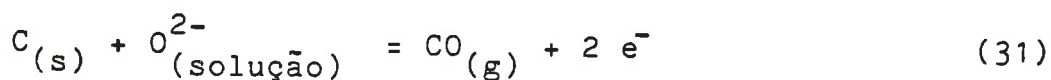
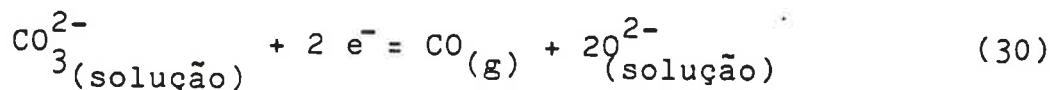
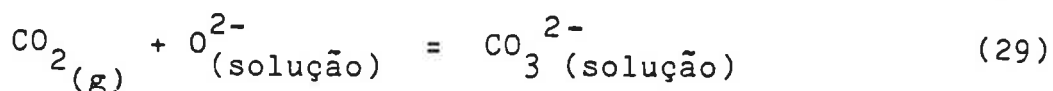
A soma das reações fornece a reação de Boudouard.

2. Intermediários carbono-alcalino



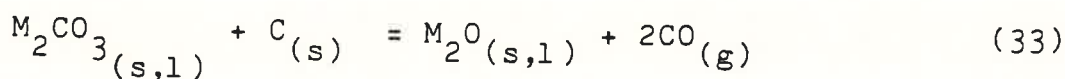
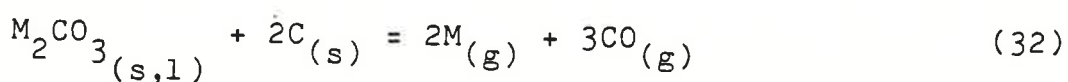
onde $2n = 6, 12$ ou 18 para lítio, 64 para sódio, e $8, 24, 36, 48,$ ou 60 para potássio, rubídio e césio.

3. Mecanismo eletroquímico



O mecanismo de intermediários carbono-alcálico só é possível na ausência de CO_2 que instabiliza o composto intermediário. O mecanismo eletroquímico requer que o carbonato esteja líquido; contudo observa-se catálise mesmo a temperaturas inferiores à de fusão para os carbonatos de sódio e potássio. Apesar de não estar ainda plenamente estabelecido, o mecanismo de ciclo de vapor é provavelmente o maior responsável pela catálise, mas não se exclui que o mecanismo eletroquímico possa ser importante sob certas condições.

Rao e Han [72] mostraram também que no processo de redução carbotérmica que emprega carbonatos alcalinos como catalisadores, após o final da reação de redução podem ocorrer as reações:



com consequente perda de catalisador. Isto explicaria porque em reações de redução deste tipo, é frequente obter-se ao final do processo porcentagens de completção de reação superiores a 100%, porque a perda de peso associada às reações (32) e (33) continua após o término da redução dos óxidos.

Deve-se ainda notar que, como o catalisador diminui a energia de ativação do processo, o seu poder catalisador diminui conforme a temperatura do processo aumenta.

2.4 Reações entre Óxidos de Ferro e Carbono

Como foi demonstrado inicialmente por Baldwin [18], a redução de óxidos de ferro por carbono ocorre principalmente através de intermediários gasosos, de acordo com as reações de (2) a (5), no item 2.1.

Este pesquisador fez experiências nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, observando que a velocidade da reação é muito baixa a 800°C e 900°C, e a 1000°C cresce muito, sendo da ordem de 10 vezes mais rápida que a 900°C. Como esta é aproximadamente a mesma relação para a reação de Boudouard nesta faixa de temperaturas, e como para a redução de Fe_2O_3 por CO a relação de velocidades a 900°C e 1000°C é de 3:4, o autor concluiu que a reação de Boudouard é a etapa controladora da cinética global do processo.

Bicknese e Clark [73], visando simular a redução de wustita em condições semelhantes às de um alto-forno, realizaram experiências de redução de "FeO" sintético e natural (obtido por redução de magnetita) por carvão vegetal ativado, sob um fluxo de CO, bem como redução de "FeO" por misturas CO/CO₂. Verificaram que, abaixo de determinada relação CO/CO₂ (aproximadamente 6), a redução de "FeO" por CO/CO₂ é muito sensível à variação da vazão da mistura gasosa, ao passo que para altas relações CO/CO₂ (acima de 8), a velocidade de reação é quase insensível a variações de vazão.

No caso de misturas wustita-carvão, a velocidade de redução não é afetada por variações no fluxo de CO. Concluíram que, sem a presença de carvão, a etapa controladora é a redução no potencial redutor da fase gasosa, e com a presença de carvão, que garante uma alta relação CO/CO₂, a etapa controladora é a reação química na interface metal/óxido. Concluíram ainda que quando a relação carvão/wustita é alta, a velocidade de redução é independente do tipo de carvão usado.

Ghosh e Tiwari {74} realizaram experiências de redução de hematita por coque, a temperaturas entre 900°C e 1100°C, com teores de coque de 15% a 35% do peso da mistura; a intervalos de tempo pré-fixados, as amostras eram resfriadas e media-se a perda de peso. Verificaram que o aumento da temperatura e do teor de coque aumentam a velocidade de reação. A energia de ativação aparente na faixa de temperaturas estudada foi calculada em 78,2 kJ/mol, para mais de 50% de redução, e com base neste valor concluíram que o processo é controlado pela reação de redução do "FeO" por CO. Verificaram também que em aglomerados parcialmente reduzidos havia a presença de Fe, "FeO", Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

Rao {75} estudou a cinética de redução de hematita (99,5% de Fe_2O_3) por carbono amorfo de alta pureza, determinando a influência da temperatura, da granulometria do carbono, da relação Fe_2O_3 :C e do efeito de adições de Li_2O e FeS. Seus resultados indicaram aumento da velocidade do processo com o aumento da temperatura, com menor tamanho das partículas de carbono e com a diminuição da relação Fe_2O_3 :C. Observou também que a adição de Li_2O acelera o processo, ao passo que a adição de FeS retarda o processo (Li_2O é catalisador da reação de Boudouard e FeS é inibidor desta reação). Desenvolveu um modelo cinético para o processo, baseado nas seguintes hipóteses: 1) a etapa controladora do processo é a reação entre carbono e CO_2 ; 2) o processo é isotérmico; 3) a penetração de atmosfera protetora de argônio só ocorre nas camadas externas da mistura, e a atmosfera no interior da amostras é composta por CO e CO_2 ; 4) a composição da fase gasosa altera-se muito lentamente (condições de estado quase estacionário); 5) as resistências a transporte de massa são desprezíveis; 6) a gaseificação de carbono em atmosferas CO/ CO_2 obedece cinética de primeira ordem.

Em trabalhos posteriores {21,22}, Rao propõe um outro modelo, com hipóteses diferentes, que será analisado mais adiante.

Fruehan { 76 } estudou a redução de Fe_2O_3 e " FeO " por carvão de côco (" coconut charcoal "), carvão fóssil desvolatilizado (" coal char ") e coque, sob atmosfera inerte, na faixa de temperatura 900-1200°C, utilizando a técnica de termogravimetria, com amostra de mistura óxido-carbono pesando aproximadamente 1 g.

As principais observações deste autor foram:

- 1) o Fe_2O_3 é rapidamente reduzido a " FeO ", e a posterior redução a Fe metálico tem comportamento semelhante a quando o material de partida é " FeO ";
- 2) a velocidade de redução é a mesma para misturas não compactadas e compactadas (briquetes);
- 3) a velocidade inicial de redução do " FeO " é a mesma quando a atmosfera ambiente é de hélio ou argônio, mas nos estágios finais a velocidade é maior em argônio que em hélio;
- 4) a velocidade de reação aumenta conforme o tamanho da partícula de carbono diminui e conforme aumenta o teor de carbono inicial;
- 5) a velocidade de reação diminui conforme aumenta a pressão total acima de 1 atm, quando se usa carvão de côco; neste caso, a velocidade também diminui conforme a pressão diminui abaixo de 1 atm;

No caso de se usar carvão fóssil, a velocidade de reação diminui conforme a pressão diminui de 4 até 0,2 atm.

Na discussão dos resultados obtidos, Fruehan apontou que o fato da velocidade de redução depender do tipo, tamanho e quantidade do carbono usado sustenta a hipótese que a velocidade global é controlada pela velocidade de oxidação do carbono. Mediu também o aumento de pressão no interior da amostra, devido á formação de CO e CO_2 , e verificou que era desprezível.

Medidas da relação CO/CO_2 da fase gasosa indicaram que, despre

zando a difusão do gás inerte para o interior da amostra, nos estágios iniciais de reação o gás é composto basicamente de CO_2 , e em estágios mais avançados, a relação CO/CO_2 está próxima da de equilíbrio entre a fase gasosa e " FeO " e Fe , apenas nos estágios finais sendo um pouco menor. Estes resultados reforçam a hipótese que a relação CO_2/CO é determinada pelo equilíbrio da reação de redução dos óxidos, e que portanto a reação de Boudouard é a etapa controladora.

Também no caso de redução de óxidos de zinco {77}, estanho {78} e chumbo {79} por carbono sólido, foi determinado experimentalmente que a reação de Boudouard é a etapa controladora.

Seaton et al {80} fizeram experiências com pelotas de hematita e magnetita contendo carvão betuminoso com 5,78% de voláteis e 8,68% de cinzas, sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperaturas de 800 a 1200°C, determinando a perda de peso em intervalos de tempo pré-determinados. As pelotas foram produzidas por processo de aglomeração hidrotérmico, em auto-clave com pressão de vapor de 13,608 atm a 198°C por 2 horas. Usaram teores de CaO de 2 e 7%.

Verificaram que o aumento da temperatura, bem como o aumento do teor de CaO , aumentaram a velocidade de reação. Verificaram ainda que existe um gradiente de temperatura entre o centro e a superfície das pelotas, que tende a diminuir com o tempo de reação, atingindo valores apreciáveis no início, como pode ser visto na Fig. 2. Obtiveram para a energia de ativação aparente do processo os valores de 159 kJ/mol para pelotas de magnetita e de 238,6 a 125,6 kJ/mol para pelotas de hematita. Observaram que apenas com estes valores seria possível concluir que o processo é quimicamente controlado, que os baixos valores de energia de ativação, quando comparados com os trabalhos de Rao {75} (301,3 kJ/mol), Fruehan {76} (293 a 334,9 kJ/mol) e Srinivasan et al {81} (414,4 kJ/mol)

é devido ao efeito catalítico do ferro e de compostos alcalinos, e que parece haver uma mudança no mecanismo de redução da hematita conforme a temperatura aumenta.

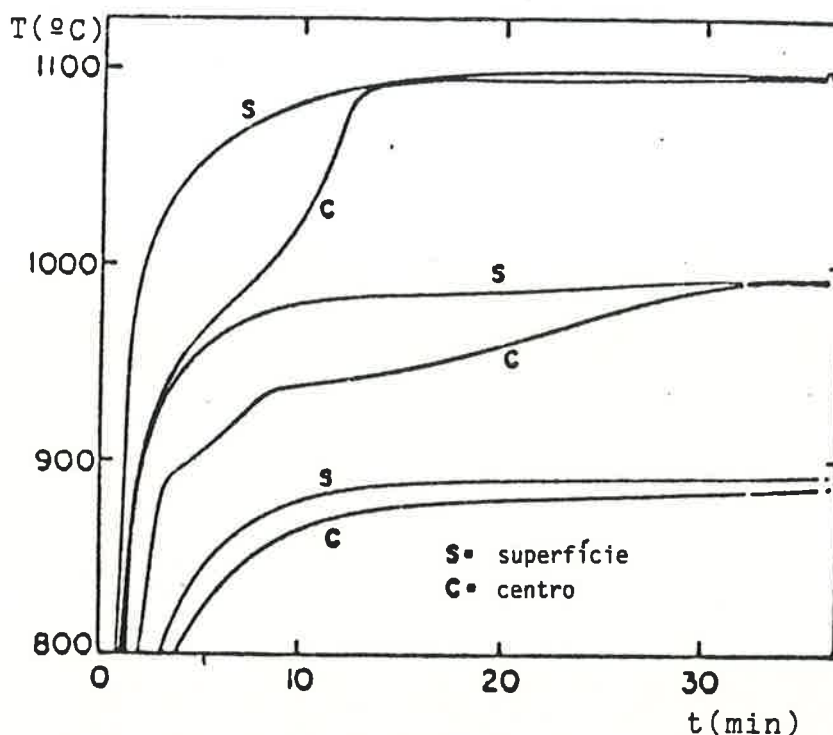


Fig.2 - Medidas de temperatura na superfície e no centro de pelotas auto-redutoras de hematita. Referência {56}.

Baseados nas evidências experimentais de que o processo não é isotérmico, que a velocidade tem grande aumento com o aumento da temperatura, e levando em conta que o processo é fortemente endotérmico, os autores citados {80} levantam a hipótese de o processo ser controlado por transporte de calor. As conclusões finais destes pesquisadores podem ser resumidas como:

- 1) A redução de pelotas de hematita e magnetita com carbono sólido é um processo não-isotérmico.
- 2) O estágio inicial do processo tem alta velocidade, a qualquer temperatura, durante o qual grande parte da reação ocorre. No segundo estágio, a velocidade de reação diminui com o tempo, e a conversão da wustita a ferro é lenta.

3) O processo ocorre através de intermediários gasosos; a reação de redução dos óxidos de ferro é controlada pela velocidade de geração de monóxido de carbono pela reação de gaseificação do carvão, mas isto não quer necessariamente dizer que o processo global seja quimicamente controlado, sendo que a etapa mais lenta pode ser o suprimento de energia necessário para o sistema manter uma velocidade significativa da reação de Boudouard.

Abraham e Ghosh {82} investigaram a reação entre aglomerados porosos e densos de Fe_2O_3 e grafita em pó, através de dois tipos de experiências: com mistura íntima entre os reagentes, e com os reagentes separados por distâncias de até 0,016m. A reação foi acompanhada através da análise do gás gerado. Verificaram que quando a mistura é íntima, a reação tem duas etapas, sendo a segunda com velocidade maior, e para reagentes separados isto não ocorre. Atribuíram então o fenômeno de aumento na segunda etapa à catálise da reação de Boudouard pelo Fe metálico formado.

Para reagentes separados, a velocidade de reação foi influenciada por transporte de massa, mas a alta energia de ativação obtida (134 kJ/mol), e a relação CO/CO_2 do gás de saída próxima à prevista para o equilíbrio com os óxidos de ferro, indicaram ainda controle pela reação de Boudouard.

Bryk e Lu {83,84} também estudaram o sistema óxido de ferro-carbono efetuando reduções em cadinhos de 0,030 a 0,045m de diâmetro {83}, caso no qual verificaram a importância das taxas de transferência de calor para o sistema. e posteriormente {84} desenvolveram um processo contínuo no qual a mistura carvão-minério é conduzida por sistema helicoidal através de um tubo aquecido por forno elétrico, e o produto (ferro-esponja) é descarregado na extremidade dentro de uma câmara para evitar reoxidação.

Ajersch {85} estudou as características físicas e químicas que

afetam a cinética de redução de aglomerados de óxidos de ferro e carbono sólido. Empregou hematita sintética e pó de hematita de grau analítico e, como redutor, grafita de eletrodo. Os reagentes foram misturados e compactados hidraulicamente na forma de aglomerados cilíndricos de 0,01m de diâmetro por 0,01m de altura, sem agentes ligantes. A reação foi acompanhada por termogravimetria sob atmosfera inerte ou de CO_2 , à pressão total de 1 atm; a conversão foi calculada com base nos resultados experimentais e com a hipótese que o gás produzido fosse apenas CO, pois o autor argumentou que a relação CO/CO_2 de equilíbrio na presença de carbono está entre 10^7 e 10^8 nas temperaturas estudadas.

Os principais resultados obtidos, com as justificativas daquele pesquisador, são dados abaixo:

- 1) para menor granulometria da hematita a reação é mais rápida; segundo o autor, isto porque há diminuição da porosidade do aglomerado e maior contato entre as partículas;
- 2) o aumento da pressão de compactação do aglomerado acelera a reação: isto diminui a porosidade e aumenta o contato sólido-sólido; o efeito do aumento de velocidade só aparece após 20% de reação, o que evidenciaria a importância da catálise da reação pelo ferro formado;
- 3) o aumento da quantidade de redutor aumenta a velocidade;
- 4) a temperatura tem forte influência sobre a velocidade; para a etapa Fe_2O_3 "FeO", foi obtida energia de ativação de 182,0kJ/mol, e para a etapa "FeO"-Fe, de 647,1kJ/mol;
- 5) o autor verificou que a diminuição do fluxo de gás inerte aumentou a velocidade de reação, e atribuiu este fato ao oxigênio presente no argônio (3ppm); para fluxos menores tem-se menos oxigênio, e há menor reoxidação do "FeO" a Fe_3O_4 ;
- 6) a adição de CaO (1 a 4%), Na_2CO_3 e K_2CO_3 (0,1 a 0,5%) aumentam a velocidade de reação, ao passo que adições de SiO_2 retardam a

reação.

A Tabela 1 apresenta as energias de ativação aparente determinadas por diversos pesquisadores, bem como o mecanismo controlador da reação global proposto por cada um deles. Observa-se a grande discrepância nos valores obtidos da energia de ativação aparente (desde 78,2 até 647,1 kJ/mol), e as dúvidas ainda existentes quanto ao mecanismo controlador da reação global.

Autor	Energia de Ativação (kJ/mol)	Observações	Mecanismo Controlador
Baldwin 18			reação de Boudouard
Chosh e Tiwari 74	78,2		reação de FeO por CO
Rao 75	301,3		reação de Boudouard
Fruehan 76	293 a 335	tanto para Fe_2O_3 FeO como para Fe_2O_3 Fe	reação de Boudouard
Seaton et al 80	125,6 238,6	temperatura acima de 1000°C temperatura abaixo de 1000°C	reação de Boudouard e/ou transporte de calor
Srinivasn et al 81	414,4		reação de Boudouard no início e redução de FeO por CO no fim da reação
Abraham et al 82	230 140 305 296	etapa FeO-Fe, sem comp. pactação. etapa FeO-Fe, com comp. pactação etapa Fe_2O_3 -Fe, sem comp. etapa Fe_2O_3 -Fe, com comp.	reação de Boudouard
Ajersch 85	182,0 647,1	Etapa Fe_2O_3 -FeO Etapa FeO-Fe	reação química, difusão
Rao 21,22			reação de Boudouard e fluxo de gás para fora da pelota
Turkdogan 23			reação de Boudouard e fluxo de gás entre exterior e interior da pelota.

Tabela 1 - Energia de ativação aparente e mecanismo controlador da reação de redução de óxidos de ferro por carbono segundo vários pesquisadores.

2.5 Modelos Matemáticos para a Redução de Óxidos de Ferro por Carbono Sólido.

O modelo teórico de Sohn e Szekely {20,86,87} aplica-se a reações entre dois sólidos ocorrendo através de intermediários gasosos, quando o controle cinético é por reações química. Consideraram que as velocidades das duas reações gás-sólido parciais são determinadas pelas concentrações dos gases reagentes no interior da mistura, pela pressão total e pela temperatura, desprezando a penetração do gás externo no interior da mistura. A Fig.3 apresenta o esquema de uma pelota auto-redutora, como proposto por estes autores.

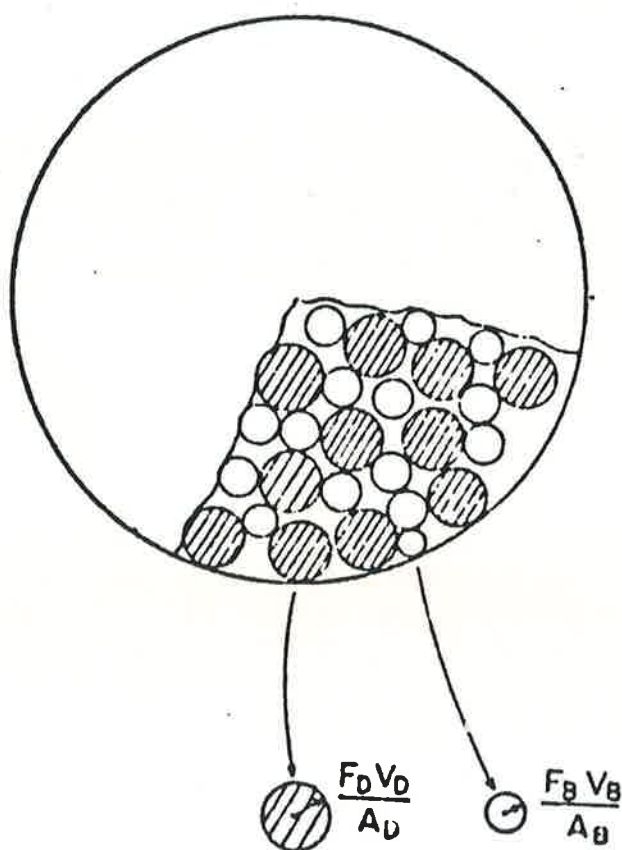


Fig.3 - Representação esquemática de pelota auto-redutora. F é um fator de forma, V é o volume da partícula e A o seu diâmetro. Referência 20.

Rao e Chuang {21,22} elaboraram modelo específico para a redução de hematita por carbono, e consideraram que a velocidade global é determinada pela velocidade da reação de Boudouard, que por sua vez é determinada pelas concentrações de CO e CO₂, pressão total e temperatura. Estes autores desprezaram a penetração do gás externo, e determinaram as concentrações de CO e CO₂ levando em conta a resistência ao transporte dos gases gerados para fora da mistura.

Tien e Turkdogan {23} também fizeram a hipótese inicial de que a gaseificação do carbono por CO/CO₂ é a etapa controladora, mas para o cálculo das pressões parciais de CO e CO₂ no interior da mistura levaram em conta a contra-difusão do gás inerte para o interior da mistura, onde teria-se atmosferas CO-CO₂-gás inerte.

O quadro apresentado na Tabela 2 resume as principais hipóteses de cada modelo.

Nota-se que em comum aos três modelos constam hipóteses de que o sistema é isotérmico e que não há variações estruturais durante o processo. Além disso, os três modelos exigem o conhecimento prévio das expressões cinéticas das reações parciais (das duas reações no modelo geral de Sohn e Szekely e da reação de Boudouard nos outros dois).

O Apêndice 2 apresenta, de forma resumida, o desenvolvimento dos três modelos citados. As figuras 4, 5 e 6 apresentam alguns resultados previstos por estes modelos.

No modelo de Sohn e Szekely, o sistema é caracterizado por dois parâmetros, γ e β , que incluem as constantes de velocidades das reações parciais e a quantidade relativa dos reagentes sólidos. A Fig.4 mostra as velocidades de conversão dos sólidos e a concentração dos gases reagentes em função da reatividade relativa dos sólidos.

Sohn e Szekely {20, 86, 87}	Rao e Chuang {21, 22 }	Tien e Turkdogan {23 }
<ul style="list-style-type: none"> - controle por cinética química das duas reações principais. - Concentração das espécies gasosas uniforme através da mistura sólida. - Estado pseudo-estacionário. - Não há concentração do gás ambiente no interior da pelota. - Temperatura constante durante o processo. - Não ocorrem mudanças estruturais durante o processo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Controle por reação de Boudouard. - Concentração das espécies gasosas depende de posição - Estado pseudo-estacionário - Não há penetração do gás ambiente no interior da pelota. - O fluxo de CO e CO₂ para fora da mistura sólida dá-se no regime de Kundsens, desprezando fluxo viscoso. - Temperatura constante durante o processo. - Não ocorrem mudanças estruturais durante o processo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Controle por reação de Boudouard. - Concentração das espécies gasosas depende de posição - Estado pseudo-estacionário - Gás ambiente pode penetrar na mistura sólida. - O fluxo de CO e CO₂ para fora dá-se por difusão molecular e fluxo viscoso, desprezando efeito de Kundsens, e levando em conta a contra-difusão do gás ambiente. - Temperatura constante. - Não ocorrem transformações estruturais.

Tabela 2 - Principais hipóteses feitas para desenvolvimento de modelo matemático para redução de óxidos de ferro por carbono.

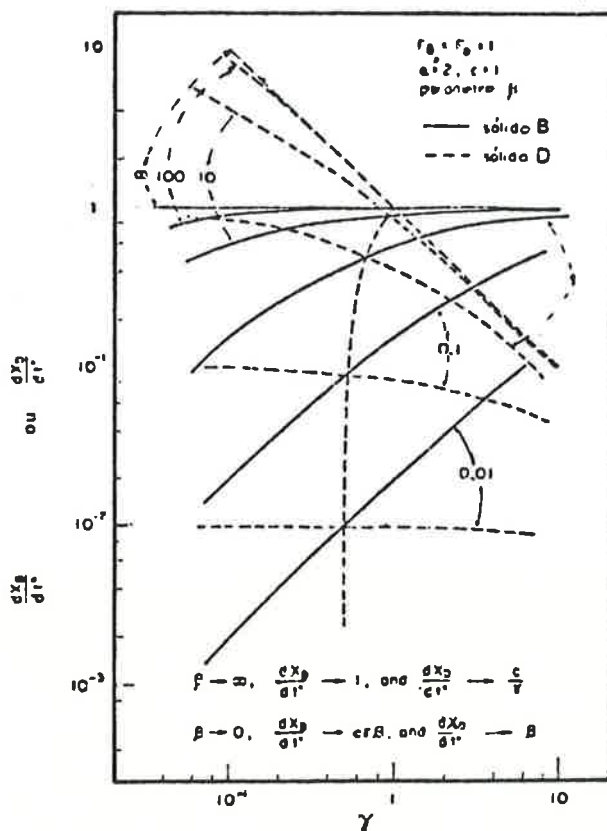


Fig.4 - Velocidade de reação e concentração em função de γ para $F_B = F_D = 1$. Referência {20} .

dos (expressa pelo parâmetro β). Os aumentos de β e γ representam aumentos na reatividade e na quantidade do sólido D, respectivamente, e F é um fator de forma (ver Apêndice 2).

Nota-se que o modelo prevê que o aumento da concentração de um reagente sólido implica no aumento da concentração do gás por ele produzido, e conseqüentemente no aumento da velocidade de conversão do outro sólido.

Os autores determinaram que quando o produto $\gamma\beta$ é menor do que 10^{-2} ou maior que 10^2 , a reação global é controlada por uma das reações parciais, e para valores intermediários de $\gamma\beta$, as duas reações controlam o processo global.

A Fig.5 apresenta resultados obtidos com o modelo de Rao e Chuang {22} generalizado. Nestas figuras, o parâmetro θ^2 represen

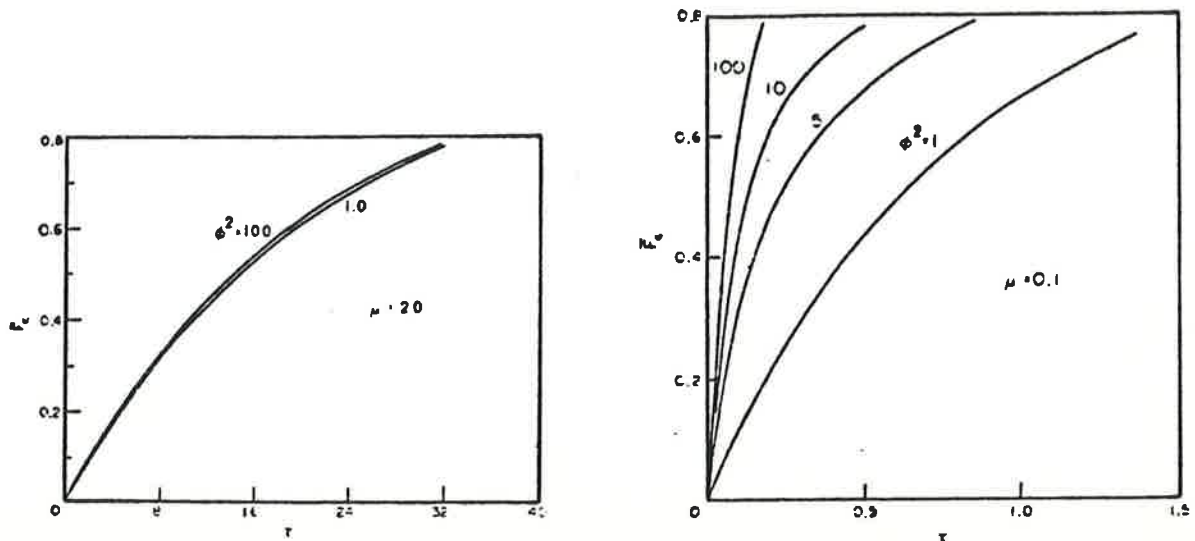


Fig.5 - Resultados obtidos pelo modelo de Rao e Chuang (Referência [22]), na forma de fração de reação do carbono (\bar{F}_c) em função do tempo adimensional (τ), tendo μ e ϕ como parâmetros.

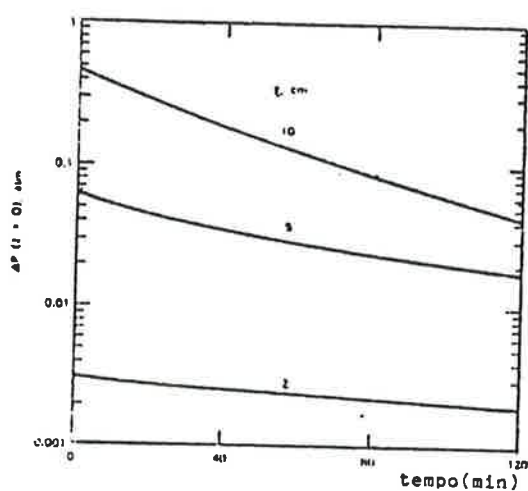
ta uma medida das velocidades relativas dos processos químicos e físicos que ocorrem no processo, de modo que:

$$\phi^2 \propto \frac{\text{reatividade do carbono}}{\text{difusão por poros}} ; \quad (34)$$

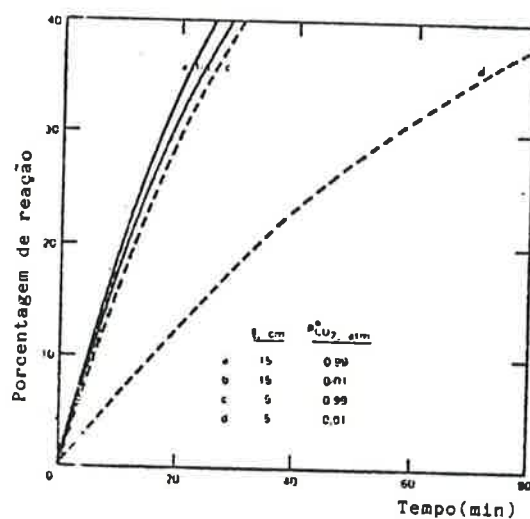
o parâmetro μ é proporcional à pressão de CO_2 no ambiente externo à amostra; τ é o tempo adimensional e \bar{F}_c a fração de carbono reduzido.

A análise dos resultados expressos na Fig.5 indica que:

- 1) Para pressão externa de CO_2 baixa (μ baixo), quanto maior a reatividade do carvão (ϕ^2), maior a velocidade de reação;
- 2) Para pressão externa de CO_2 alta (μ alto), o aumento da reatividade do carvão (ϕ^2) pouco altera a velocidade de reação;
- 3) Para sistemas onde predomina o controle por reação química (ϕ^2 baixo), o aumento da pressão externa de CO_2 (μ) aumenta a velocidade de reação; se há predomínio do controle por difusão (ϕ^2 alto), o aumento da pressão externa de CO_2 (μ) pouco afeta a velocidade de reação.



A - Efeito da profundidade do leito (l) no aumento de pressão durante a redução de misturas óxido-carvão a 900°C , com permeabilidade 10^{-3} cm^2 , difusividade efetiva $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $P_{\text{CO}}^0 = 0,01 \text{ atm}$



B - Efeito da profundidade (l) e pressão externa de CO_2 ($P_{\text{CO}_2}^0$) na velocidade de reação, a 900°C .

Fig.6 - Resultados obtidos pelo modelo de Tien e Turkdogan (Referência 23).

A Fig. 6 apresenta exemplos numéricos de aplicação do modelo de Tien e Turkdogan [23] para a redução de um óxido por carbono, tendo CO_2 como produto de reação.

Entre as previsões que o modelo faz, estão:

1) há um aumento da pressão interna dos gases na mistura, que é maior a maiores distâncias da superfície livre; a diminuição da difusividade efetiva da mistura gasosa e da permeabilidade do leito também aumentam a pressão interna. Por exemplo, variando-se apenas a profundidade de 0,02 a 0,10m o aumento de pressão foi de 0,003 a

0,50 atm, no início da reação, caindo após 80 minutos a aproximadamente 0,0011 e 0,09 atm, respectivamente; estes valores contrastam fortemente com os previstos por Rao 21, que calculou em mais de 20 atm a pressão a 0,02m da extremidade aberta do cadinho que contém a mistura;

2) a velocidade de reação aumenta a distâncias maiores da superfície livre da mistura;

3) a velocidade de reação aumenta com o aumento da pressão parcial de CO_2 na superfície livre da mistura; este aumento é mais sensível a menores distâncias da superfície, e a temperaturas menores;

4) há um aumento na velocidade de reação com a diminuição da difusividade efetiva da mistura gasosa, pois há uma menor penetração do gás ambiente nos poros da camada de mistura reagente;

5) a composição do gás ambiente tem efeito maior a temperaturas menores ou com carvões menos reativos, porque a penetração do gás ambiente é maior nestes casos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Minério de ferro

O minério de ferro hematítico empregado nas experiências foi moído em moinho de bolas e peneirado; a fração do material que passou na peneira de $4,4 \times 10^{-5}$ m de abertura teve a sua composição química determinada. Uma parte deste material foi calcinado a 1000°C por 2 horas, e a composição química corrigida para perda ao fogo nula foi calculada com base na análise química original. A Tabela 3 apresenta os resultados destas determinações. O teor de Fe_2O_3 constante nesta tabela corresponde ao calculado supondo que todo o ferro do minério estivesse na forma de Fe_2O_3 .

ELEMENTO	HEMATITA (%)	HEMATITA CALCINADA (%)
Fe	66,48	67,76
P	0,058	0,059
Al_2O_3	1,57	1,60
SiO_2	1,32	1,34
MnO	0,064	0,065
S	0,015	0,016
Perda ao fogo	1,89	-
Fe_2O_3 (calculado)	94,97	96,80

Tabela 3 - Composição química da hematita (análise por via úmida) e da hematita calcinada (calculada para perda ao fogo nula).

Este material teve a sua superfície específica determinada pelo método BET, resultando o valor de $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

A densidade real do material foi determinada em picnômetro, usando-se o procedimento descrito por Nascimento {88}, obtendo-se o valor de $4,45 \text{ g/cm}^3$, que corresponde aproximadamente a 85% do valor relatado por Sansonov {89} para o Fe_2O_3 , de $5,24 \text{ g/cm}^3$.

Foi feita a determinação da distribuição granulométrica "sub-sieve" através de analisador Coulter Counter T A II, e a distribuição granulométrica acumulada é dada na Fig.7.

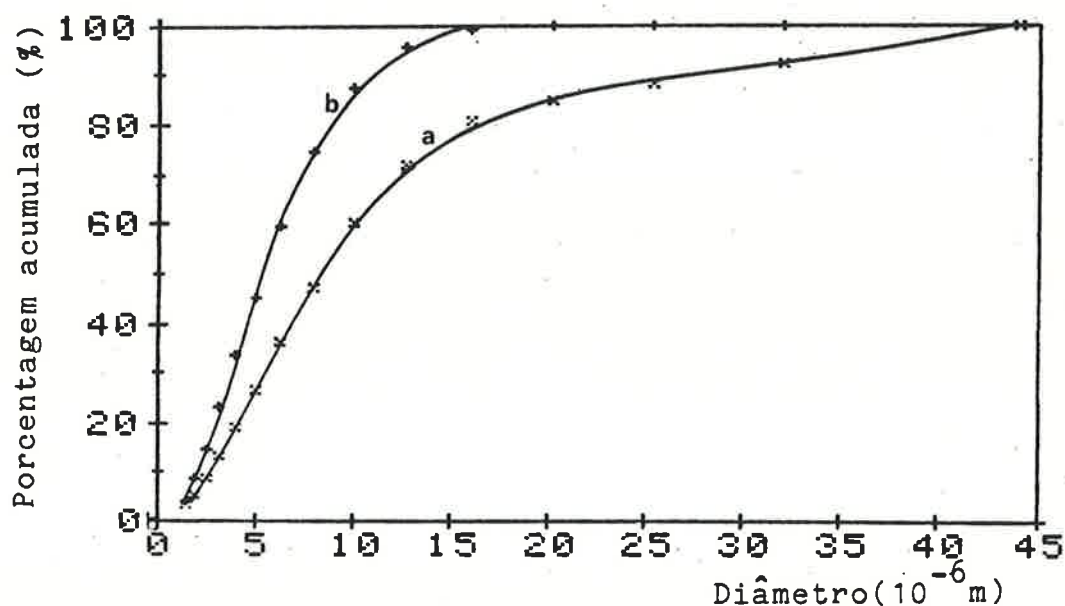


Fig.7 - Distribuição granulométrica do minério de ferro(a) e do carvão vegetal(b).

O diâmetro médio de partícula foi calculado de duas maneiras, a através das expressões:

$$d_A = \frac{\Sigma (d_{mi} \times \Delta R_i)}{100} \quad (35)$$

$$e d_{sv} = \frac{\Sigma \Delta Ri}{\Sigma \left(\frac{\Delta Ri}{d_{mi}} \right)} \quad (36)$$

onde:

ΔRi é a porcentagem em peso de partículas em cada intervalo.

d_{mi} é o diâmetro médio de cada intervalo, tomado como a média aritmética dos limites de cada intervalo de tamanhos de partícula.

d_A é o diâmetro médio aritmético de partícula

d_{sv} é o diâmetro médio que mantém a mesma relação superfície/volume que a somatória das partículas do pó, como proposto por Allen (90).

Obtiveram-se os resultados de $11,58 \times 10^{-6}$ para d_A e $5,95 \times 10^{-6}$ m para d_{sv} .

3.1.2 Carvão vegetal

O carvão vegetal empregado, proveniente de eucalipto, é o normalmente utilizado em fornos elétricos de redução de arco submerso. Este material foi desvolatilizado em retorta a 900°C, por 2 horas, e posteriormente foi moído e peneirado em peneira de $4,4 \times 10^{-5}$ m de abertura. A fração passante foi analisada e detectou-se ainda a presença de aproximadamente 4% de matéria volátil. O material foi novamente desvolatilizado sob fluxo de argônio a 1000°C por 1 hora. A Tabela 4 fornece a análise imediata do material nas 3 fases.

A Tabela 5 fornece a composição química das cinzas do carvão vegetal.

O material moído e desvolatilizado teve a sua superfície específica determinada pelo método BET, obtendo-se o valor de $75 \text{ m}^2/\text{g}$; foi

Condição	Carbono Fixo	Matéria Volátil	Cinzas	Umidade	Enxofre
Como recebido	79,83	14,39	4,63	1,15	-
Pré-desvolatiza <u>do</u>	88,19	4,68	7,13	-	0,065
Desvolatizado	92,45	-	7,47	-	0,068

Tabela 4 - Análise imediata do carvão vegetal como recebido, pré-desvolatizado e desvolatizado.

Substância	%	Substância	%
MgO	5,24	K ₂ O	6,24
Al ₂ O ₃	5,78	Na ₂ O	2,55
SiO ₂	21,04	Cr ₂ O ₃	1,5
P ₂ O ₅	1,99	S	0,93
CaO	15,06	Cr	0,03
TiO ₂	0,26	Ni	0,64
MnO	3,90	Zn	0,03
Fe ₂ O ₃	29,99		

Tabela 5 - Composição química das cinzas do carvão vegetal.

também determinada a distribuição granulométrica "sub sieve", de modo análogo ao descrito para a hematita no item anterior, e o resultado é mostrado também na Fig.7.

Os valores dos diâmetros médios definidos no item anterior, e calculados com base na distribuição granulométrica obtida, forneceram para o carvão vegetal os valores de $6,07 \times 10^{-6}$ m para d_A e $4,25 \times 10^{-6}$ para d_{sv} .

3.1.3 Coque metalúrgico e carvão fóssil nacional

O coque metalúrgico empregado nas experiências é o normalmente utilizado em altos-fornos a coque. O carvão fóssil nacional é o empregado em misturas para coqueificação. A Tabela 6 fornece as análises imediatas destes materiais.

A Tabela 7 fornece a composição das cinzas do carvão fóssil nacional.

Material	Carbono Fixo	Material Volátil	Cinzas	Enxofre
Coque	87,64	1,34	11,02	-
Carvão fóssil	49,44	31,61	17,41	1,54

Tabela 6 - Análises imediatas (base seca) do coque metalúrgico e do carvão fóssil nacional.

Substância	%	Substância	%
MgO	0,90	MnO	0,05
Al ₂ O ₃	28,64	Fe ₂ O ₃	8,39
SiO ₂	54,80	K ₂ O	2,72
CaO	2,01	Na ₂ O	0,29
TiO ₂	1,77		

Tabela 7 - Composição química das cinzas do carvão fóssil nacional.

3.1.4 Outros materiais

O carbonato de sódio, na forma de barrilha leve com 98% mínimo de Na₂CO₃, foi utilizada na fração passante em peneira de 7,4 x 10⁻⁵ m de abertura.

Bentonita com granulometria inferior a 7,4 x 10⁻⁵ m.

Cimento Portland com granulometria inferior a 4,4 x 10⁻⁵ m.

Cal com granulometria inferior a 7,4 x 10⁻⁵ m.

A Tabela 8 fornece as análises químicas da bentonita, cal e cimento Portland.

Material	Perda ao Fogo	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S
Bentonita	19,47	1,88	15,59	43,51	9,42	6,14	1,81	0,19	0,06
Cimento Portland	13,84	5,24	5,43	18,79	52,19	-	0,03	70,72	1,16
Cal	33,19	0,16	0,28	7,10	58,70	0,55	0,069	0,048	0,014

Tabela 8 - Análises química de bentonita, cimento Portland e cal.

3.2 Métodos

3.2.1 Fabricação das pelotas

Inicialmente os materiais a serem empregados na fabricação das pelotas eram secados em estufa a aproximadamente 120°C por no mínimo 2 horas.

Preparou-se uma mistura base de hematita e carvão vegetal desvolatizado, na proporção molar 1:3 de Fe_2O_3 contido e carbono fixo. Os materiais secos foram pesados em balança de 10^{-6} kg de pressão, e a mistura totalizando 3kg foi homogeneizada em cilindro rotativo de porcelana por 6 horas. Misturas com composições diferentes foram preparadas pesando-se a adição em balança de 10^{-7} kg de precição, bem como a necessária quantidade de mistura base para se atingir as proporções desejadas, e a homogeneização era feita manualmente em bequer de 250 ml, com auxílio de bagueta de vidro. Misturas que não continham carvão vegetal (com coque ou carvão fóssil) foram preparadas de maneira análoga, sem o uso da mistura base de hematita e carvão vegetal.

Determinou-se a umidade ótima de pelotização para algumas misturas, conforme procedimento relatado na referência { 88 } , obtendo-se valores entre 17 e 23% de umidade, no caso de misturas com carvão vegetal, e de 11 a 15% no caso de misturas com coque.

As pelotas foram preparadas manualmente, após a adição de água (destilada e deionizada) e homogeneização da mistura.

As pelotas cruas eram secadas ao ar por 24 horas, a seguir secadas em estufa por 6 horas a 120°C, e armazenadas em dessecador.

As pelotas que tinham cimento como aglomerante, antes da secagem em estufa eram curadas ao ar por 20 dias.

Após secagem, as pelotas tinham a sua forma padronizada através do uso de um gabarito (disco de aço inoxidável com orifício circular de 16,22mm de diâmetro), no qual a pelota era desbastada até atravessar o orifício, obtendo-se assim pelotas esféricas de aproximadamente 16mm de diâmetro. A composição da mistura para os diversos tipos de pelotas ensaiadas é dada na Tabela 9.

A densidade aparente média das pelotas foi determinada pela divisão do peso da pelota seca pelo seu volume, calculado através da medida do diâmetro com paquímetro. Os valores obtidos para alguns tipos de pelotas são fornecidos na Tabela 10.

3.2.2 Ensaio termogravimétrico

3.2.2.1 Equipamento

Para as experiências de termogravimetria, foi montado um equipamento cujo esquema é dado na Fig.8, e a Fig.9 apresenta uma vista geral do mesmo.

Este equipamento consiste basicamente de:

1) Sistema térmico:

Composto de um forno elétrico de resistência, montado em um suporte de colunas de concreto e preso a um sistema de trilhos, contra-pesos e cabos de aço, de forma que possa ser deslocado verticalmente. O forno, marca Lindberg, tem temperatura máxima de 1200°C, tensão de 220V, potência de 5kW; as resistências são de níquel-cromo. Levantamento do perfil térmico do forno mostrou que à meia altura existe zona de temperatura uniforme de aproximadamente 0,03m de extensão.

Atravessando o forno na vertical existe um tupo de aço inoxidável, de 0,0254m de diâmetro interno; a extremidade inferior do

TIPO	HEMATITA CALCINADA	HEMATITA NATURAL	CARVÃO VEGE- TAL DESVOLVA- TIZADO	CARVÃO VEGE- TAL SEM DES- VOLATIZAR	COQUE	CARVÃO FÓSSIL	CARVÃO FOSSIL DES- VOLATIZADO	Na ₂ CO ₃	CIMENTO	BENTONITA	CAL
DV1	86,4	-	13,6								
DV2	80,9	-	19,1								
DV3	76,1	-	23,9								
DV4	71,8	-	28,2								
DV2-B1	80,9		19,1					1			
DV2-B5	80,9		19,1					5			
DV2-CAL	80,9		19,1								1,5
DV2-CIM	80,9		19,1						10		
DV2-BEN	80,9		19,1							1,5	
DVH	-	81,2	18,8								
COQ1											
COQ2	80,0				20						
COQ3											
COQ4											
COQ2-B5					20						
COQ2-CIM	80,0				20			5	10		
CMV	78,6			21,4							
CMV-CIM	78,6			21,4					10		
CMIN	69,4					30,6					
CMIN-D	76,6						23,4				
CMIN-CIM	59,4					30,6			10		
CMIN-D-CIM	76,6						23,4		10		

Tabela 9 - Composição da mistura para os diversos tipos de pelotas ensaiadas.

Tipo de Pelota	Densidade Aparente Média (g/cm ³)	Desvio Padrão
DV2	2,066	0,030
DV2BEN	1,891	0,046
DV2CIM	1,962	0,038
DV2CAL	1,903	0,042
CMIN	1,753	0,013
COQ2	2,223	0,026

Tabela 10 - Densidade aparente média de alguns tipos de pelotas.

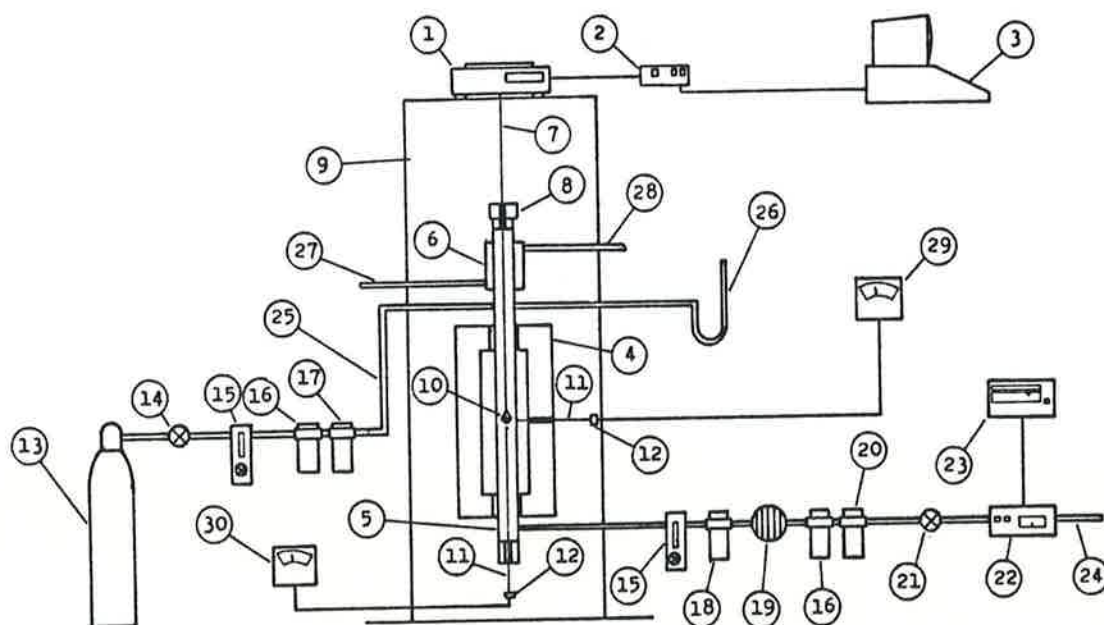


Fig.8 - Esquema do aparato experimental: 1-balança eletrônica digital(CG); 2 -interface; 3 -microcomputador (CCE); 4 -forno elétrico de resistência (Lindberg); 5 -tubo de aço inoxidável; 6 -camisa d'água; 7 -fio de níquel-cromo; 8 -estreitamento do tubo("buffer"); 9 -suporte do forno; 10 -porta-amostra de platina; 11 -termopares de cromel-alumel; 12-juntas-frias; 13 -cilindro de argônio; 14 -válvula de pressão; 15 -rotômetros; 16 -filtro de sílica-gel; 17 -filtro de pirogalol; 18 -filtro de papel; 19 -resfriador de gás; 20 -filtro de óleo; 21 -válvula agulha; 22 -analisador infra-vermelho de CO_2 (Infralyt 1100); 23 -registorador; 24 -saída de gás; 25 -entrada de argônio; 26 -tubo em U; 27-entrada de água; 28 -saída de água; 29 -controlador proporcionador(Lindberg); 30 -registorador de milivoltagem (ECB).

tubo é fechada com conjunto rolha de borracha-rolha isolante, através do qual passa um termopar de cromel-alumel com revestimento de inonel. Na parte superior do tubo existe uma camisa d'água, e a extremidade superior é fechada com rolha de borracha e tampa metálica que permite a passagem do fio que liga o porta amostra à balança.

Na região superior do tubo, fora do forno e abaixo da camisa d'água existe um orifício para tomada de pressão manométrica no interior do tubo de aço, que é feita através de tubo U com água e régua graduada. O forno é controlado por um controlador-proporcionador, marca Lindberg; a ponta do termopar (platina 2) conectado ao controlador é colocada externamente ao tubo de aço, na altura da zona de temperatura uniforme. Um outro termopar, tipo K (cromel-alumel), é conectado a um milivoltímetro e posicionado de forma que a sua ponta seja colocada na parte interna do forno, dentro da zona de temperatura uniforme. Os dois termopares são conectados a cabos de extensão que levam a uma junta fria (caixa de isopor com misturas gelo-água), da qual, através de fios de cobre, são conectados ao controlador e ao milivoltímetro. Com a junta fria, garante-se que a temperatura de referência seja a mesma para os dois termopares, e igual a 0°C.

2) Sistema de pesagem

O acompanhamento do peso da amostra durante a reação foi feito através de uma balança eletrônica, marca CG, de 10^{-6} kg de precisão para carga máxima de 0,028kg. A balança situa-se acima do forno em laje de concreto apoiada em borracha sobre quatro pilares, também de concreto. Desta forma, foi possível eliminar interferências de vibrações. A balança permite que sejam efetuadas pesagens pela sua parte inferior, através de dispositivo apropriado. Neste dispositivo foi acoplado gancho metálico revestido com isolação elétrica, e neste gancho era preso o fio (de níquel-cromo) que sustentava o porta-amostra (cesta de platina). A isolação elétrica no gancho tinha a função de evitar passagem de corrente entre a balança e o

tubo de aço inoxidável, quando eventualmente o porta-amostra encostasse no tubo; quando isto ocorria, detectavam-se oscilações nos pesos registrados pela balança. A posição da amostra era controlada pelo movimento vertical do forno. A leitura do peso a cada instante (usou-se cronômetro para medir o tempo) era feita diretamente no visor da balança, ou em microcomputador de 8 bits acoplado à balança através de interface especial marca CG, desenvolvida especificamente para esta aplicação.

3) Sistema de gases

A maior parte das experiências foi efetuada sob um fluxo de argônio através do tubo de reação. O argônio usado é do tipo S, e é purificado através de passagem em filtro de sílica-gel para remoção de umidade, e em pirogalol para remoção de oxigênio.

O controle da atmosfera do tubo é feito da seguinte maneira: o argônio proveniente do cilindro entra na parte superior do tubo, a baixo da camisa d'água, a uma vazão de $0,12 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (2 l/min). Na parte inferior do tubo de reação, abaixo do forno, existe uma saída que é conectada através de mangueiras a um analisador de gás. A vazão por esta saída é controlada por conjunto rotâmetro-bomba de sucção, e ajustada para $0,06 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (1 l/min). O excesso de gás sai pelo orifício superior, na tampa metálica, por onde passa o fio que sustenta o porta-amostra. Através deste procedimento consegue-se manter uma pressão positiva em torno de $0,05 \text{ m}$ de água no interior do tubo de reação, pressão esta medida pelo manômetro de água.

O analisador de CO_2 (INFRALYT 1100), baseado na diferença de absortividades à radiação infra-vermelha de um gás padrão e do CO_2 , tem duas escalas, de 0 a 15% CO_2 e de 0 a 30% CO_2 . Antes de cada experiência era calibrado através da passagem de gases de composição conhecida (nitrogênio puro para o ponto 0 (zero) e mistura $\text{N}_2\text{-CO}_2$ com 14% de CO_2). O gás de saída era aspirado por bomba e antes

de passar pelo analisador passa por resfriador, filtro de papel e filtro de óleo para retenção de material particulado e filtro de sílica gel para remoção de umidade.

3.2.2.2 Realização da experiência

Inicialmente, ligava-se o forno com o controlador ajustado para a temperatura do ensaio, ligava-se a balança e o analisador de CO_2 para aquecimento e calibração, e tarava-se a balança com o fio e o porta-amostras acoplado.

Uma vez estabilizada a temperatura, a amostra (que tinha seu diâmetro previamente medido por meio de um paquímetro) era colocada no porta-amostra e fechava-se a extremidade superior do tubo, colocando-se o forno em posição tal que a amostra permanecesse na região fria envolvida pela camisa d'água. Ligava-se o argônio (pressão na linha de 2 kg/m^2) e a bomba de sucção, ajustando-se as vazões como descrito no item 3.2.2.1, e purgava-se o tubo por 10 minutos. O ajuste final de temperatura era feito pela indicação do milivoltímetro conectado ao termopar interno ao tubo, na zona de temperatura uniforme.

Para iniciar as experiências, levantava-se o forno até que a amostra estivesse dentro da zona de temperatura uniforme, o que era controlado por marcas feitas no forno e nos pilares. Padronizou-se o tempo de 10 segundos, do início do levantamento do forno até o instante zero da experiência, no qual era feita a primeira leitura da balança. As leituras subsequentes eram feitas a intervalos de tempo variando de 0,5 em 0,5 minutos nos instantes iniciais até no máximo 20 em 20 minutos quando a reação estivesse próxima do final, dependendo da velocidade da reação.

Observou-se que, logo após a colocação da amostra na zona de temperatura uniforme, o registrador de milivoltagem acusava uma queda de temperatura de 5 a 10°C , que era recuperada em 2 a 4 minu

tos.

Quando era feita análise do teor de CO_2 no gás de saída, notou-se que a indicação de algum CO_2 ocorria aproximadamente 1 minuto após o início da experiência, tempo este que corresponde ao transporte do gás da zona de reação até o interior do analisador. O cálculo do volume das mangueiras e filtros colocados entre a posição da amostra e a entrada do analisador forneceu o valor de 1,0781, e como a vazão do gás era de 1 l/min, o tempo de 1 minuto entre a geração do gás e a sua detecção no analisador é coerente e foi adotado para os cálculos de relação $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, como descrito no Apêndice 3.

O final da experiência foi convencionado como sendo o instante a partir do qual a variação de peso da amostra é menor que 0,0025%/min, em relação ao peso inicial. Isto corresponde aproximadamente a uma variação de 0,001g em 10 minutos. Ao final de cada experiência, o forno era abaixado até que a amostra estivesse na região fria, esperava-se 10 minutos, sob fluxo de argônio, até que a amostra esfriasse. Em seguida, abria-se o forno, media-se o diâmetro da pelota com paquímetro, e esta era guardada em dessecador para eventual análise posterior.

Os ensaios termogravimétricos nos quais não se empregou fluxo de argônio foram feitos com algumas modificações no método descrito.

Após a purga do tubo de reação com argônio, e antes do início da experiência, desligava-se a bomba de sucção e fechava-se a saída inferior de gás, através de válvula de neoprene na mangueira de saída. A vazão de argônio na entrada superior era reduzida para 0,06 Nm³/h (1 l/min), e a única saída para o gás era a da tampa superior; assim, este argônio não circulava pelo tubo de reação na região inferior, dentro do forno, mas apenas na região superior, evitando entrada de ar. Na zona de reação (a zona de temperatura

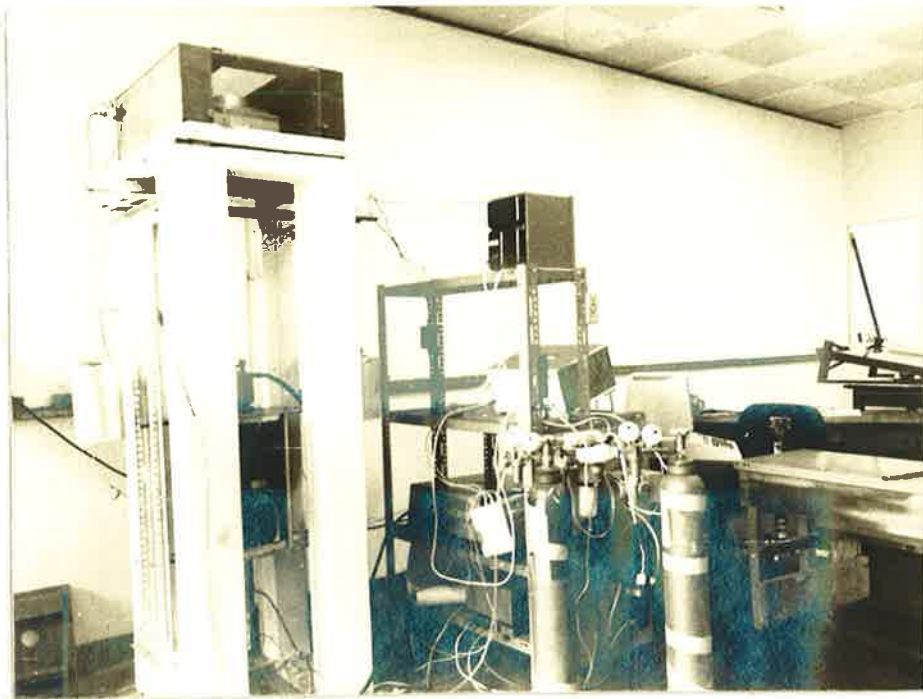


Fig.9 - Vista geral do equipamento de análises termogravimétricas.

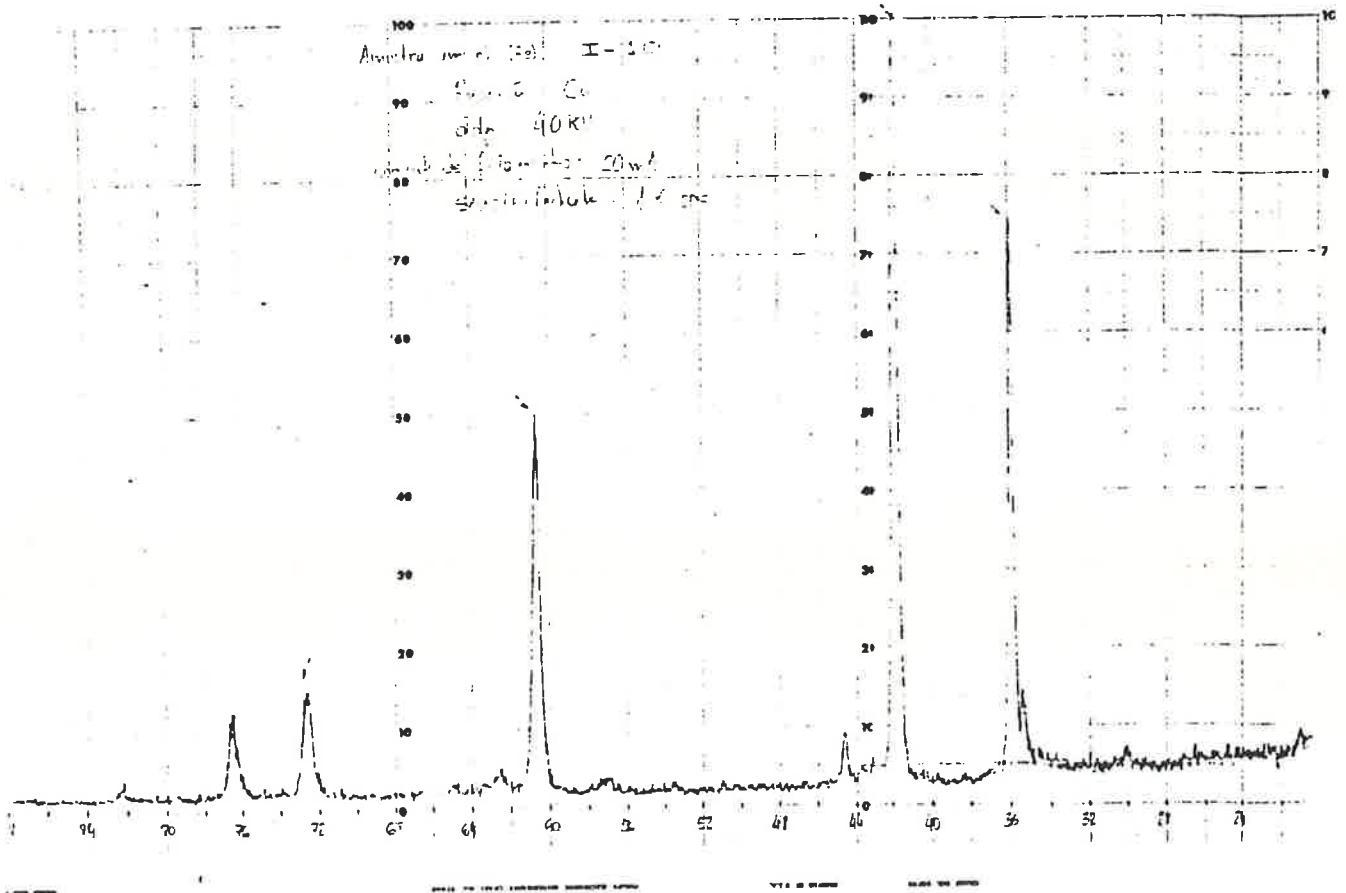


Fig.10 - Carta típica da análise por difração de Raios-X de material reduzido, obtida em aparelho Phillips X RG-3000.

uniforme do forno), a pelota permanecia sem fluxo de argônio ao seu redor. O resto do procedimento era idêntico ao das experiências com fluxo de argônio.

Foram também realizados alguns ensaios nos quais o fluxo de argônio foi substituído por um fluxo de dióxido de carbono. Neste caso, a purga foi feita normalmente com argônio, e no instante em que a amostra era colocada na zona de reação, fechava-se a válvula do cilindro de argônio e abria-se a do cilindro de dióxido de carbono, com vazão de 0,12 Nm³/h. Ao final da experiência, a amostra era resfriada normalmente em argônio.

3.2.3 Ensaio de inchamento

Os ensaios de inchamento objetivam determinar a variação do volume da pelota em função da porcentagem de reação. Para tanto, foram realizados ensaios termogravimétricos com procedimento idêntico ao descrito anteriormente, mas que eram interrompidos antes do final de reação em instante correspondente à porcentagem de reação na qual desejava-se medir a variação volumétrica. Este instante era determinado calculando-se o peso que a amostra (de peso inicial conhecido) deveria atingir para a porcentagem de reação escolhida, e quando este peso era atingido a experiência era interrompida. Após o resfriamento da amostra, esta tinha o seu diâmetro medido com paquímetro e calculava-se a variação volumétrica através do cálculo dos volumes das pelotas, supostas esféricas.

3.2.4 Análises complementares

Com a finalidade de identificar-se quais óxidos de ferro estavam presentes em pelotas parcialmente reduzidas, foram feitas análises de difração de Raios-X pelo método do pó em material proveniente de pelotas parcialmente reduzidas, para diferentes estágios de redução. A Fig.10 apresenta uma carta típica obtida em aparelho

Phillips XRG-3000.

A fim de verificar-se possíveis causas de inchamento, pelotas que apresentaram grande variação volumétrica tiveram seu material observado em microscópio eletrônico de varredura.

As amostras foram preparadas com o material em pó, pois as pelotas que apresentaram alto inchamento desfaziam-se com facilidade. O pó foi fixado com tinta de prata em porta-amostra de alumínio, e foi posteriormente recoberto com ouro, por deposição física a vácuo.

Foram usados os microscópios Cambridge Stereoscan 180 e Jeol T 330.

3.2.5 Forma de apresentação dos resultados

3.2.5.1 Ensaio termogravimétrico

Com os resultados de peso da amostra em função do tempo, fornecidos pelos ensaios termogravimétricos, pode-se fazer curvas como as mostradas na Fig.11 para duas experiências realizadas a 950°C, mas com diferenças no peso inicial e na composição das pelotas. A interpretação dos resultados apresentados desta forma é dificultada, tornando-se pois necessário padronizar a forma de apresentação.

Uma forma de padronizar é apresentar curvas de variação percentual da perda de peso (%P) em função do tempo (t), onde:

$$\%P = \frac{\Delta W}{W_0} \times 100 = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 \quad (37)$$

e W_0 é o peso inicial da amostra (g),

W_t é o peso (g) no instante t

t é o tempo (min).

Este procedimento pode ser útil quando se avalia, por exemplo, o efeito da temperatura sobre a cinética de redução de pelotas de mesma composição. No entanto, para pelotas de composições diferentes (por exemplo, teores diferentes de redutor, ou adição de aglomerantes), este método pode mascarar o efeito destas variáveis. Exemplificando: quando se aumenta a quantidade de redutor em relação ao Fe_2O_3 , mantendo o peso total constante, diminui a perda de peso máxima que o sistema pode atingir; deste modo, um mesmo valor de %P para duas experiências com teores diferentes de redutor não corresponde ao mesmo valor da porcentagem real de reação.

Outras alternativas seriam apresentar-se os resultados nas formas:

$$\frac{\Delta W}{\Delta W_{\text{est}}} \times t \quad (38)$$

$$\text{ou} \quad \frac{\Delta W}{\Delta W_{\text{max}}} = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_j} \times t \quad (39)$$

onde W_{est} seria o peso da mistura estequiométrica de óxido e carbono fixo contida inicialmente na amostra, e W_j o peso final que a amostra atingiria se a reação se completasse. O problema neste procedimento vem da dificuldade de calcular-se o peso da mistura estequiométrica e o peso final; estes parâmetros variam não só com a temperatura, mas também com a velocidade das duas reações gás-sólido simultâneas, como mostrado no Apêndice 1. Deste modo, a aplicação deste método implicaria na hipótese previamente adotada da vigência de um mecanismo cinético para toda a duração da experiência, e para todas as temperaturas estudadas.

Assim, optou-se por apresentar os resultados na forma de perda de peso dividida pelo peso de Fe_2O_3 contido na pelota. A hipótese implícita neste método é que o Fe_2O_3 é a única fonte de oxigênio para a gaseificação do carbono. Os resultados são apresentados na

forma de gráficos de perda de peso em gramas por grama de Fe_2O_3 contido inicialmente na pelota, em função do tempo, expresso em minutos. As curvas foram traçadas ligando-se os pontos experimentais obtidos.

3.2.5.2 Ensaio de inchamento

Os resultados dos ensaios de inchamento foram padronizados calculando-se para cada experiência a porcentagem de variação volumétrica, definida como:

$$\% \Delta V = \frac{V_i}{V_o} \times 100 \quad (40)$$

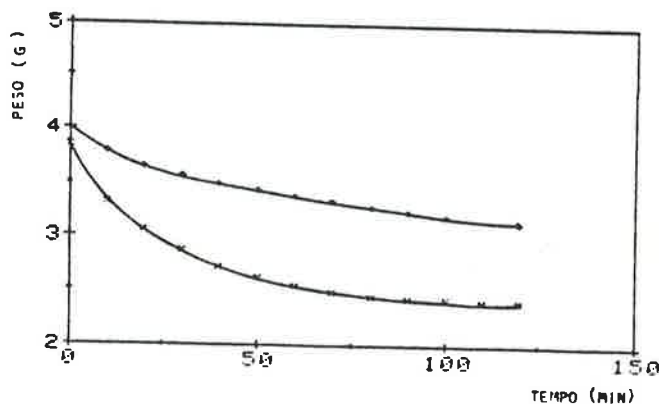
onde $\% \Delta V$ é a porcentagem de variação volumétrica, ou inchamento volumétrico,

V_i é o volume da pelota no i -ésimo instante, que corresponde a uma certa porcentagem de reação, e

V_o é o volume inicial da pelota.

No caso destes ensaios, usou-se como medida da completação da reação o parâmetro porcentagem de reação conforme definido pela expressão (39) do item anterior, calculando-se a perda de peso máxima supondo que o controle da reação é pela reação de Boudouard. Como será visto na discussão deste trabalho, a imprecisão resultante do emprego deste parâmetro não é muito grande, e justifica-se o seu uso pelo que permite concluir em termos qualitativos.

Fig.11 - Peso da amostra em função do tempo, a 1223K, para amostras de peso e composição inicial diferentes entre si.



4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Cinética e Mecanismos

4.1.1 Efeito da temperatura e do tipo de redutor

As Figs. 12 e 13, que apresentam os resultados cinéticos para pe-
lotas contendo carvão vegetal e coque, respectivamente, mostram que
a temperatura tem forte influência sobre a velocidade global do pro-
cesso, o que é um indicador que a etapa química desempenha papel
importante na determinação desta velocidade.

As Figs. 12 e 13 mostram também, juntamente com a Tabela 11, que
pelotas contendo carvão vegetal desvolatilizado reagem mais rapida-
mente que aquelas com coque. Isto indica a importância da reação
de gaseificação de carbono na determinação da velocidade global do
processo, pois sabe-se que carvão vegetal é mais reativo ao CO_2
que coque. A diferença de reatividade ao CO_2 entre formas diversas
de carbono é relatada na literatura { 57,60,91,92 }, e pode ser ex-
plicada por fatores como grau de grafitização, estrutura dos poros,
orientação cristalina, impurezas. Entretanto, foi observado pelos
autores citados que a variação de temperatura pouco afeta a rela-
ção entre as velocidades de dois tipos de carbono com diferentes
reatividades. Como evidencia a Tabela 11, a variação de temperatu-
ras de tratamento das pelotas auto-redutoras altera a relação das
velocidades para os dois tipos de pelotas, a um mesmo estágio da
reação.

Nota-se também que, a 950°C , a relação entre as velocidades pa-
ra pelotas com redutores diferentes aumenta conforme aumenta a con-
versão, ao passo que a 1050 e 1150°C mantém-se aproximadamente
constante.

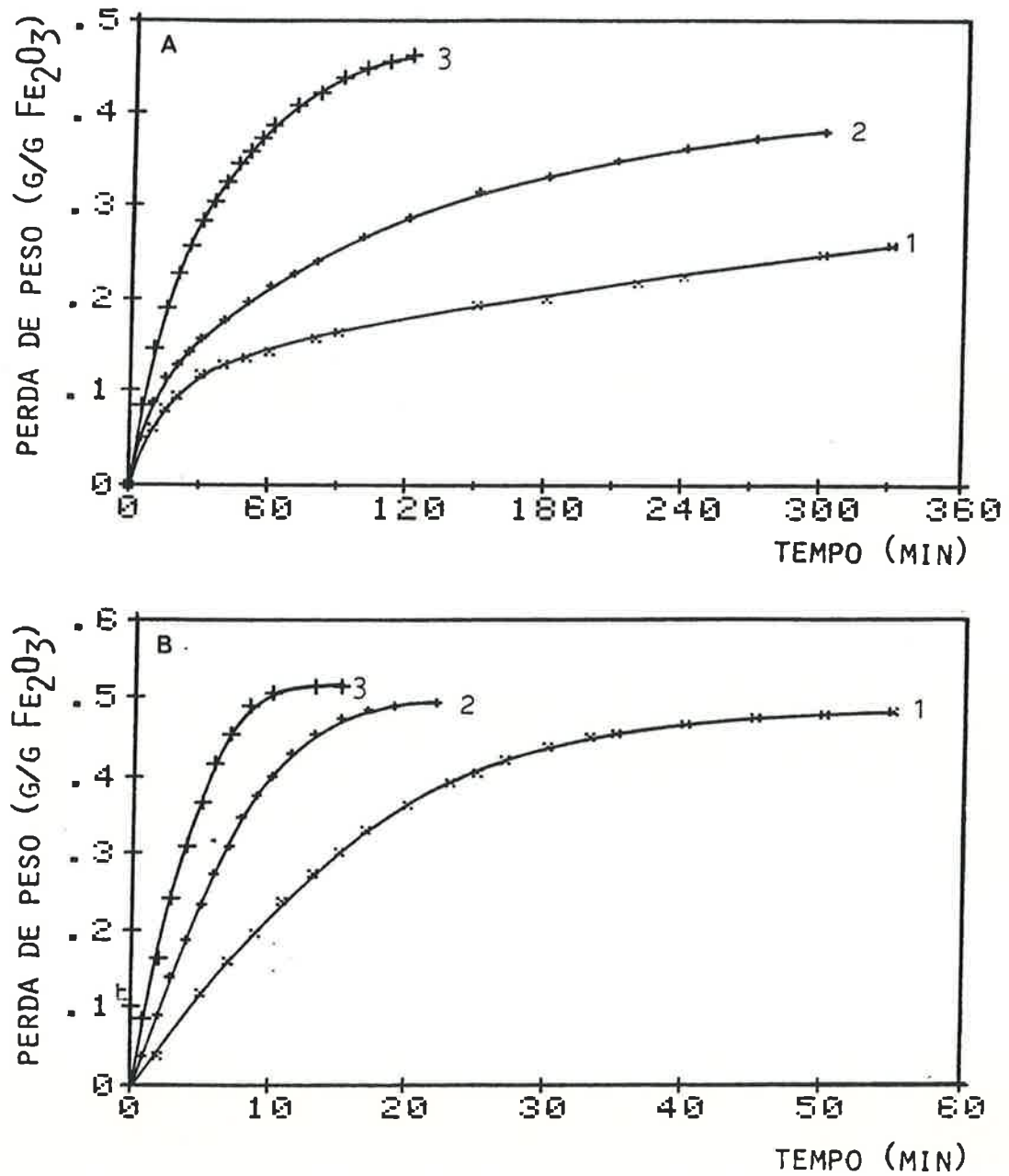


Fig.12 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2; a) 1 - 1173K; 2 - 1223K; 3 - 1273K
b) 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K

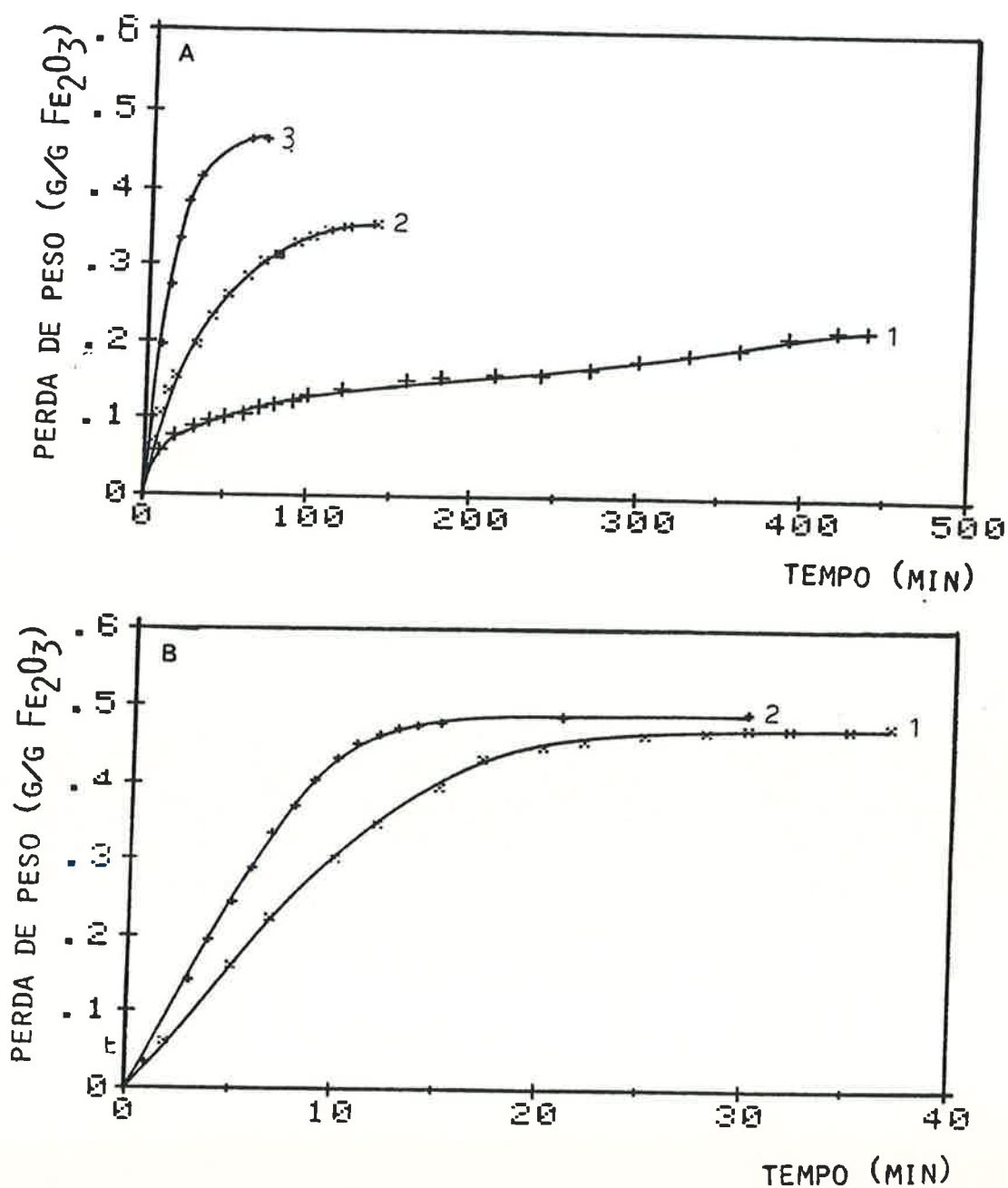


Fig.13 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo CO_2 ; a) 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1323K; b) 1 - 1373K; 2 - 1423K

Conversão (g/gFe ₂ O ₃)	0,1		0,2		0,3		0,4	
	DV2	COQ2	DV2	COQ2	DV2	COQ2	DV2	COQ2
Temperatura (°C)								
950	13	50	55	370	135	-	-	-
1050	5	6	9,5	11	14,5	18	25	28
1150	1	2	2,5	4,5	4	6	5	9

Tabela 11 - Tempo em minutos para a reação atingir determinada conversão, em função da temperatura e do tipo de reator. Os campos não preenchidos significam que a reação não atingiu a conversão.

Estes fenômenos indicam que outros fatores, além da etapa química, influem na velocidade global do processo, e que estes fatores são afetados pela temperatura do processo e pelo estágio da reação; deste modo, a própria velocidade global do processo (que depende da temperatura e do estágio da reação) determina o grau de influência dos fatores não relacionados à etapa química, e que devem então ser relacionados a fenômenos de transporte.

4.1.2 Perda de peso máxima

A Fig.14 apresenta resultados da perda de peso máxima obtida experimentalmente, para pelotas tipo DV2, COQ2, DV2B5 e DV2CIM. Os resultados estão expressos em termos de gramas por gramas de Fe₂O₃ inicial. A Fig.14 apresenta também os valores da perda de peso máxima calculados para controle cinético apenas por reação de Boudouard e apenas por reação de redução dos óxidos, como descrito no Apêndice 1.

Observa-se que os valores experimentais para pelotas tipo DV2 e COQ2 situam-se entre os valores teóricos para os dois tipos de controle.

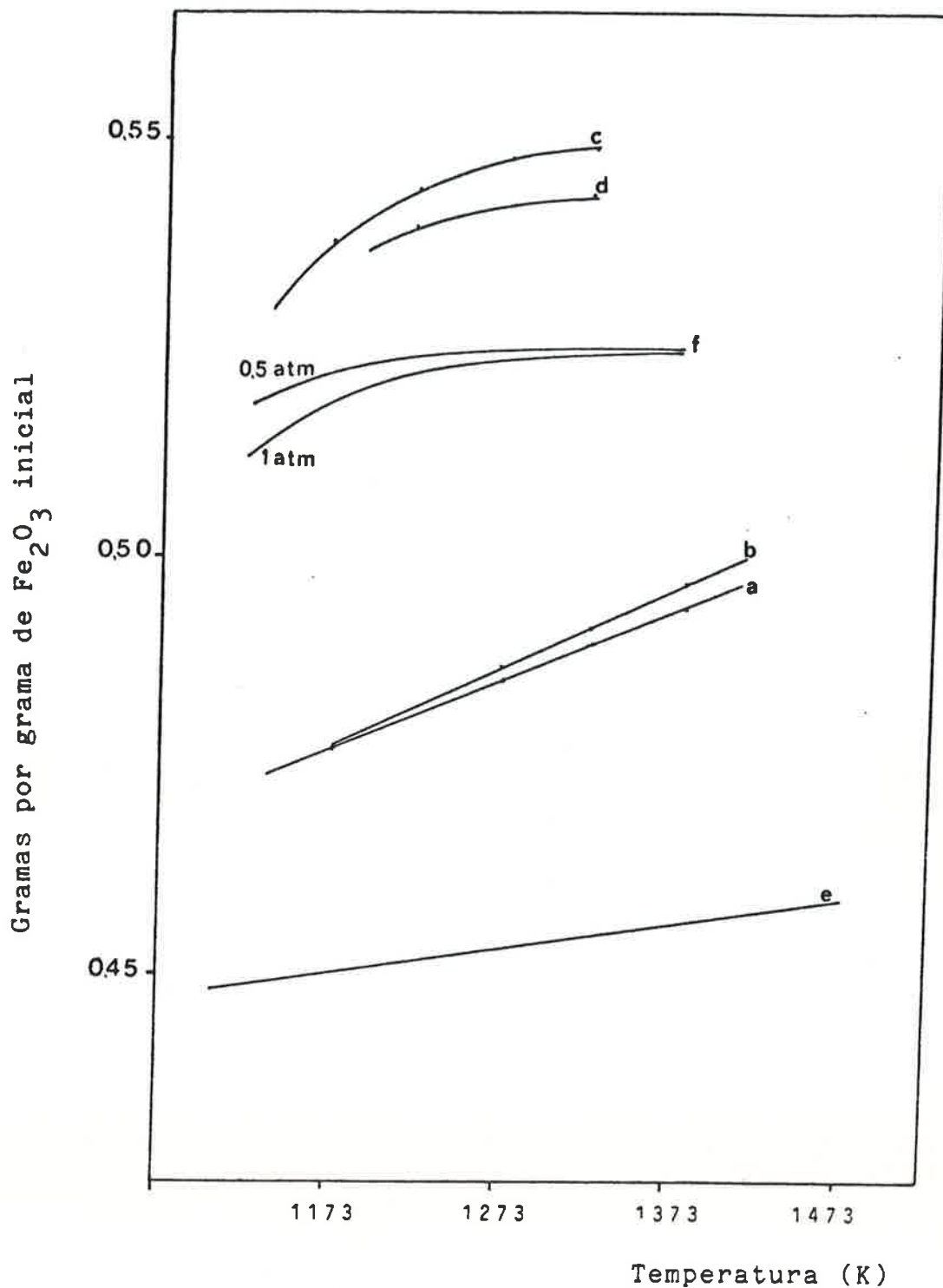


Fig.14 - Perda de peso máxima obtida experimentalmente para pelotas tipo DV2 (a), COQ2 (b), DV2B5 (c) e DV2CIM (d), e valores teóricos para controle por reação de Boudouard (e) e por redução dos óxidos (f).

Isto pode indicar que:

1) durante toda a reação, a etapa química teve controle misto; 2) a etapa química foi controlada por uma das reações parciais durante um certo tempo, e pela outra no resto na reação; 3) Durante pelo menos uma parte da reação, o controle foi por fenômenos de transporte.

A simples determinação da perda de peso máxima não permite que se conclua qual das hipóteses é a mais provável.

Pelotas tipo DV2B5 e DV2CIM apresentaram perda de peso máxima acima da prevista teoricamente. Para o caso das pelotas com Na_2CO_3 (DV2B5), isto foi observado também por Rao e Han {72}, que atribuíram o fato à perda de catalisador após a completação da reação, de acordo com o esquema apresentado no item 2.3.4.

Para pelotas do tipo DV2CIM, que contém 10% de cimento Portland, a perda de peso maior que a teórica está relacionada com a presença de água de cristalização no cimento, que é liberada nas temperaturas de redução, e pode inclusive atuar como agente gaseificante adicional do carbono.

4.1.3 Composição do gás de saída e das fases presentes em diversos estágios da reação

A Fig.15 apresenta resultados típicos do teor de CO_2 no gás de saída, medidos com o analisador de CO_2 , e que foram usados no cálculo das relações PCO_2/PCO . Observa-se o pico no valor de CO_2 nos instantes iniciais, maior e ocorrendo antes a temperaturas mais altas.

A Fig.16 mostra as relações PCO_2/PCO calculadas com base em medidas do teor de CO_2 no gás de saída, conforme descrito no Apêndi-

ce 3, em função do tempo de reação, para três tipos de pelotas a temperaturas entre 1173 e 1373K, bem como os valores de equilíbrio calculados para a reação de Boudouard e das reações de redução dos óxidos por CO.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se dividir a reação em duas etapas: uma etapa inicial, durante a qual a relação P_{CO_2} / P_{CO} é intermediária entre os valores de equilíbrio para as transformações $Fe_3O_4 \rightarrow "FeO"$ e $"FeO" \rightarrow Fe$, sendo maior no início e diminuindo com o avanço da reação, até que atinge o valor de equilíbrio para a transformação $"FeO" \rightarrow Fe$, o que caracteriza a 2ª etapa, e permanece neste valor até próximo ao fim da reação.

Os resultados das análises por difração de Raios-X, Tabela 12, e efetuados em material obtido de pelotas parcialmente reduzidas, confirmam que a reação ocorre em etapas, sendo que nos estágios iniciais pode ocorrer coexistência de até três das quatro fases sólidas ferrosas envolvidas (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e $"FeO"$), e após o surgimento de ferro metálico, as únicas fases detectadas foram $"FeO"$ e Fe, o que está de acordo com as relações P_{CO_2} / P_{CO} obtidas para a 2ª etapa da reação, que são muito próximas da 2ª relação de equilíbrio para a transformação $"FeO" \rightarrow Fe$.

Estes resultados indicam que: 1) Na segunda etapa da reação, quando as únicas fases ferrosas presentes são $"FeO"$ e Fe, a reação de Boudouard é mais lenta que a reação de redução do $"FeO"$ por CO, de modo que esta última reação atinge o equilíbrio. 2) Na primeira etapa, podem coexistir mais de duas fases ferrosas, e a relação P_{CO_2} / P_{CO} é intermediária às de equilíbrio para as transformações $Fe_3O_4 \rightarrow "FeO"$ e $"FeO" \rightarrow Fe$. Isto pode indicar que: 1) ou a reação de Boudouard e as reações de redução dos óxidos tem velocidade de mesma ordem de grandeza, e a etapa química tem controle misto; 2) ou a reação não é uniforme na direção radial da pelota, ocorrendo mais rapidamente em regiões próximas à superfície e mais lentamente junto ao centro

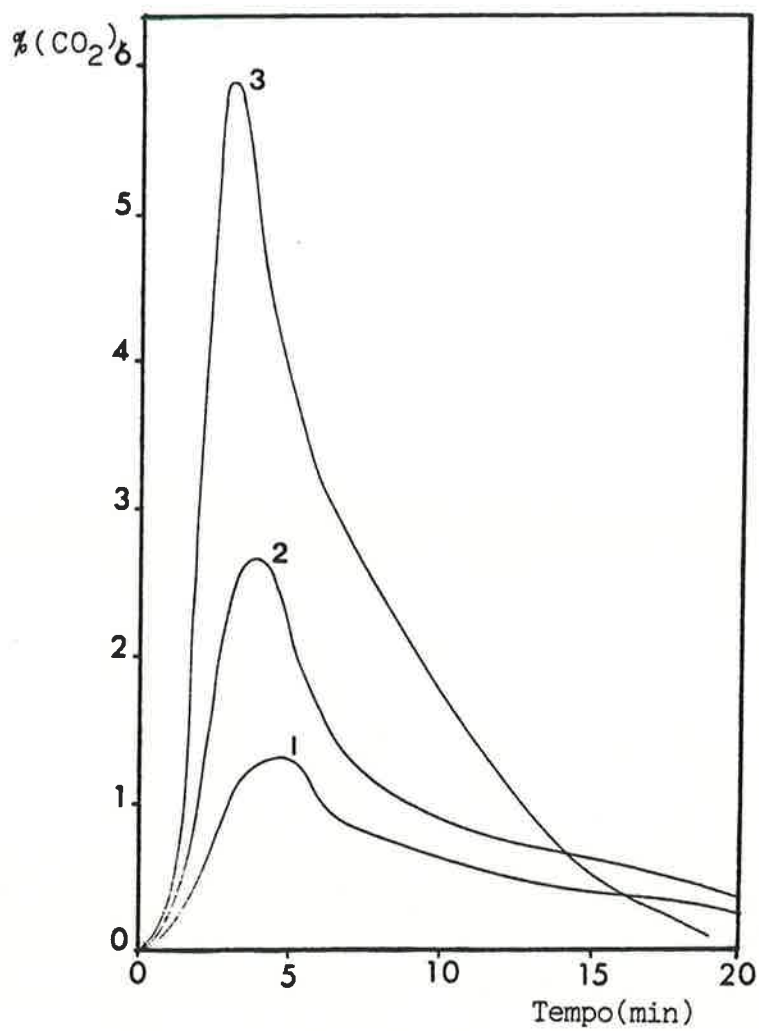


Fig.15 - Resultados de medidas do teor de CO_2 no gás de saída, para pelotas DV2, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

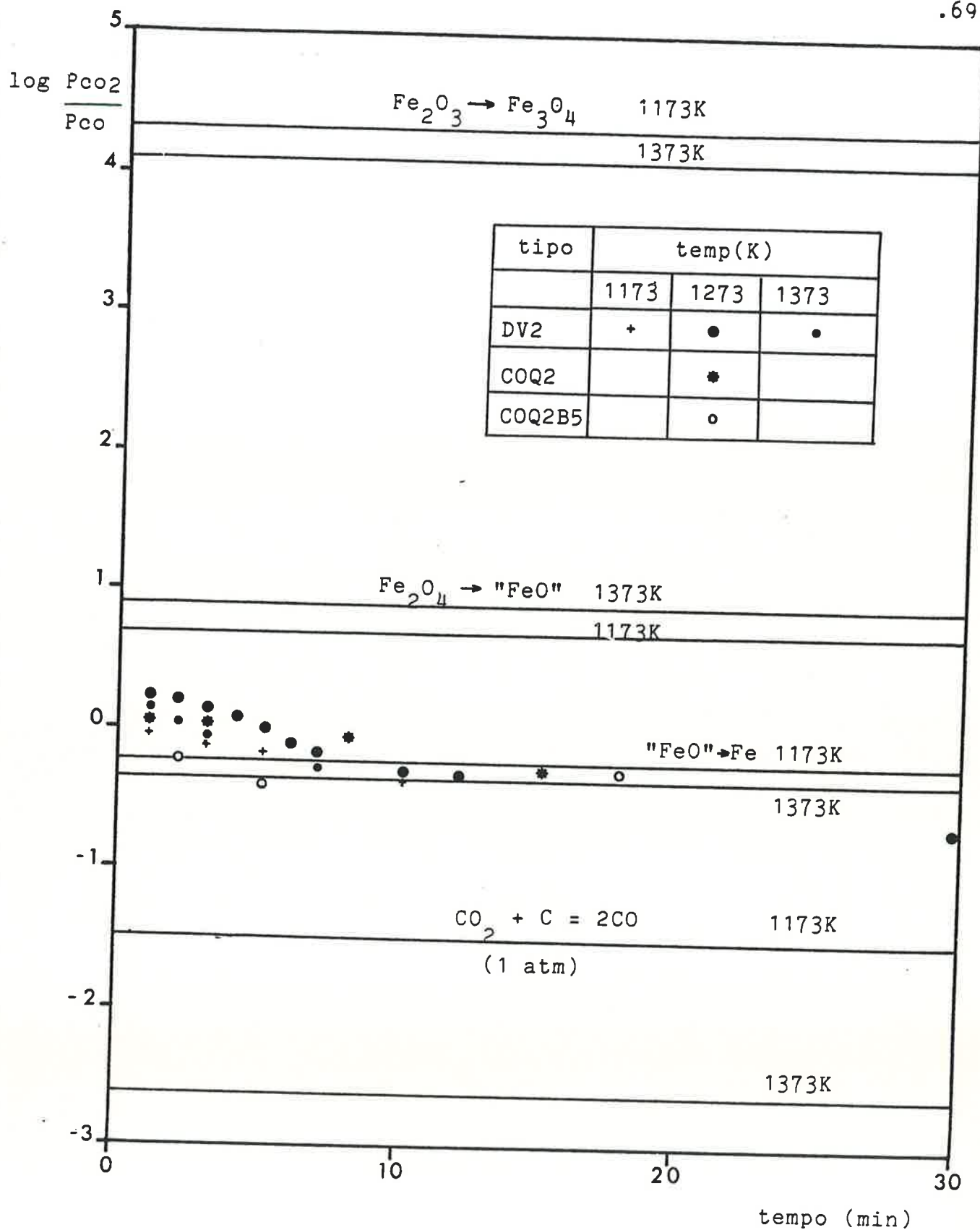


Fig.16 - Relações P_{CO_2}/P_{CO} calculadas com base em medidas do teor de CO_2 no gás de saída e na perda de peso da amostra.

da pelota; desta forma, pode ocorrer que junto a superfície a reação atinja uma etapa à frente da região central (por exemplo, Fe_3O_4 - FeO na superfície e Fe_2O_3 - Fe_3O_4 no centro), causando variações na composição do gás, e o aparecimento de mais de duas fases ferrosas na pelota, apesar de, localmente, cada reação de redução estar em equilíbrio e o controle ser devido à reação de Boudouard. Isto seria causado por gradiente de temperatura na direção radial, fenômeno que pode ser favorecido pela endotermicidade da reação global. Seaton et al {80} verificaram, por exame metalográfico, a presença de ferro na superfície de pelotas parcialmente reduzidas, enquanto próximo ao centro havia a presença de hematita, magnetita e wustita.

4.1.4 Gradiente de temperatura na direção radial de plota.

A Fig.17 mostra os resultados obtidos em experiências nas quais mediu-se a temperatura no centro e na superfície de pelotas tipo DV2-Bent, a 950°C e 1100°C. Estes resultados mostram que existe um gradiente significativo de temperatura entre estes dois pontos, gradiente este maior para temperatura mais alta (1100°C). Nota-se que o gradiente é maior no início, e diminui conforme a reação progride, tendendo a desaparecer no fim da reação. É importante ressaltar que a 1100°C, a reação chega ao fim em menos de 20 minutos, ou seja, praticamente toda ela ocorre quando existe gradientes significativo de temperatura entre a superfície e o centro.

Por outro lado, a 950°C, em 20 minutos menos de 30% da reação se completa, de modo que a maior parte da reação ocorre sem que haja grandes diferenças de temperatura entre o centro e a superfície da pelota; apenas a primeira etapa da reação, que corresponde à transformação Fe_2O_3 - FeO , ocorre em condições não isotérmicas a 950°C.

Na análise térmica do processo, apendice 4, desenvolveu-se um modelo para o cálculo das temperaturas no centro e na superfície

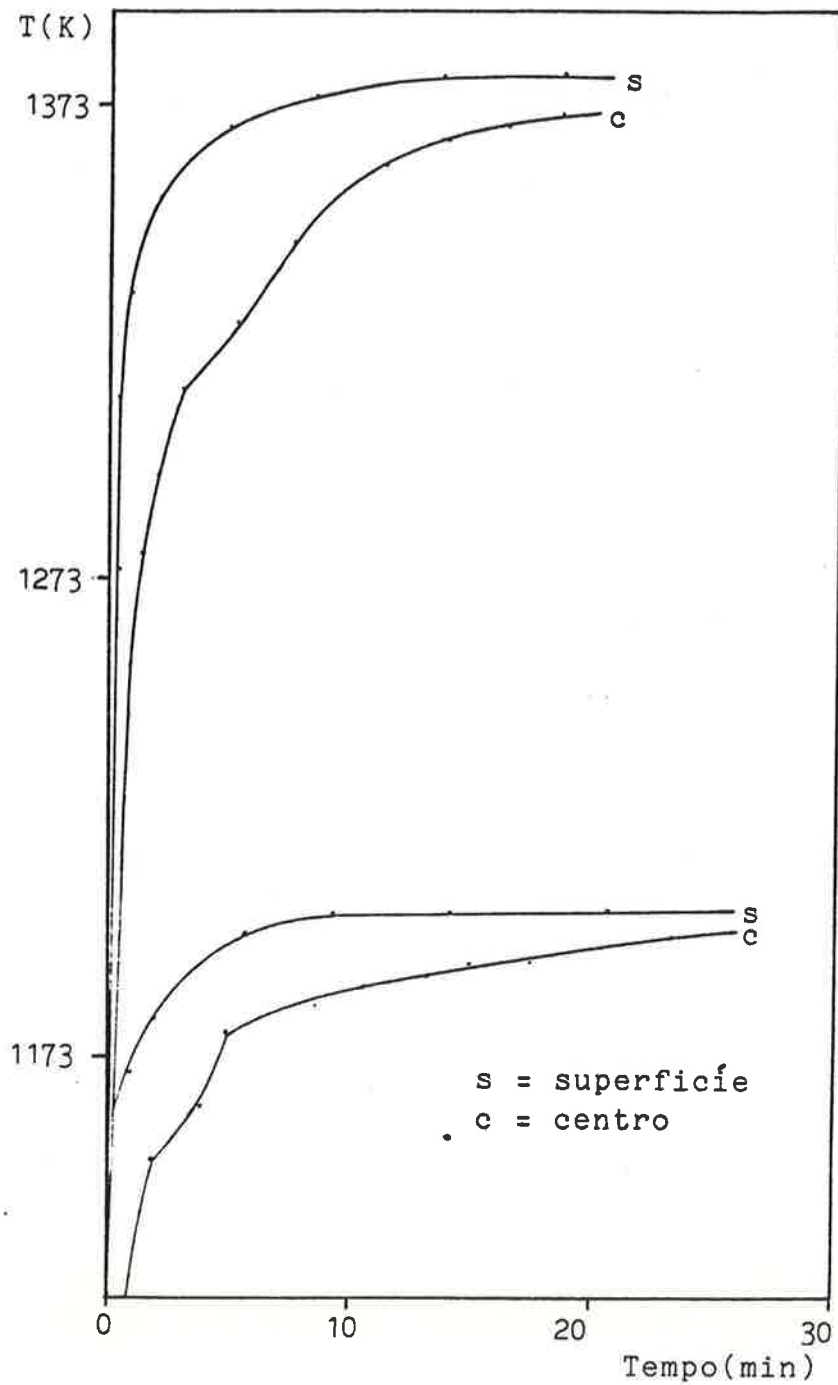


Fig.17 - Resultados de medidas de temperatura na superfície e no centro de pelotas tipo DV2-BEN, para temperaturas do forno de 1223K e 1373K e diâmetro da pelota de 0,016m.

de pelotas durante a redução. Os resultados obtidos a 950°C e 1100°C são apresentados nas Figs. 18 e 19, para pelotas de 0,016m e 0,0115m de diâmetro. Apesar dos resultados obtidos experimentalmente não coincidirem com os previstos pelo modelo, a forma geral das curvas é muito semelhante. A não coincidência pode ser devida a imprecisões nas estimativas da emissividade e condutividade térmica da pelota, bem como a dificuldades experimentais de medir-se temperaturas no centro e na superfície das pelotas.

Os resultados obtidos com o modelo confirmam que a altas temperaturas os gradientes entre centro e superfície são maiores que a baixas temperaturas, e que pelotas de menor diâmetro apresentam menores gradientes. Deste modo, pelotas de menor diâmetro devem apresentar velocidades de reação maiores, pelo menos nos estágios iniciais de reação.

4.1.5 Efeito do diâmetro da pelota

Foram feitas experiências com pelotas de composição idêntica às do tipo DV2, mas de diâmetro menor que o diâmetro padrão adotado (0,0115m contra 0,0160m do diâmetro padrão). Os resultados obtidos a 950, 1000, 1050 e 1100°C são mostrados na Fig.20, e as Figs.21 e 22 apresentam uma comparação dos resultados obtidos para pelotas com dimensões diferentes. Os resultados obtidos indicaram que a diminuição do diâmetro leva a um aumento na velocidade inicial da reação, o que foi previsto com base na existência de diferenças de temperatura entre o centro e a superfície das pelotas, diferença esta maior para pelotas maiores, como mostrado no item anterior. Deste modo, fica evidente que o processo não é isotérmico, e que grande parte da reação ocorre a temperaturas inferiores às nominais, e portanto a velocidades inferiores às que teriam naquelas temperaturas. Além disso, a velocidade é maior em regiões próximas à superfície e menor em regiões próximas ao centro da pelota, pelo menos nos instantes iniciais, e pode então ocorrer que no centro

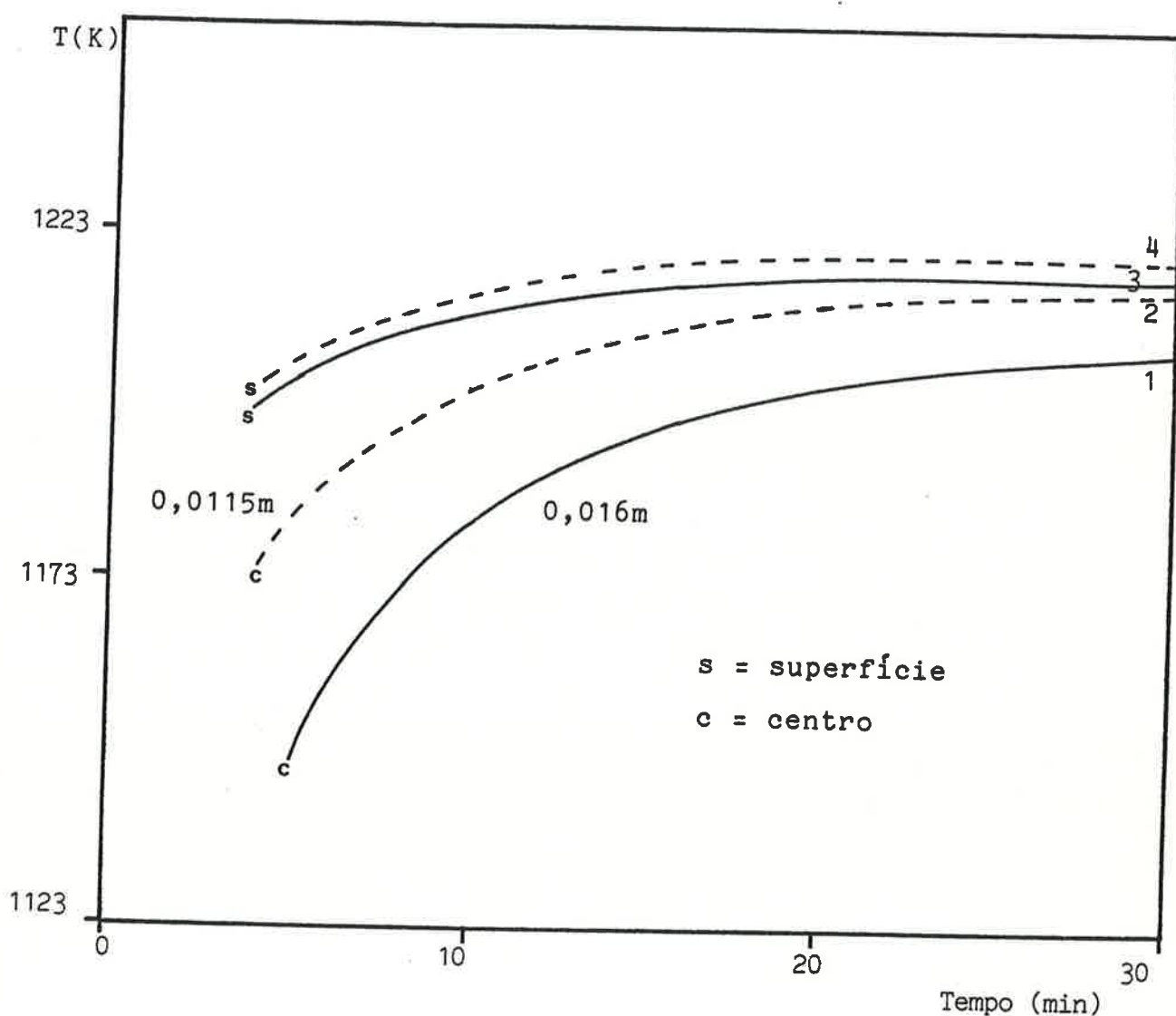


Fig.18 - Temperatura na superfície e centro de pelotas auto-re_dutoras, para temperatura do forno de 1223K e diâmetro da pelota de 0,016m e 0,0115m, calculados conforme o modelo proposto.

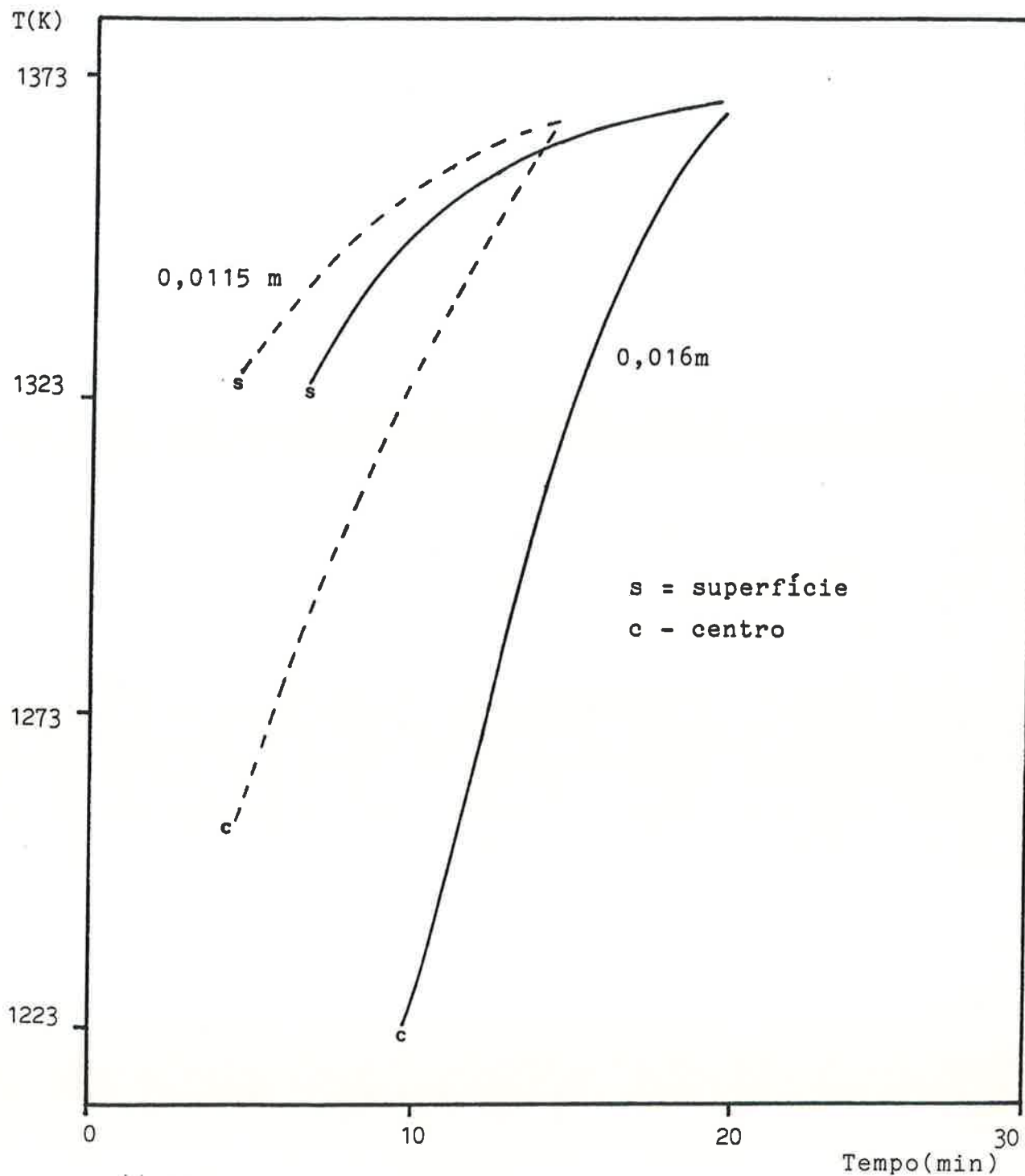


Fig. 19 - Temperatura na superfície e no centro de pelotas auto-redutoras, para temperatura do forno 1373K e diâmetros das pelotas de 0,016m e 0,0115m, calculados conforme o modelo proposto.

ainda haja a presença de um óxido (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4) que já tenha sido completamente reduzido na periferia da pelota. Isto explica a presença de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e "FeO" em pelotas nos estágios iniciais de reação, como detectado por difração de Raios-X (Tabela 12).

% de Reação	Fe_2O_3	Fe_3O_4	"FeO"	Fe
19	X	X	X	
29	X	X	X	
36			X	
40			X	X
63			X	X
92				X

Tabela 12 - Resultados das análises por difração de Raios-X, em função do estágio da reação.

Os resultados obtidos mostraram também que, em estágios mais avançados da reação, a velocidade de reação para pelotas de menor diâmetro tende a diminuir com o progresso de reação, atingindo valores menores que para pelotas de maior diâmetro. Este fenômeno é mais acentuado a temperatura menores, sendo que a 950°C e 1000°C a reação não chegou a se completar, interrompendo-se em estágios de completação inferiores aos atingidos por pelotas de maior diâmetro. Uma possível causa de tal fenômeno é a penetração de gás inerte, que flui no tubo de reação, no interior das pelotas, diluindo a

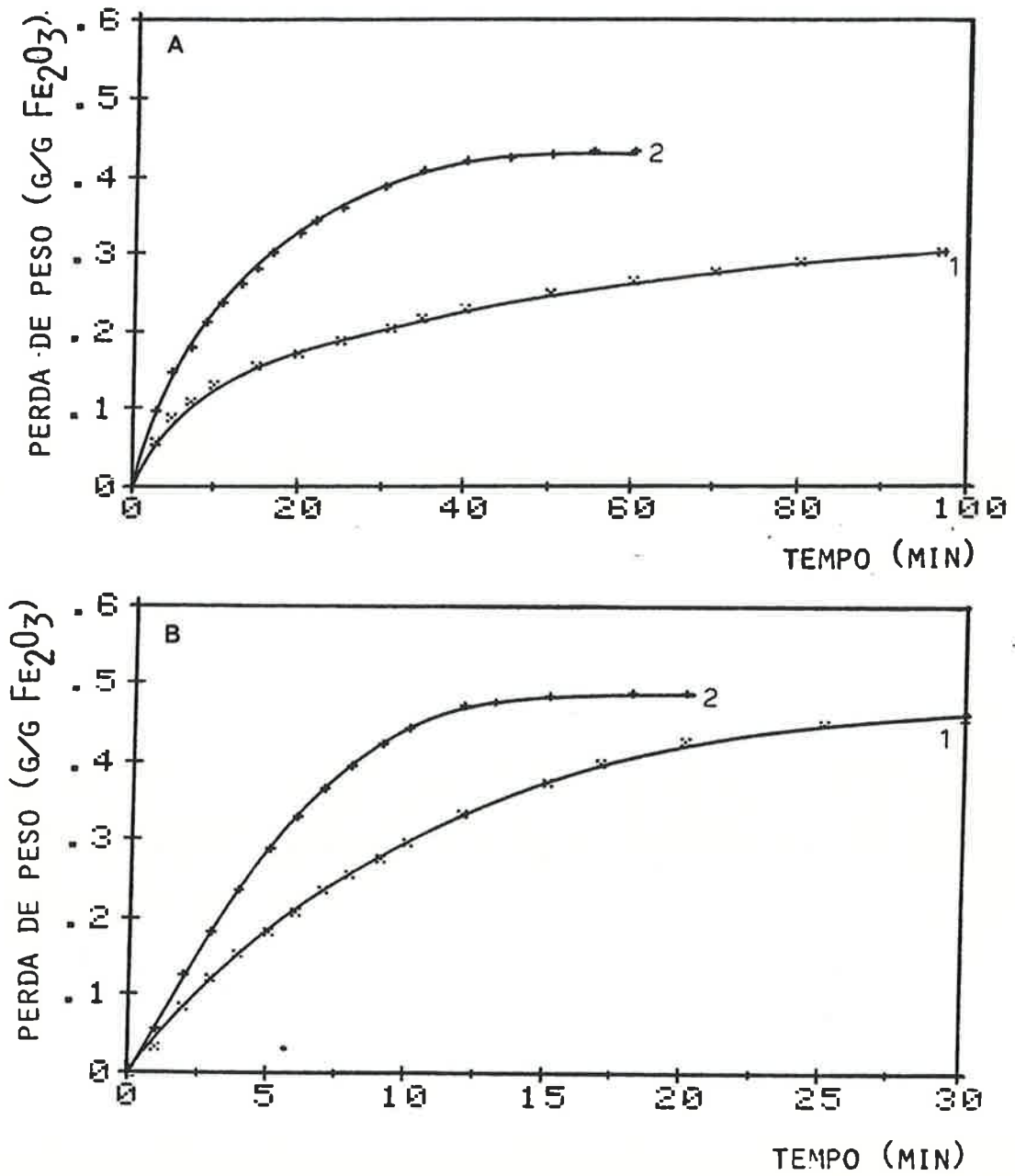


Fig.20 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2-PEQ, com diâmetro de 0,0115m; a) 1 - 1223K; 2 - 1273K; b) 1 - 1323K; 2 - 1373K

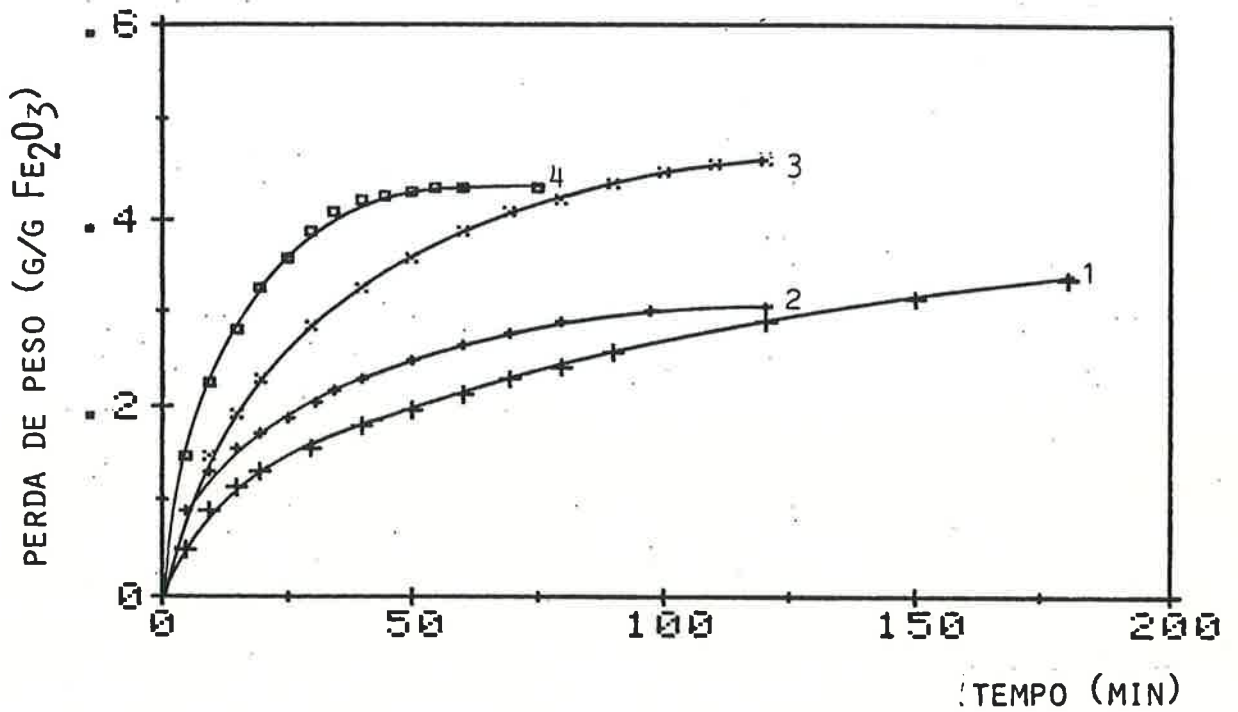


Fig.21 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2: 1 - 0,016m de diâmetro, 1223K; 2 - 0,0115m, 1223K; 3 - 0,016m de diâmetro, 1273K; 4 - 0,0115m, 1273K

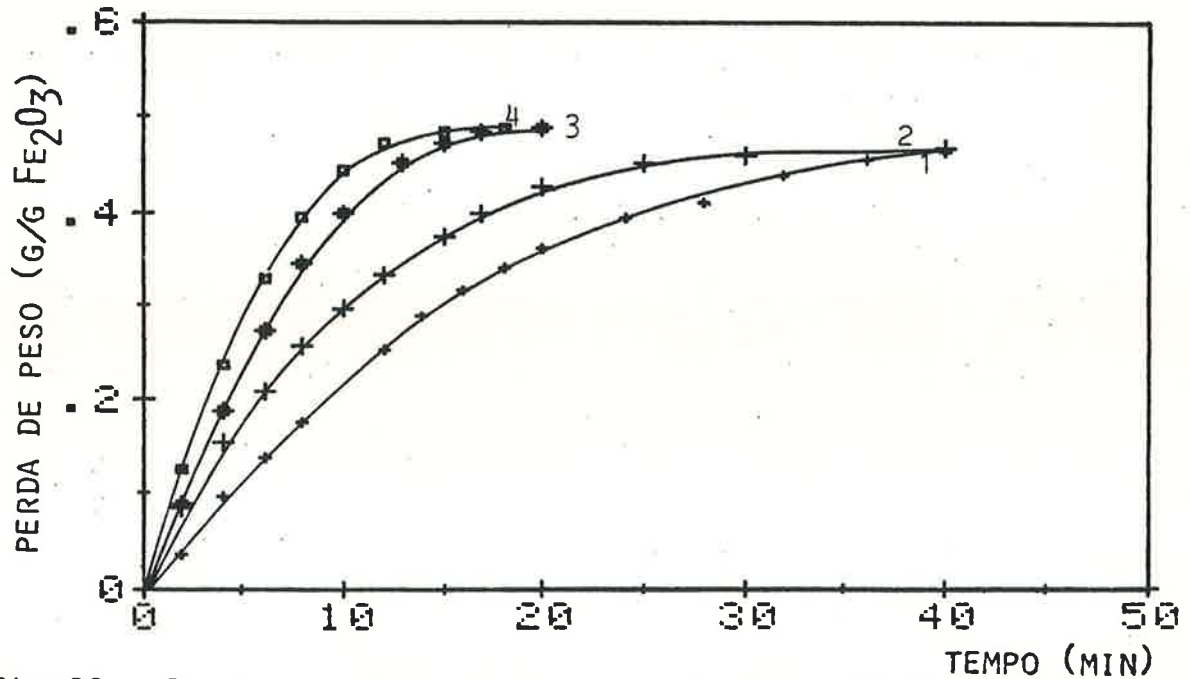


Fig.22 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2: 1 - 0,016m de diâmetro, 1323K; 2 - 0,0115m, 1323K; 3 - 0,016m de diâmetro, 1373K; 4 - 0,0115m, 1373K.

mistura CO-CO₂ e diminuindo apreciavelmente as pressões parciais dos gases reagentes. Neste caso, pelotas de menor diâmetro seriam mais sensíveis a este fenômeno, devido a menores distâncias de difusão, à menor produção absoluta de gases, e à maior área superficial por unidade de volume. No item seguinte será verificada a validade desta suposição.

4.1.6 Efeito da composição e do fluxo do gás ambiente no tubo de reação.

A fim de verificar se o gás que flui no tubo de reação penetra no interior da pelota durante a reação, foram feitas experiências nas quais o fluxo de argônio foi substituído por um fluxo de dióxido de carbono, de 0,06Nm³/h. Os resultados obtidos (Fig.23) indicam que, após um certo tempo, começa a haver ganho de peso pela amostra, devido à reoxidação pelo CO₂ de material já reduzido. Se o processo é levado sob CO₂ até a amostra apresentar peso constante com o tempo, este peso corresponde aproximadamente ao do minério presente, indicando gaseificação de todo o carbono e reoxidação de todo material reduzido. Deste modo, não é possível precisar o instante em que a penetração do gás no interior da pelota começa a ocorrer, pois ocorrem simultaneamente a reoxidação do material reduzido (que aumenta o peso da amostra) e gaseificação do carbono (que diminui o peso da amostra).

Os resultados mostram, no entanto, que para maiores temperaturas a penetração do gás é retardada, começando a haver ganho de peso para estágios mais avançados da reação em relação a processo efetuado a temperaturas menores. Isto pode ser explicado pelo fato de, a maiores temperaturas, a velocidade de reação, e portanto a velocidade de geração de gases, ser maior. Este maior volume de gás gerado pela reação, que flui para fora da pelota pelos poros, impede por mais tempo a penetração no interior da pelota do gás (CO₂, no caso)

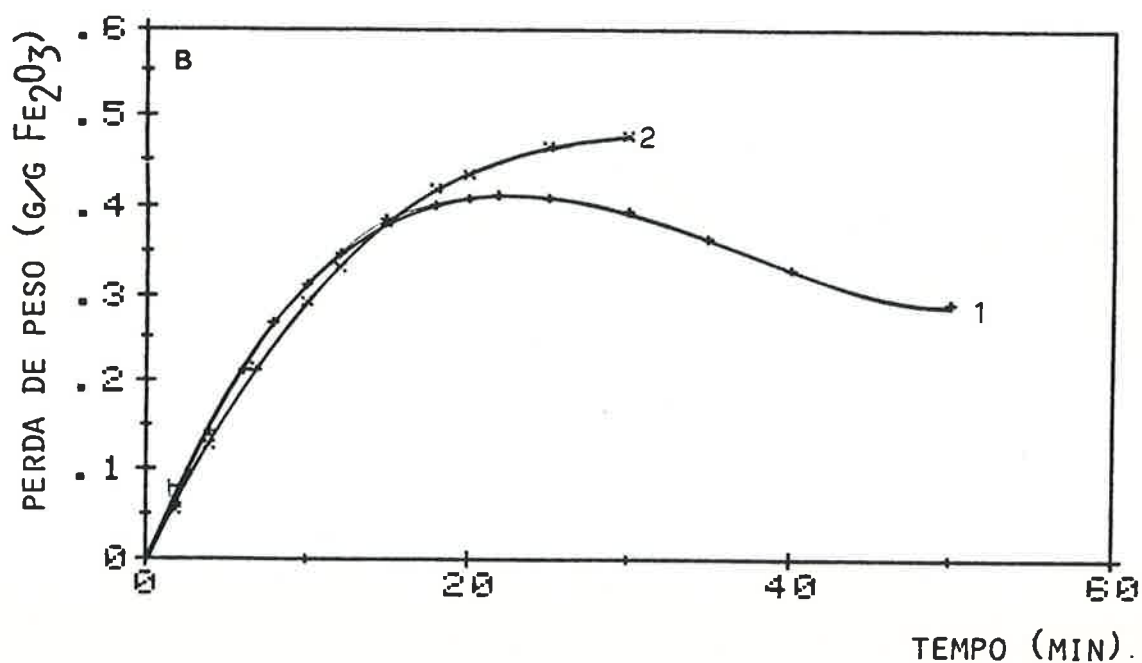
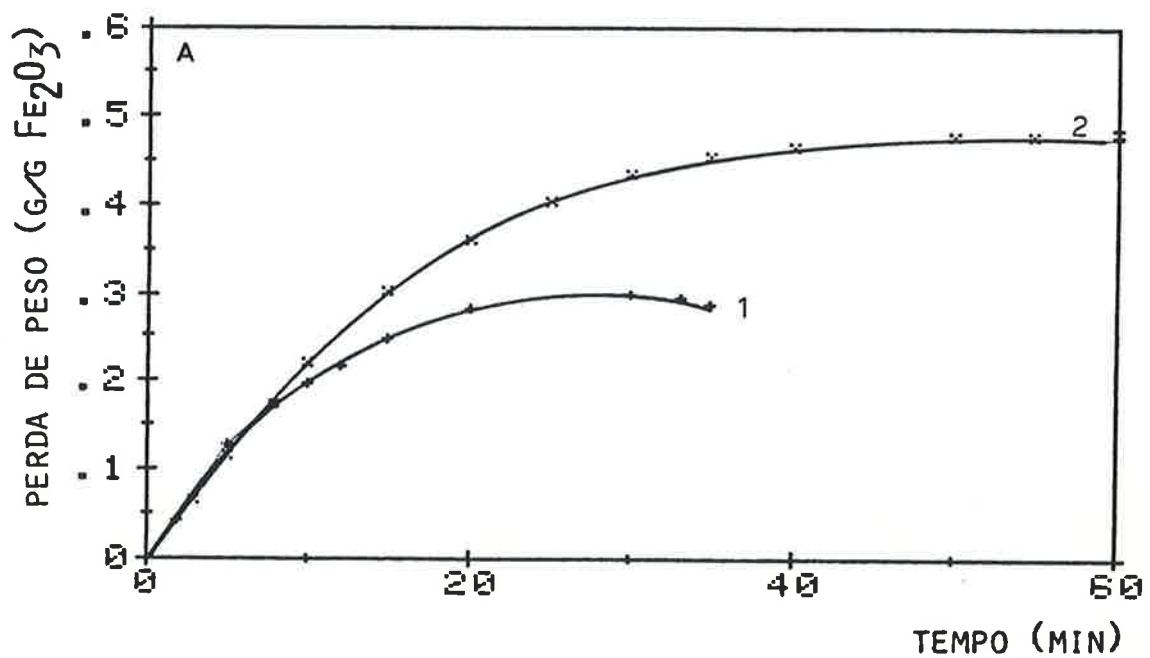


Fig. 23 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe₂O₃ inicial, em função de tempo em minutos, para pelotas tipo DV2: a) 1323K; 1 - sob fluxo de CO₂; 2 - sob fluxo de argônio; b) 1373; 1 - sob fluxo de CO₂; 2 - sob fluxo de argônio.

que flui no tubo de reação.

Foram também realizadas experiências nas quais suprimiu-se o fluxo de gás inerte no tubo de reação, mantendo-se apenas uma atmosfera inerte inicial, de modo que o gás gerado não fosse arrastado para fora do tubo de reação, mas permanecesse em torno da pelota. Com isso, junto à superfície da pelota tem-se pressões parciais de CO e CO₂ maiores do que as reinantes quando flui gás inerte no tubo. Os resultados obtidos são mostrados nas Figs. 24 e 25 para pelotas tipo DV2 e COQ2, respectivamente.

Estes resultados confirmam que há interação entre os ambientes gasosos externo e interno à pelota, com penetração do gás externo e diluição do CO e CO₂ internos à pelotas. A diminuição das pressões parciais dos gases reagentes torna menor a velocidade de reação; o excesso de gás gerado pela reação e que é transportado para fora da pelota através de sua estrutura porosa, dificulta a penetração do gás externo, e quanto maior a velocidade da reação, menor a penetração. Assim, esta penetração é dificultada para processos efetuados a temperaturas mais altas, quando se emprega redutor mais reativo, e no início da reação.

Ajersch { 85 } realizou experiências com briquetes auto-redutores de hematita e grafita sob fluxo de argônio; verificou que quando o fluxo era de 150 ml/min, após 8000 segundos obtinha 50% de reação, e sob um fluxo de 750 ml/min, obtinha 40% de redução para o mesmo tempo. Atribuiu estes resultados à reoxidação das camadas externas do briquete pelo oxigênio contido no argônio, que era de 3ppm.

Alguns cálculos permitem que se verifique a validade desta hipótese: os briquetes tinham 1cm de altura por 1cm de diâmetro, correspondendo então a um volume de 0,785cm³; adotando-se densidade de 2g/cm³, as amostras pesavam então 1,57g, aproximadamente; a perda de peso total é de aproximadamente 36%, o que corresponde a 0,565g; a diferença de 40% para 50% de reação corresponde então a

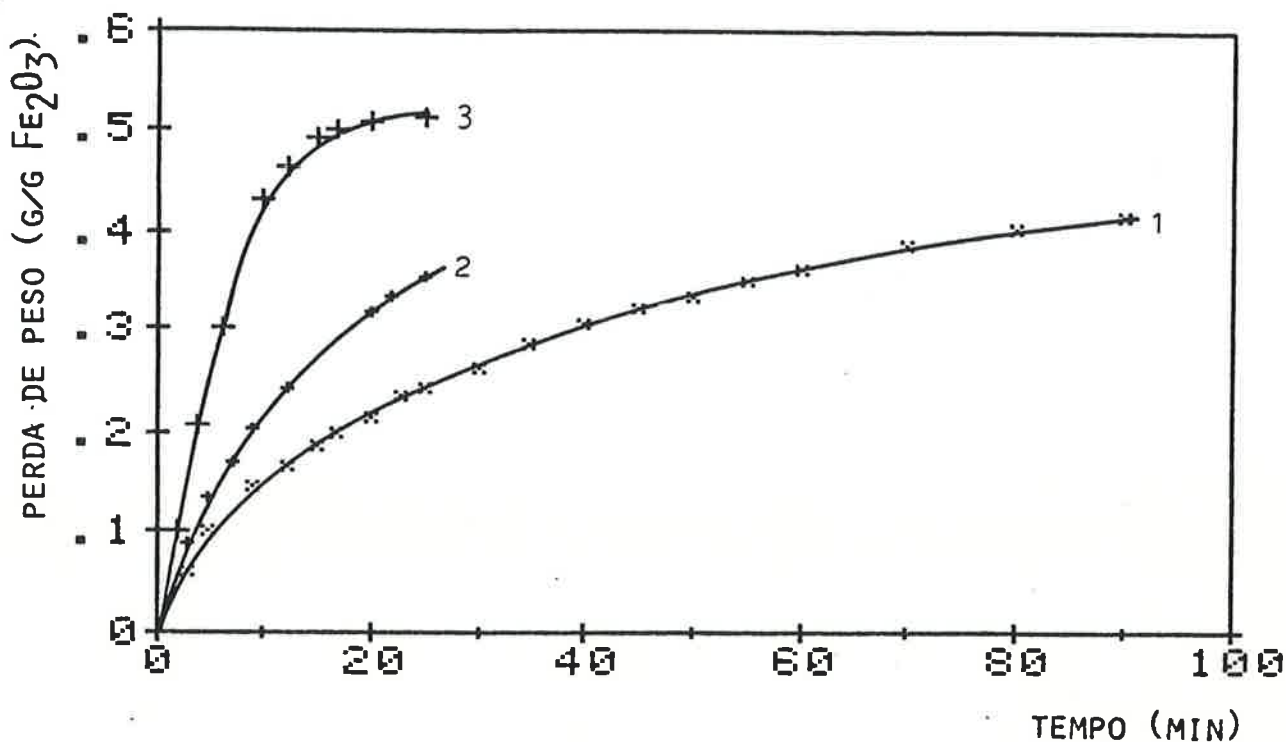


Fig.24 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelótas tipo DV2, sem fluxo de argônio: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

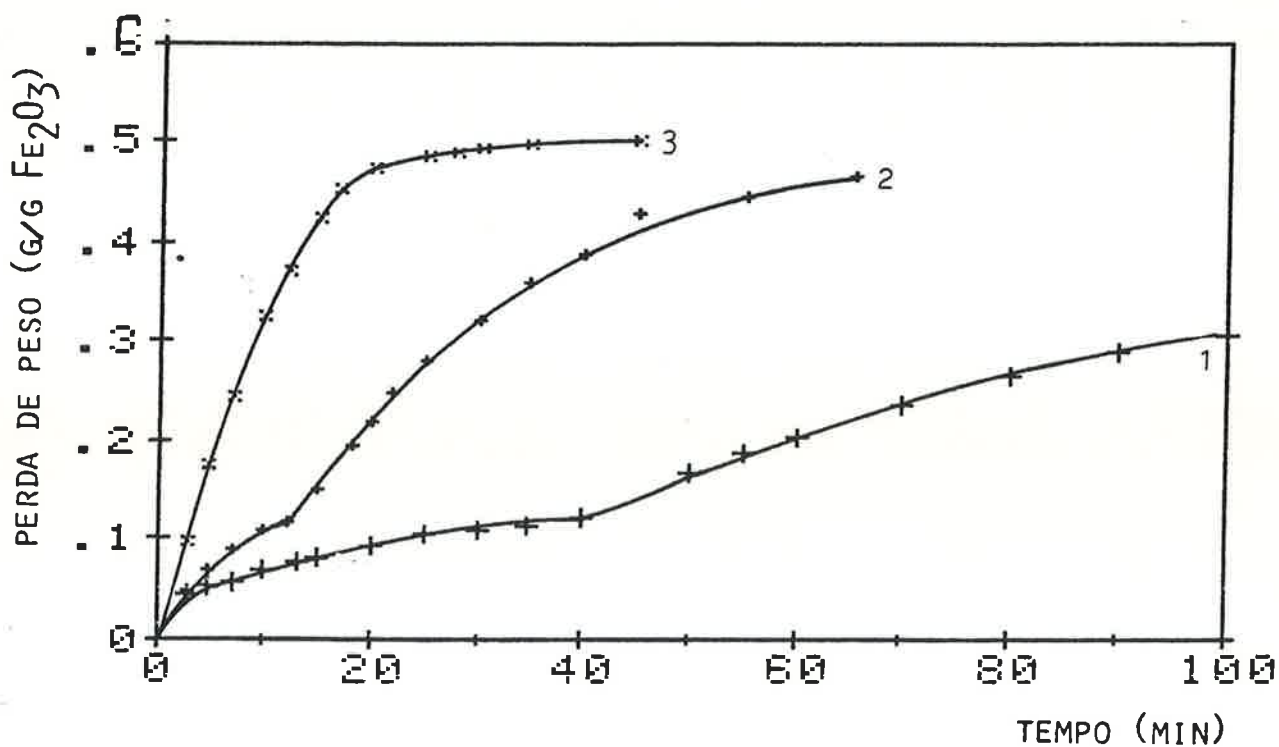


Fig.25 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelótas tipo COQ2, sem fluxo de argônio: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

0,0565g; este então deveria ser o peso do oxigênio extra no tubo de reação devido ao maior fluxo; este oxigênio se associa ao briquete, reoxidando material reduzido; ocorre que, em 8000 segundos, o volume a mais de argônio devido ao maior fluxo corresponde a aproximadamente 80 000ml (a diferença entre os fluxos é de 600ml/min); com 3ppm de oxigênio, estes 80 000ml contém $2,4 \times 10^{-4}$ l de oxigênio, que em condições normais de pressão e temperatura correspondem a aproximadamente 10^{-5} mol, ou $3,2 \times 10^{-4}$ g, o que é uma quantidade cerca de 180 vezes menor que a necessária para fornecer as diferenças de peso observadas pelo autor. Deste modo, verifica-se que a hipótese do autor é incorreta, e o fenômeno é devido a que, quanto maior o fluxo de argônio, maior a penetração deste no interior do briquete, diminuindo as pressões parciais dos gases reagentes, e conseqüentemente diminuindo a velocidade de reação.

Sohn e Szekely {20} estabeleceram um critério para a validade da hipótese segundo a qual a reação global é controlada por cinética química. Segundo este critério, o controle será por cinética química quando a velocidade da reação for tal que a penetração na mistura sólida dos gases da atmosfera que envolve a mistura seja impedida pelo fluxo de gases gerados no interior da mistura. Para isto deve-se levar em conta parâmetros como área da superfície da mistura, volume da mistura, difusividade efetiva e densidade das espécies gasosas envolvidas, concentrações dos gases na mistura e no ambiente, e a velocidade de geração de gases. Através de balanço de massa, os autores chegaram a equações diferenciais, que permitem prever a velocidade de reação acima da qual a hipótese é válida.

O parâmetro adimensional indicativo da penetração do gás externo na mistura é:

$$\phi^2 = \frac{v}{2\rho De} \left(\frac{V_p}{A_p} \right)^2 \quad (41)$$

onde:

v é a taxa de geração de gases pela reação em mols por unidade de tempo e de volume;

ρ é a densidade molar do gás ambiente;

D_e é a difusividade efetiva do gás;

V_p é o volume da mistura;

A_p é a área da superfície da mistura.

Os autores calcularam que para que a fração do gás ambiente externo seja menor que 5% no interior da mistura, o parâmetro ϕ^2 deve ser maior que 10.

Da expressão (41), pode-se tirar uma expressão para v , velocidade mínima de reação para que a atmosfera interna contenha no máximo 5% da externa, para uma amostra esférica de raio R :

$$v = 180 \frac{\rho D_e}{R^2} \quad (42)$$

Adotando-se $D_e = 0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ para misturas $(\text{CO}-\text{CO}_2)\text{-Ar}$, como adotaram Sohn e Szekely 20, e tomando-se a densidade molar a 1273K como sendo $9,44 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$, e $R = 0,8 \text{ cm}$, obtem-se para v :

$$\begin{aligned} v &= 180 \times 9,44 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{0,5 \text{ cm}^2}{\text{s}} \cdot \frac{1}{0,64 \text{ cm}^2} = \\ &= 1,327 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s} \end{aligned}$$

Para pelotas de $R = 0,8 \text{ cm}$, $V_p = 2,144 \text{ cm}^3$

$$\therefore v = 2,845 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$$

Isto significa que, para uma pelota de 0,8cm de raio, deve-se gerar $2.845 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ de gases (CO e CO_2) para que a penetra

ção do gás inerte seja menor que 5%. Em termos de peso, isto significa, supondo-se uma mistura de CO e CO₂ em partes iguais em peso, 0,102g/s por pelota como uma pelota pesa em torno de 4,200g antes da reação e perde aproximadamente 36% de seu peso (1,512g), a redução se completaria em 14,82s a esta velocidade. Na realidade, a 1000°C a reação leva mais de 7200s para se completar. Deste modo, segundo o critério desenvolvido por Sohn e Szekely {20}, a presença do gás ambiente no interior da pelota em geral é muito significativa para a maioria dos trabalhos de redução de minério de ferro por carbono. Uma estimativa baseada ainda nas equações propostas por estes pesquisadores indica que, no caso deste trabalho, para pelotas tipo DV2 a 1000°C, a porcentagem do gás inerte no interior da pelota é de 94%, para 50% de reação, e para pelotas tipo DV2B5, a 1100°C, é de 33%. Deve-se ressaltar que pelotas esféricas tem a geometria mais favorável à penetração do gás ambiente, pois tem a maior relação área superficial/volume. Alguns autores empregaram ca dinhos cilíndricos abertos apenas na extremidade superior {75,76}, portanto com pequena relação área superficial exposta/volume da mistura, o que diminui a penetração do gás inerte; mesmo nestes ca sos, ela continua significativa e não pode ser ignorada.

Tien e Turkdogan {23} desenvolveram um modelo levando em conta esta penetração, e chegaram a equações capazes de prever as pressões parciais de CO e CO₂ no interior da mistura. O Apêndice 2 apresenta um resumo do modelo proposto por estes autores.

4.1.7. Efeito da adição de Na₂CO₃

Foram feitas experiências nas quais adicionou-se à mistura base de minério de ferro e carbono na proporção molar de Fe₂O₃:C de 1:3, 5% de Na₂CO₃ (pelotas DV2B5 e COQ2B5). Os resultados de perda de peso em função do tempo são apresentados nas Figs.26 e 27.

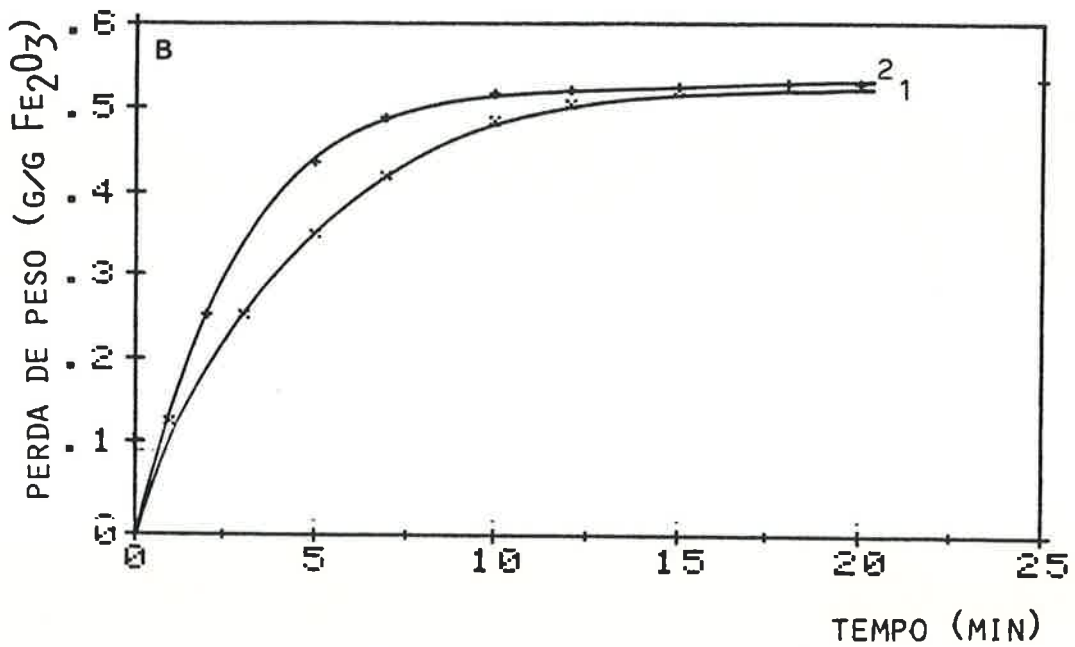
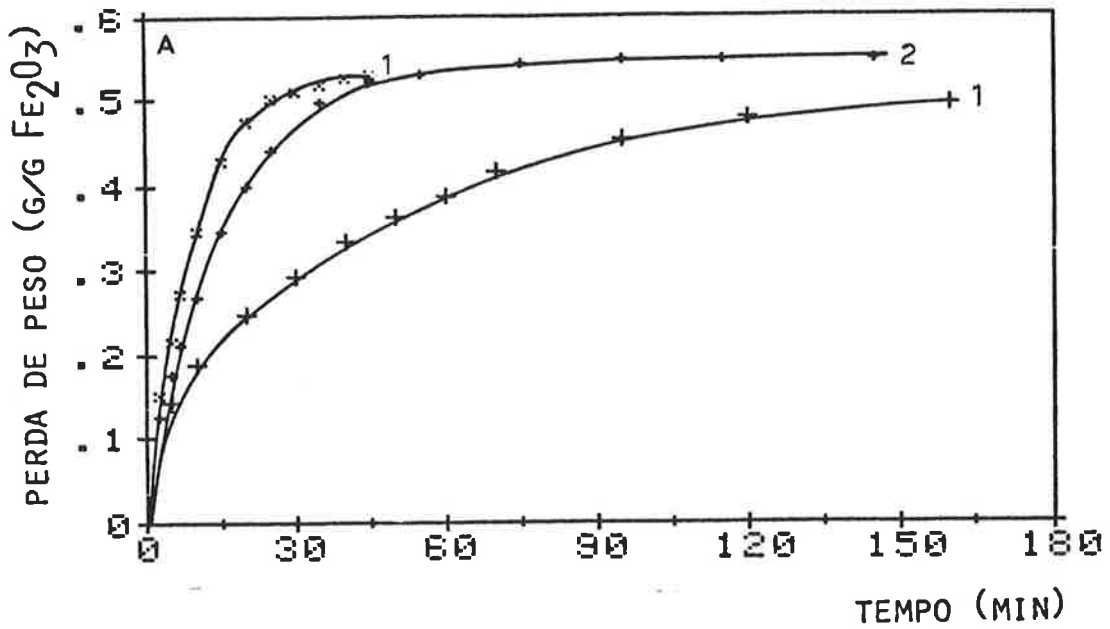


Fig.26 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2-B5: a) 1 - 1173K; 2 - 1223K; 3 - 1273K; b) 1 - 1323K; 2 - 1373K.

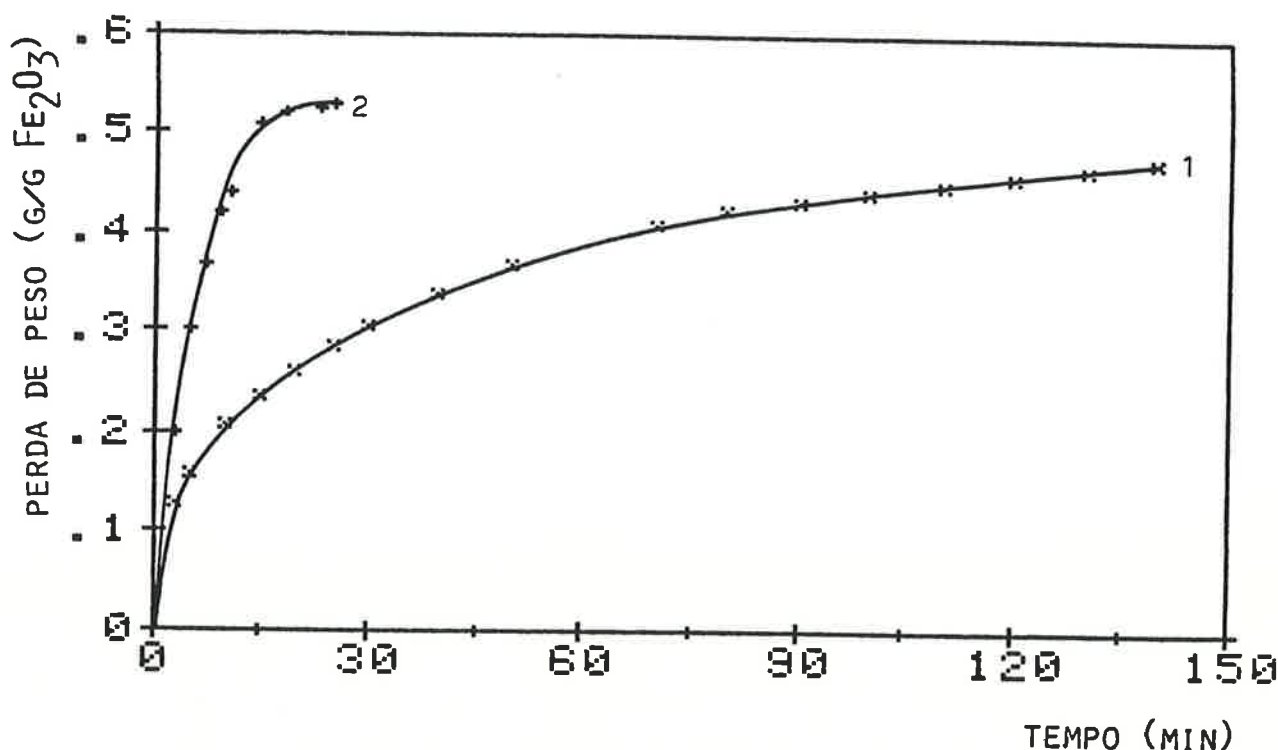


Fig.27 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo COQ2-B5, a: 1 - 1223K; 2 - 1373K.

A Tabela 13 apresenta as relações entre os tempos para atingir uma determinada conversão para pelotas sem e com a adição de Na_2CO_3 , quando o redutor é carvão vegetal desvolatizado (DV2) e coque (COQ2).

Os resultados obtidos mostram que a adição de Na_2CO_3 aumenta a velocidade global do processo. Este fenômeno foi observado também por Rao na redução de hematita {71} e magnetita {72} por carbono, e por Mourão et al {93} na redução de cassiterita por carvão vegetal. Nestes trabalhos empregou-se adições de 5% de Na_2CO_3 em peso sobre o peso da mistura minério-redutor. Ajersch {85} constatou que adições muito menores, de 0,1 a 0,5% de Na_2CO_3 , também aumentam a velocidade global. A Fig.28 apresenta resultados obtidos no

	Tempo p/atingir conversão sem Na_2CO_3 /Tempo para attingir a conversão com 5% de Na_2CO_3 .							
Conversão (g/g Fe_2O_3)	0,1		0,2		0,3		0,4	
Temperatura(K)	1173	1373	1173	1373	1173	1373	1173	1373
Tipo DV2	4,5	2,0	7,8	3,0	11,2	2,3	-	2,3
Tipo COQ2	25,0	2,2	39,4	2,0	-	2,0	-	1,9

Tabela 13 - Relações entre os tempos para attingir determinada conversão para pelotas sem e com adição de Na_2CO_3 para pelotas com carvão vegetal (DV2) e coque (COQ2)

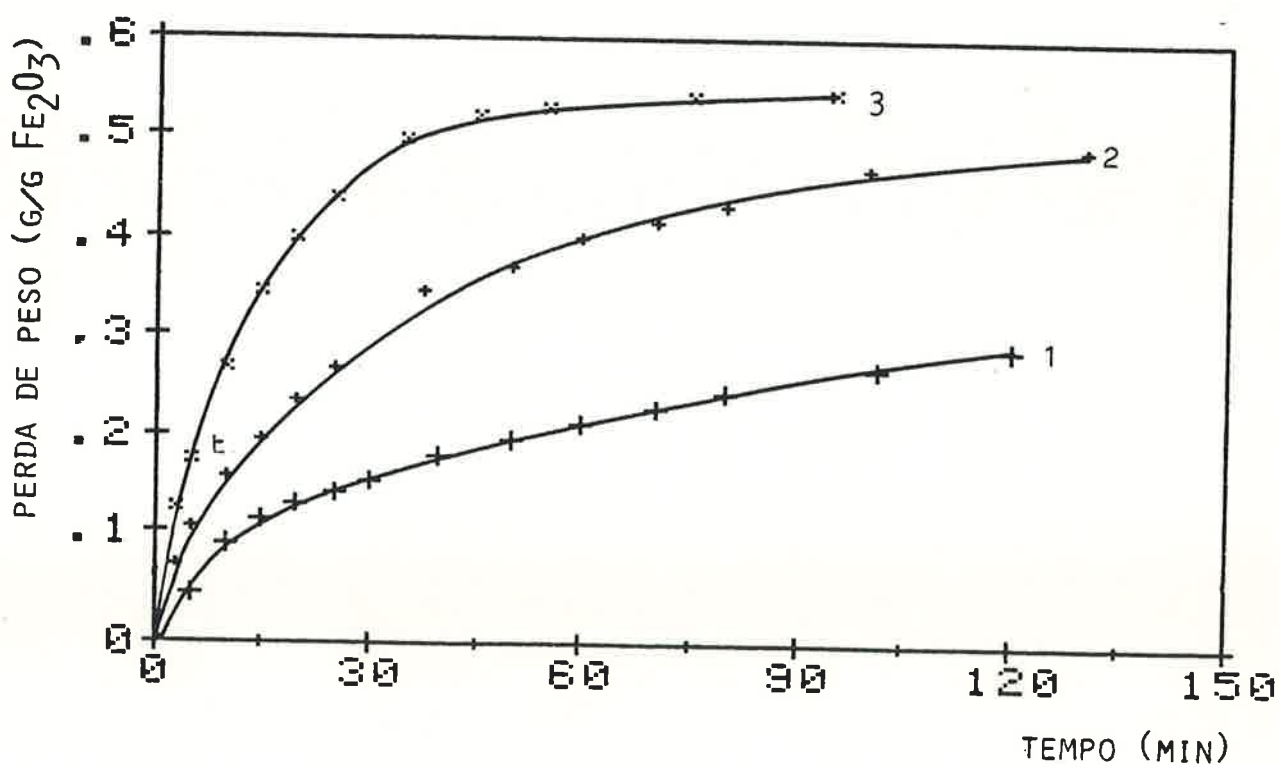


Fig.28 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K, para pelotas tipo: 1 - DV2; 2 - DV2-B1; 3 - DV2-B5.

presente trabalho, a 950°C, com adição de 1% e 5% de Na_2CO_3 , em comparação com a reação efetuada sem adição; estes resultados mostram que o aumento da quantidade de Na_2CO_3 de 1% para 5% aumenta a velocidade global, e que adições menores tem uma maior eficácia por unidade de peso adicionada.

Os valores obtidos para a relação entre os tempos para atingir uma determinada perda de peso para experiências sem e com a adição de Na_2CO_3 , mostrados na Tabela 13, indicam que esta relação é maior à temperatura de 950°C, e que aumenta conforme a reação progride, ao passo que a 1100°C a relação é menor e tende a manter-se aproximadamente constante com o progresso da reação. Nota-se ainda que para reações com coque como redutor, o efeito do Na_2CO_3 é maior do que quando é usado carvão vegetal, principalmente a temperaturas menores.

O carbonato de sódio é um forte catalisador da reação de Boudouard, como visto no item 2.3.4; como catalisador, ele abaixa a energia de ativação da reação, e portanto o seu efeito é mais pronunciado a temperaturas mais baixas. O aumento do efeito acelerador com o aumento da completação da reação, a baixas temperaturas, como o ocorrido a 950°C, é devido ao próprio aumento da velocidade, isto é, o aumento da velocidade diminui a penetração do gás inerte, de modo que a reação efetuada com adição de Na_2CO_3 ocorre com pressões parciais dos gases reagentes maiores que quando não há adição, em um mesmo estágio da reação. A temperaturas maiores, a velocidade é maior e a penetração do gás inerte é menor, de tal forma que a relação entre as velocidades de reação sem e com a adição de Na_2CO_3 não se altera. Apenas nos instantes iniciais a relação entre as velocidades é um pouco menor (a altas temperaturas) e isto pode ser creditado à maior influência de transporte de calor nos primeiros instantes.

Os resultados obtidos nesta série de experiências evidenciam no

vamente que a velocidade do processo é influenciada por fenômenos de transporte e pela etapa química, e que a etapa química é controlada pela reação de Boudouard.

4.1.8 Efeito das adições de cal, bentonita e cimento

Um dos métodos cogitados para conferir resistência mecânica a pelotas auto-redutoras é o processo Grancold de pelotização a frio {94}, que consiste em adicionar-se à mistura de pelotização cimento Portland. A fim de verificar a influência desta adição na cinética de reação, foram preparadas pelotas auto-redutoras às quais adicionou-se 10% em peso da mistura base de cimento Portland. A Tabela 9 fornece a composição das pelotas (DV2CIM e COQ2CIM, para carvão vegetal desvolatilizado e coque como redutor, respectivamente). Os resultados dos ensaios termogravimétricos efetuados são mostrados nas Figs.29 e 30.

Foram também feitas experiências, a 950°C, com pelotas auto-redutoras contendo carvão vegetal, às quais adicionou-se 1,5% de cal ou 1,5% de bentonita como aglomerantes. Os resultados obtidos a 1223K são apresentados na Fig.31, juntamente com os resultados obtidos com pelotas com cimento e com pelotas sem aglomerantes.

Estes resultados indicam que a adição de cimento Portland, cal ou bentonita aumentam a velocidade de reação.

Seaton et al {80} verificaram que o aumento do teor de cal de 2 para 7% em pelotas auto-redutoras aumentava a velocidade de reação, mas não apresentaram uma justificativa para este fenômeno. Não foram encontradas na literatura referências sobre o efeito das outras adições empregadas.

Também não existem dados sobre o poder catalisador destas adições sobre a reação de Boudouard. Taylor e Neville {65} estudaram

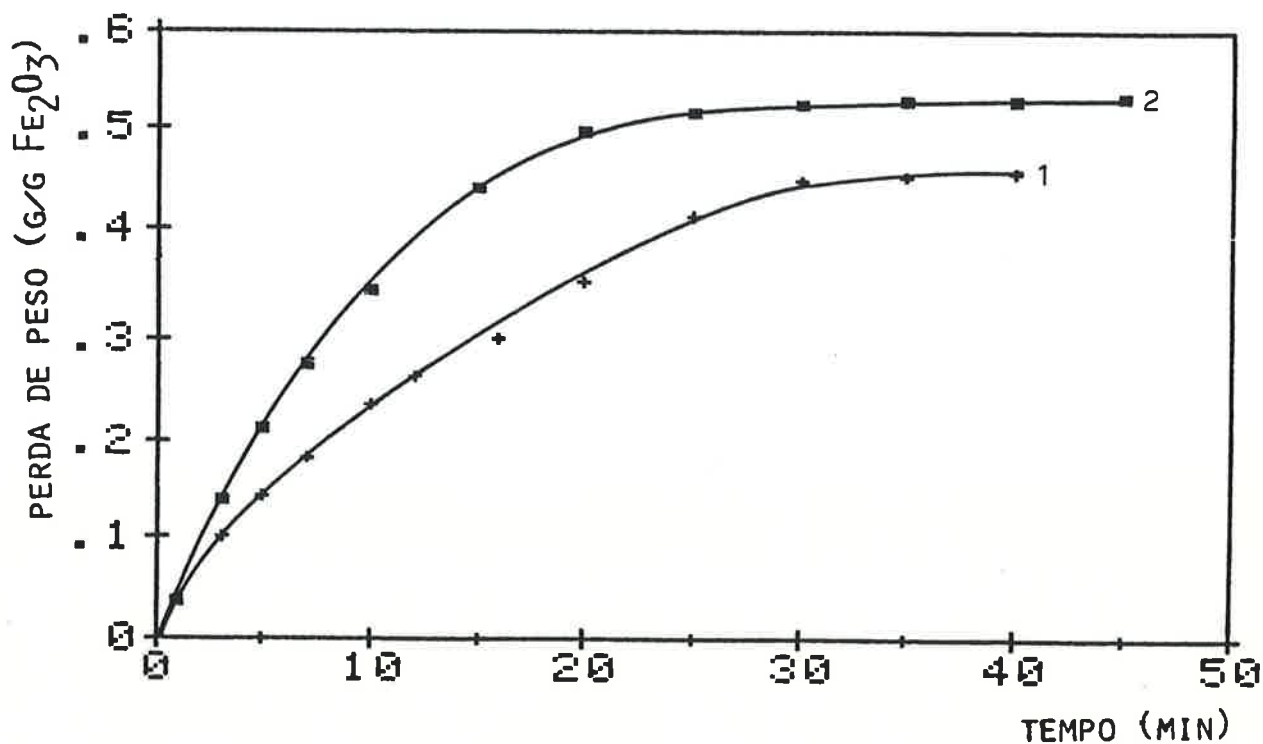


Fig.29 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotãs tipo DV2-CIM, a: 1 - 1223K; 2 - 1323K

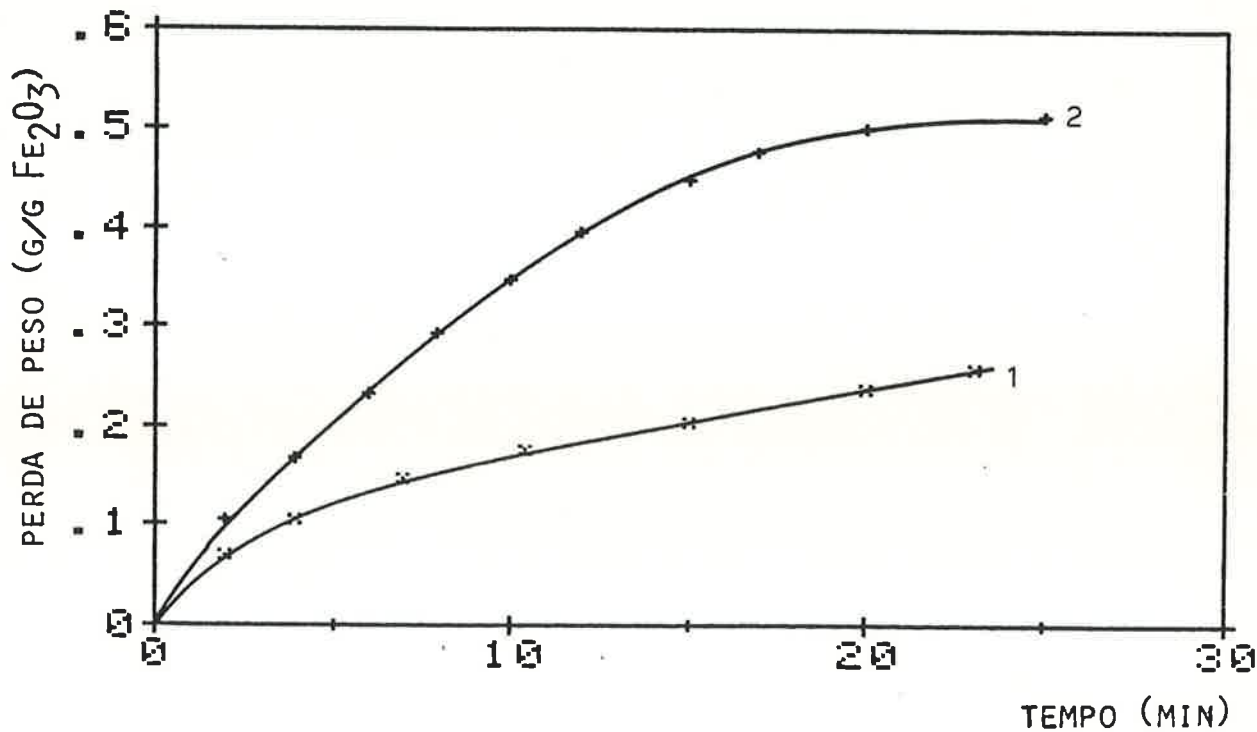


Fig.30 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotãs tipo COQ2 CIM, a: 1 - 1223K; 2 - 1337K.

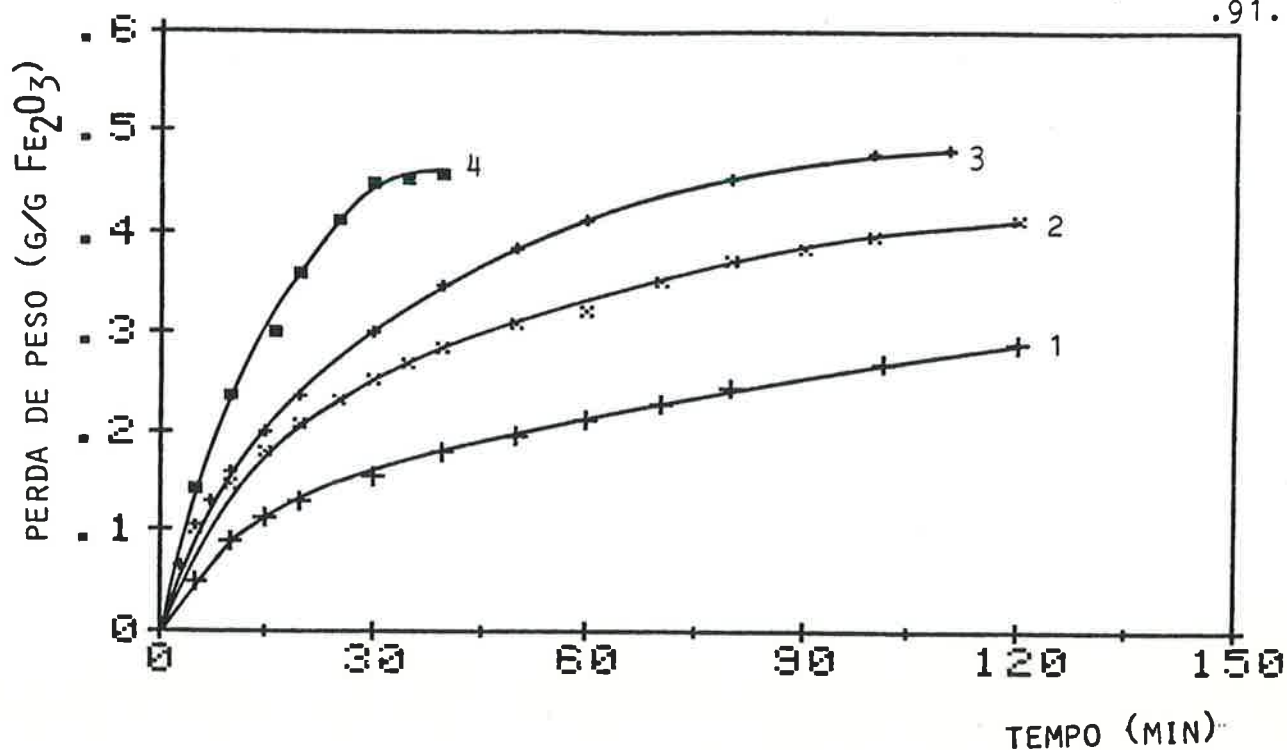


Fig.31 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K, para pelotas tipo: 1 - DV2; 2 - DV2BEN; 3 - DV2CAL; 4 - DV2CIM.

o efeito de várias substâncias sobre a reação de Boudouard, e verificaram que o efeito do $CaCO_3$ é desprezível. Como também foi estabelecido que carbonatos são mais eficientes que óxidos como catalisadores da reação de Boudouard, é pouco provável que CaO seja forte catalisador desta reação.

Por outro lado, sabe-se {95} que a adição de CaO aos óxidos de ferro aumenta a velocidade de redução destes óxidos por misturas CO/CO_2 . Como a redução dos óxidos não é controladora da etapa química, sendo normalmente muito mais rápida que a reação de Boudouard, este fato não explica o aumento da velocidade global.

Poderia-se pensar no aumento da quantidade de álcalis ($Na_2O + K_2O$) como um fator importante no aumento da velocidade global; a Tabela 14 fornece a soma das porcentagens em peso destes óxidos, para as pelotas ensaiadas.

Os valores obtidos mostram que é pouco provável que as diferen-

Tipo de Pelota	Na ₂ O + K ₂ O (% em peso)
DV2	0,1250
DV2CAL	0,1248
DV2CIM	0,1818
DV2BEN	0,1517

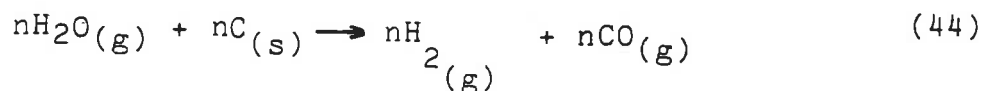
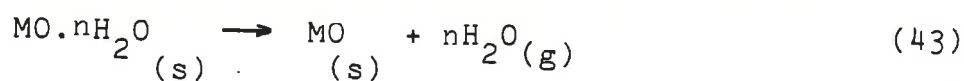
Tabela 14 - Porcentagem de peso de Na₂O + K₂O em pelotas tipo DV2, DV2CAL, DV2CIM e DV2BEN.

Tipo de Pelota	Perda ao Fogo(%)
DV2 - CIM	1,258
DV2 - CAL	0,489
DV2 - BEN	0,287

Tabela 15 - Perda ao fogo de pelotas tipo DV2-BEN, DV2CAL e DV2CIM

ças de velocidade obtidas sejam devidas aos diferentes teores de álcalis, que apresentam variação muito pequena entre os tipos de pelotas ensaiadas.

A explicação mais provável para o aumento da velocidade global quando são empregadas aquelas adições está relacionada com a água de cristalização presente em cada uma delas, e que não é eliminada na secagem. Durante a reação, a temperaturas relativamente altas, pode ocorrer:



onde MO é um óxido passível de hidratação (CaO, MgO)

Estas reações fornecem hidrogênio para a redução, bem como monóxido de carbono extra; a redução regenera o H₂O, que assim partici

pa do ciclo gaseificação/redução até ser totalmente transportado para fora da pelota.

A adição deliberada de H_2O à carga para redução direta de minério de ferro por carvão foi estudada por Osório e Rupp { 96 }, que mostraram que há um aumento na velocidade global da reação (diminuição no tempo para se atingir uma mesma redução); estes autores verificaram que o aumento da quantidade de água adicionada aumentava a velocidade global, até um determinado valor a partir do qual aumentos subsequentes diminuíam a velocidade, a $950^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$. A $1050^{\circ}C$, a velocidade continuava aumentando para os mesmos aumentos de quantidade de água, nas condições experimentais daqueles pesquisadores, que não forneceram os valores específicos das adições de água.

Walker et al { 57 } relataram que a gaseificação de carbono por H_2O é três vezes mais rápida que por CO_2 . Yang e Wong 97 também verificaram que existem diferenças importantes no mecanismo fundamental da reação de carbono com H_2O ou CO_2 , e seus resultados confirmam, pelo menos qualitativamente, aqueles reportados por Walker.

Deste modo, o hidrogênio e o monóxido de carbono formados pela interação do H_2O com o carbono, reduzem o óxido de ferro, formando mais H_2O que retorna ao ciclo até ser transportado para o exterior da pelota. O ciclo do hidrogênio é mais rápido que o do CO_2 , e há então uma aceleração da reação de Boudouard e conseqüente aumento da velocidade do processo global.

A Tabela 15 fornece a perda ao fogo inicial das pelotas ensaiadas, e juntamente com a Fig.31 observa-se que a ordem de maiores perdas ao fogo (que basicamente é composta de H_2O) é a mesma das maiores velocidades globais (pelotas com cimento, cal e bentonita, em ordem decrescente). Observa-se também na Fig.31 que o maior efeito ocorre nos instantes iniciais da reação, que é quando o ciclo

H_2/H_2O é mais ativo.

Para confirmar experimentalmente o efeito da água de cristalização sobre a cinética global, foi feita experiência direta da seguinte maneira: foram preparadas três misturas hematita - carvão vegetal, para serem reduzidas a $950^\circ C$, em cadinho de aço inoxidável (as misturas não foram aglomeradas, para não ser necessária a adição de água). A uma delas foi adicionado 10% em peso de cimento Portland, previamente hidratado com 14% de perda ao fogo e desaglomerado; à outra foi adicionado 8,6% em peso de cimento Portland previamente calcinado a $950^\circ C$ por 1 hora, sob fluxo de argônio; e à terceira mistura não foi feita adição alguma. Os resultados dos ensaios termogravimétricos efetuados com cada mistura estão mostrados na Fig. 32B. Observa-se que para misturas sem adição e com adição de cimento Portland calcinado, a velocidade de reação é praticamente a mesma, indicando que não há efeito dos constituintes do cimento sobre a velocidade da reação. Já no caso de misturas contendo cimento hidratado (com 14% de perda ao fogo), houve um sensível aumento na velocidade de reação, confirmando diretamente a hipótese de que adições de cimento Portland, cal e bentonita aumentam a velocidade de reação devido à liberação de água de cristalização que participa do ciclo gaseificação do carbono/redução do óxido.

Outra evidência que reforça a hipótese foi obtida fazendo-se experiências com a hematita sem calcinar, e comparando com resultados obtidos com hematita calcinada. A Fig. 32A mostra os resultados obtidos, onde se observa uma maior velocidade de reação para pelotas com hematita não calcinada. Como mostra a Tabela 9, a hematita não calcinada contém 1,89% em peso de perda ao fogo, que pode ser considerada basicamente como água de cristalização.

4.1.9 Efeito da matéria volátil presente no redutor

A fim de verificar-se o efeito da matéria volátil presente em

redutores carbonosos sólidos, foram efetuadas experiências com carvão vegetal não-desvolatizado e com carvão fóssil nacional, cujas análises imediatas são fornecidas nas Tabelas 5 e 6 respectivamente. As pelotas ensaiadas (CMV e CMIN, Tabela 9) continha a mesma proporção de Fe_2O_3 : C_{fixo} das pelotas DV2, ou seja, 1:3. Os resultados dos ensaios termogravimétricos são apresentados nas Figs. 33 e 34; são apresentadas duas curvas para cada experiência: uma correspondendo à perda de peso realmente medida por grama de Fe_2O_3 , e outra na qual descontou-se da perda de peso medida a cada instante o peso correspondente à matéria volátil contida inicialmente no reductor empregado na pelota.

Comparando-se os resultados com os obtidos com carvão vegetal desvolatizado (Fig.12) ou com coque (Fig.13, nota-se que o despreendimento de matéria volátil afeta a velocidade da reação além do que seria esperado se os voláteis liberados não participassem da reação; deste modo, os gases formados participam do ciclo redução do minério/gaseificação do carbono, antes de serem transportados para fora das pelotas.

Observa-se também, principalmente na Fig.34b, que a perda de

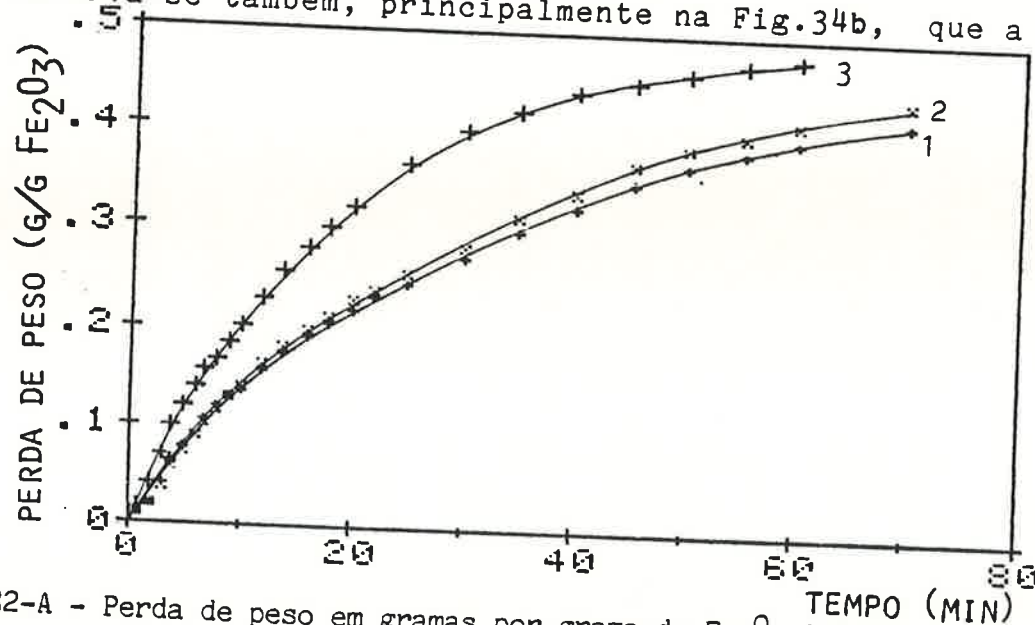


Fig.32-A - Perda de peso em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial em função do tempo em minutos a 1223K, para mistura DV2; 1 - sem adição; 2 - com 10% de cimento calcinado; 3 - com 10% de cimento hidratado.

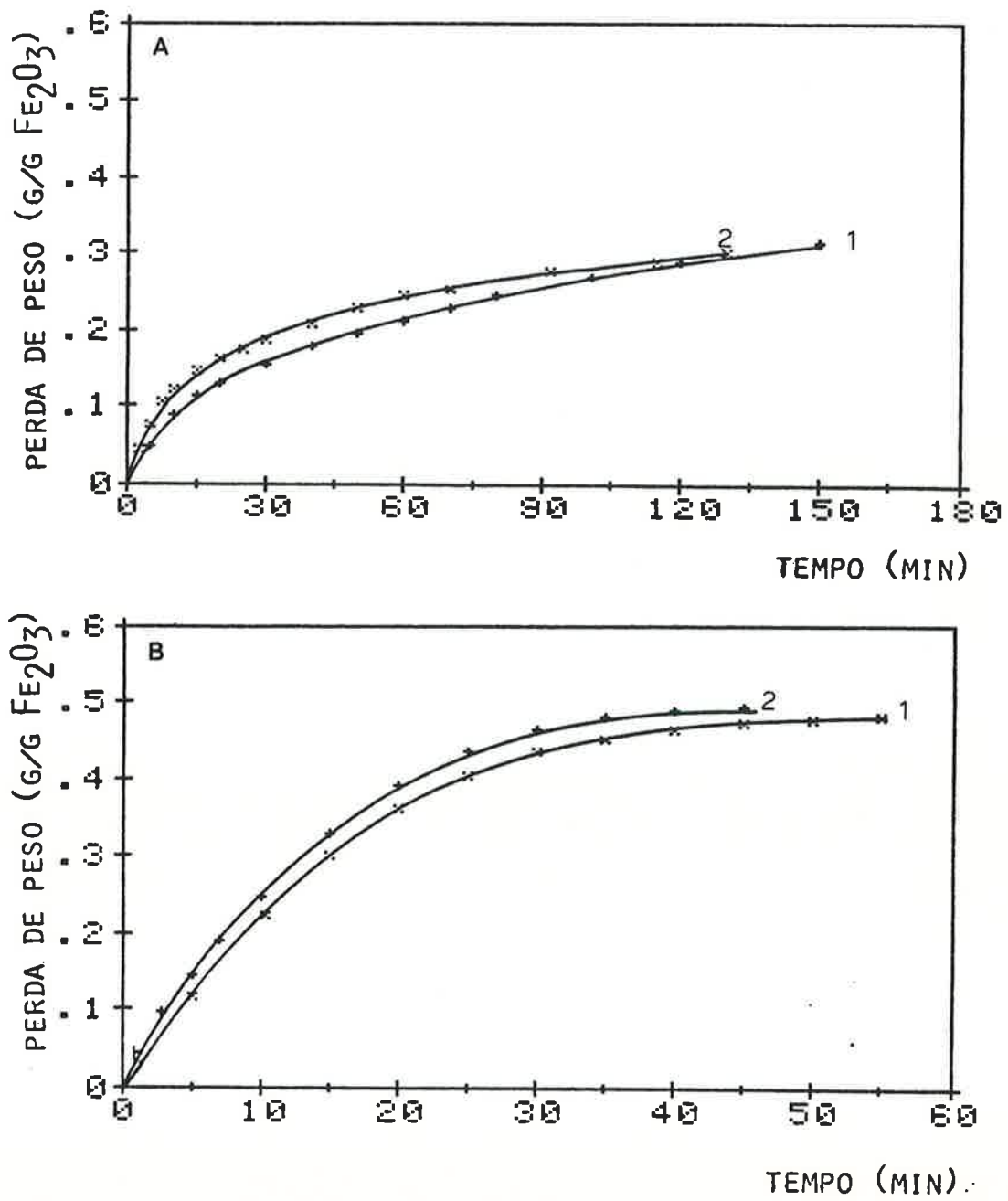


Fig.32B - Perda de peso, em gramas por grama de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo DV2 (1) e DVH (2), a: a) 1223K; b) 1323K.

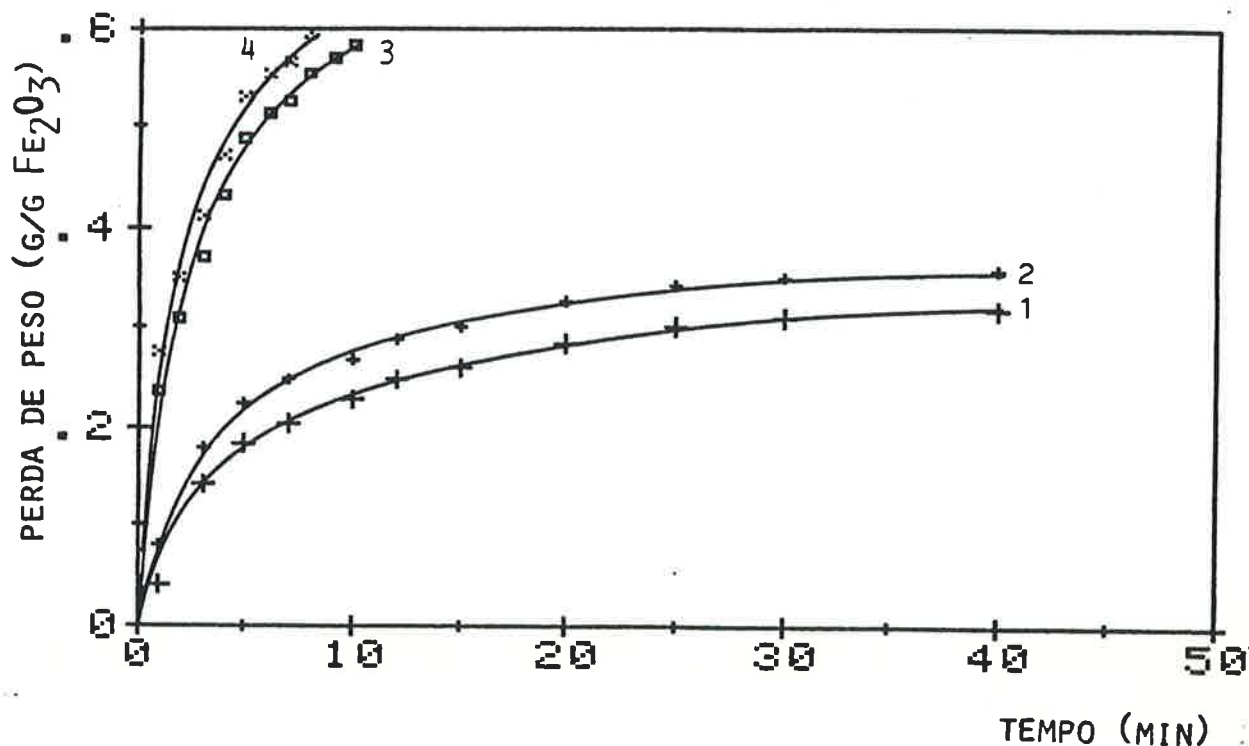


Fig.33 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe_2O_3 inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas³ tipo CMV: 1 - 1223K, descontando material volátil; 2 - 1237K; 3 - 1323K, descontando material volátil; 4 - 1323K.

peso final, descontada a matéria volátil, é menor que a observada quando o redutor não contém matéria volátil, indicando que parte do oxigênio perdido pelos óxidos associou-se à matéria volátil, e não ao carbono fixo do redutor.

Rios et al { 98 } estudaram a composição da fase gasosa liberada na desvolatilização de carvão vegetal de madeira; determinaram que as substâncias predominantes contidas na fase gasosa são H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e em alguns carvões, C_2H_6 ; a liberação de umidade e voláteis condensáveis em baixas temperaturas não foi avaliada. Verificaram também que, independentemente da temperatura de carbonização, a composição da fase gasosa é marcada predominantemente pelas presenças de H_2 e CO .

Caldeira Filho { 99 } relata que na desvolatilização de carvões fósseis, a fase gasosa é composta principalmente por H_2 , H_2O , CO , CO_2

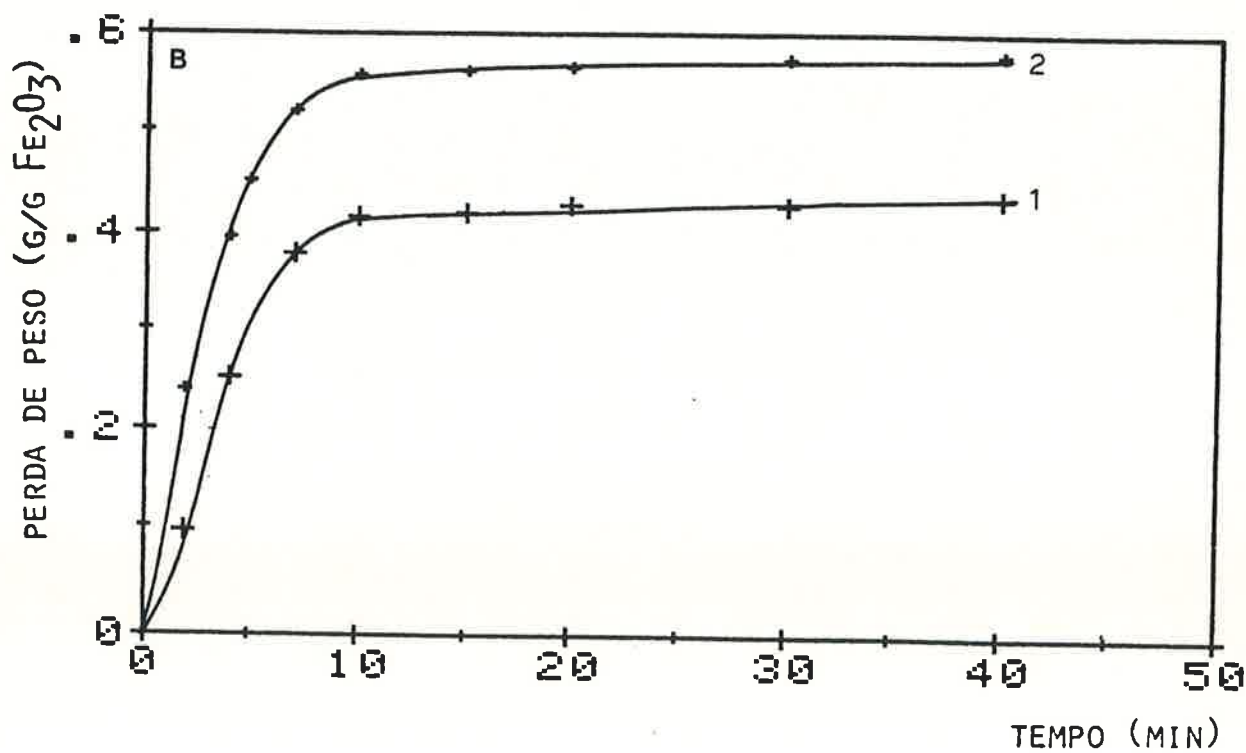
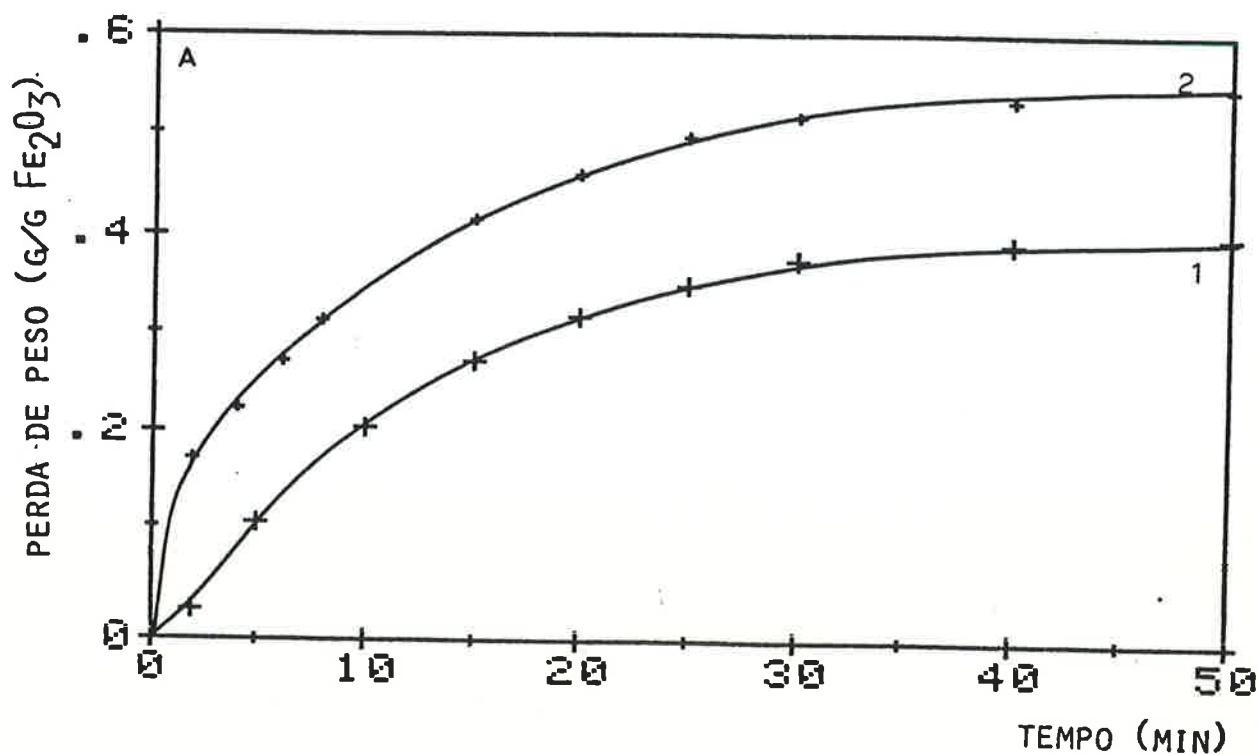


Fig.34 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, para pelotas tipo CMIN:
 A - 1: 1223K, descontando matéria volátil; 2 - 1223K.
 B - 1 - 1323K, descontando matéria volátil; 2 - 1323K.

HCN, CH_4 e C_2H_6 . Assim, pelotas contendo carvão vegetal com 14,39% de matéria volátil ou carvão fóssil com 31,61% de matéria volátil, liberam significativa quantidade de gases que participam do ciclo redução/gaseificação, acelerando o processo devido a: 1) maior quantidade de gases reagentes; 2) maior dificuldade de penetração do gás inerte devido ao maior fluxo de gases para fora da pelota; 3) maior velocidade do ciclo devido à presença de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ na fase gasosa; 4) excesso aparente de carbono, pois parte da redução é efetuada pelos voláteis.

Estes gases são liberados desde o início do processo, e o tempo de liberação depende da temperatura, sendo menor quanto maior a temperatura. Deste modo, podem haver condições redutoras tais que possa haver redução dos três óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) simultaneamente, não ocorrendo etapas distintas para a redução de cada um. Isto pode ter implicações nas transformações estruturais que ocorrem durante a reação, que serão discutidas no item 5.2.

4.1.10 Efeito da quantidade de redutor

Foram efetuadas experiências de termogravimetria de pelotas nas quais variou-se a quantidade de redutor; os resultados obtidos são apresentados nas Figs. 35 e 36, para pelotas contendo carvão vegetal desvolatizado, e nas Figs. 37 e 38 para pelotas com coque nas quais a relação $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{C}$ é de 1:2; 1:3; 1:4 e 1:5 a 1100°C e 1:3, 1:4 e 1:5 a 950°C para pelotas com carvão vegetal e 1:3 e 1:5 para pelotas com coque.

Observa-se que o aumento da quantidade de redutor aumenta a velocidade de reação, e que este aumento tende a ser maior nos estágios mais avançados da reação. Estes resultados são análogos aos obtidos por Padilla et al {78} na redução de cassiterita por carbono, e por Rao {75} na redução de hematita por carbono.

O aumento de velocidade observado quando é aumentada a quantida

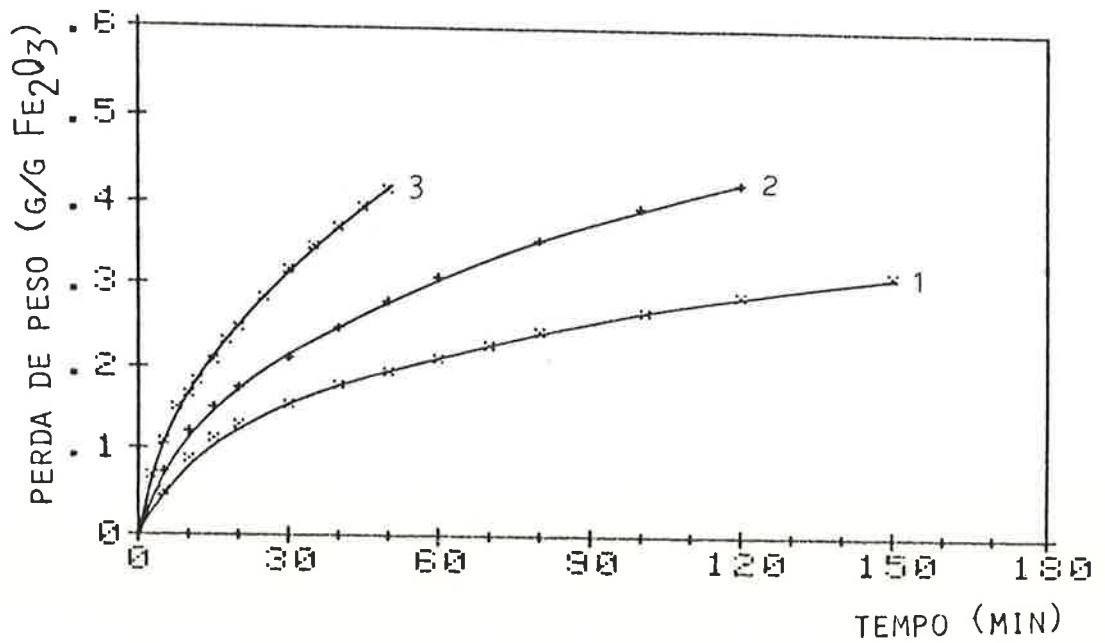


Fig.35 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K, para pelotas tipo: 1 - DV2; 2 - DV3; 3 DV4.

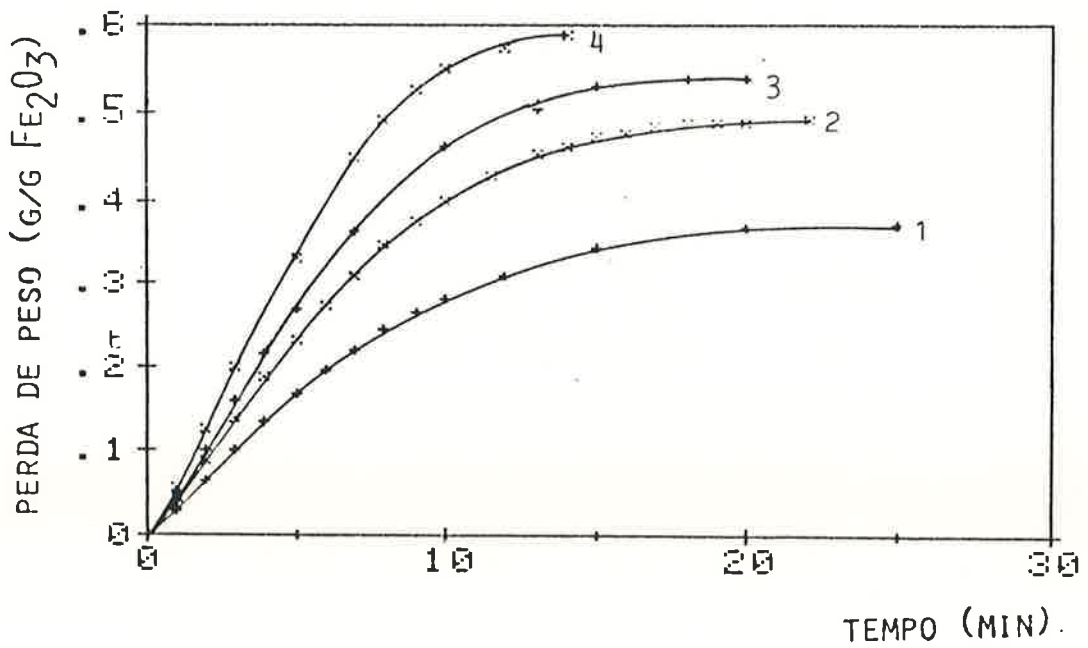


Fig.36 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, a 1373K, para pelotas: 1 - DV1; 2-DV2; 3 - DV3; 4 - DV4.

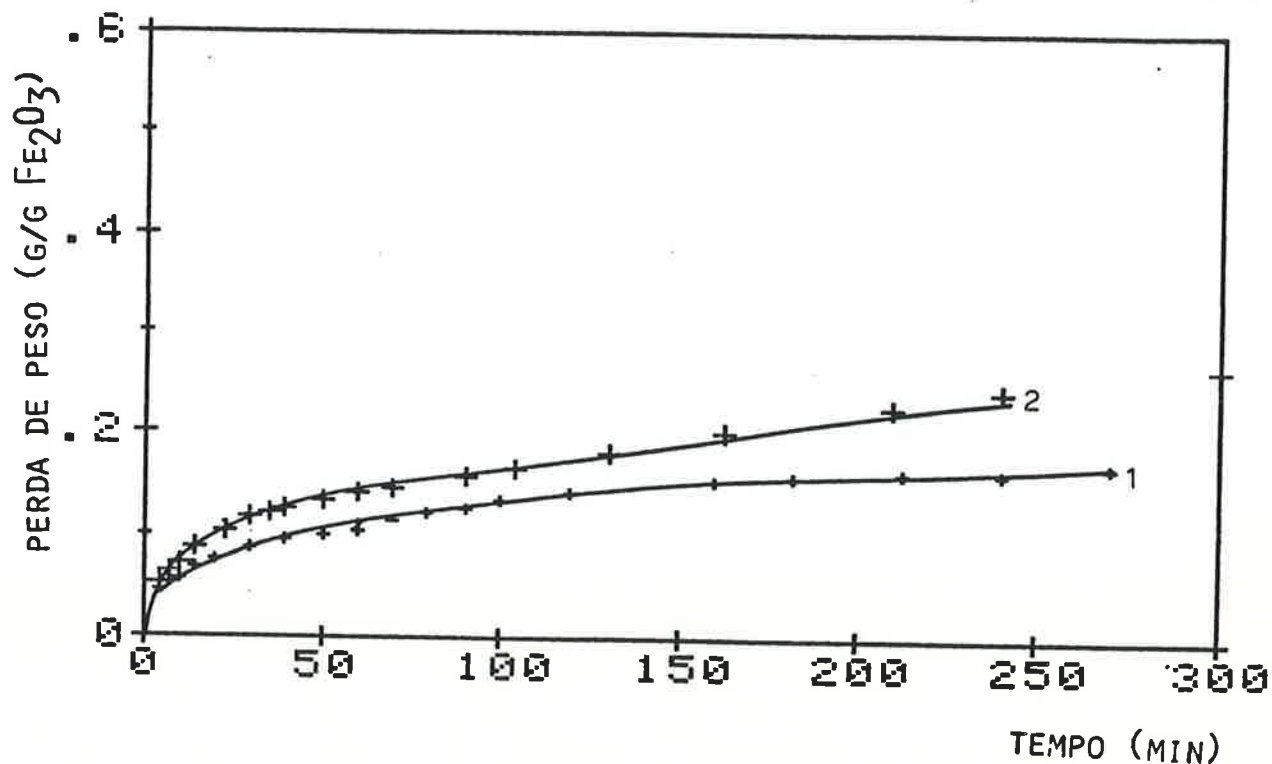


Fig.37 - Perda de peso, em gramas por gramas de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, a 1223K, para pelotas: 1 - CO₂; 2 - CO₄.

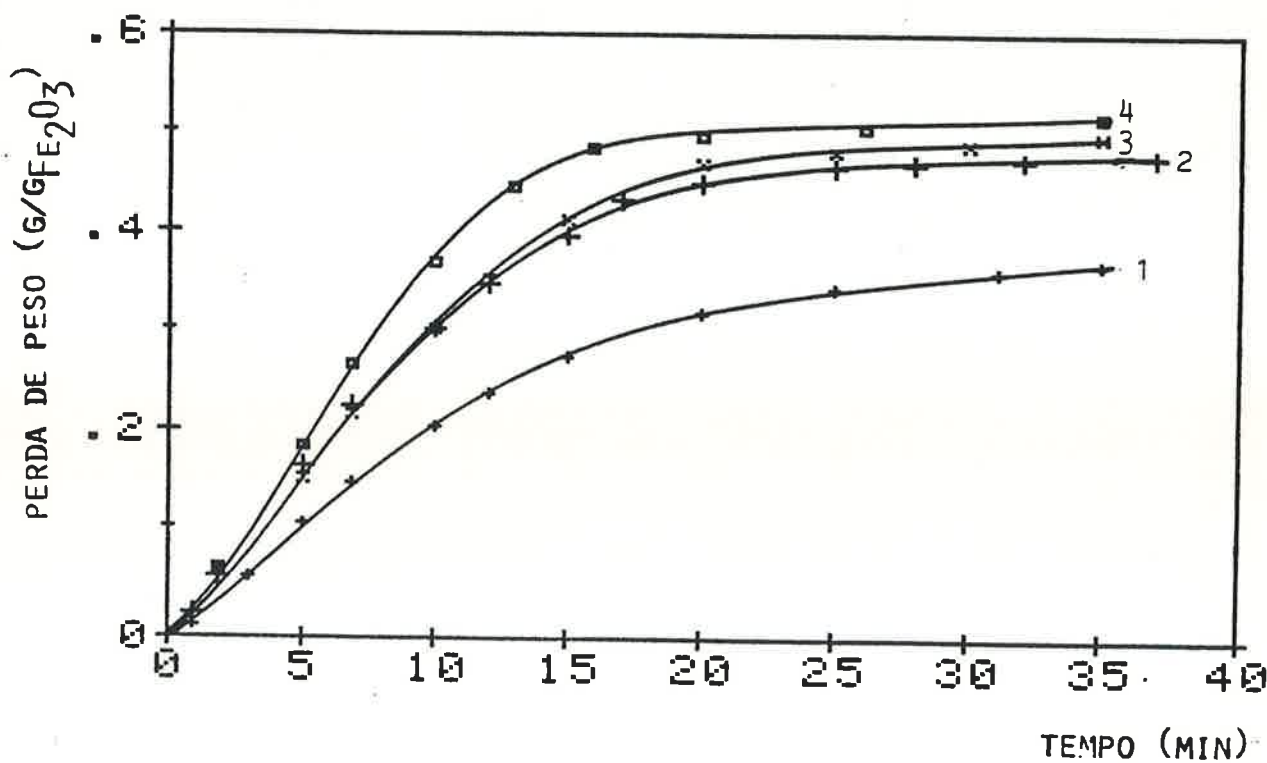


Fig.38 - Perda de peso, em gramas por grama de Fe₂O₃ inicial, em função do tempo em minutos, a 1373K, para pelotas: 1 - CO₁; 2 - CO₂; 3 - CO₃; 4 - CO₄.

de de redutor é devido a: 1) maior área de superfície do redutor disponível para a reação; 2) diminuição mais lenta desta área com o progresso da reação, isto é, quando tem mais partículas reagindo com a mesma quantidade de oxigênio contido no Fe_2O_3 , cada partícula é menos consumida para um mesmo consumo de oxigênio; 3) maiores pressões parciais de CO e CO_2 para uma mesma etapa de reação, devidas a menor penetração do gás inerte, que é dificultada pela maior velocidade de geração de gases. Deste modo, há então tendência de aumentar a diferença entre as velocidades de reações efetuadas com teores diferentes de redutor, conforme a reação progride. Deve-se notar que os resultados estão apresentados na forma de perda de peso por grama de Fe_2O_3 inicial; em termos de perda de peso total, como o aumento da quantidade relativa de redutor diminui a quantidade de Fe_2O_3 presente nas pelotas, os resultados podem ser contraditórios.

4.1.11 Efeito catalisador do ferro formado

Resultado interessante foi o obtido na experiência com pelota contendo coque como redutor, a 950°C , sem fluxo de gás inerte (Fig. 25). Observa-se uma brusca descontinuidade, com aumento significativo da velocidade de reação, aproximadamente no estágio de reação que corresponde ao aparecimento de ferro metálico como produto de reação. Este efeito aparece menos intenso a 1000°C , para o mesmo tipo de experiência e a 950°C para experiências efetuadas com fluxo de gás inerte, ainda para pelotas com coque. O fenômeno não foi observado em experiências com pelotas contendo carvão vegetal.

Este fenômeno pode ser atribuído à catálise da reação de gaseificação do carbono por CO_2 , pelo ferro metálico formado que, como visto no item 2.3.4, é um bom catalisador desta reação.

Rao [75] concluiu que, em suas experiências de redução de hematita por carbono amorfo, houve catálise da reação pelo ferro formado, com base no valor de energia de ativação aparente obti

da de 301kJ/mol inferior à da reação de Boudouard (360 kJ/mol). Fruehan{76} não observou o fenômeno na redução de Fe_2O_3 e "FeO" por carvão de côco, coque e carvão fóssil desvolatilizado. Entretanto, para verificar a possibilidade de haver catálise pelo produto em sistema óxido-carbono, efetuou redução de NiO por carvão de côco e por grafite; observou um grande aumento de velocidade na reação efetuada com grafite, a partir do instante da formação de Ni metálico, demonstrando a possibilidade do produto catalisar reações deste tipo. O efeito sobre a reação com carvão de côco foi muito pequeno, o que confirma que carvões menos reativos são mais sujeitos a catálise, como mostrado por Turkdogan et al {66}; estes autores mostraram ainda que o aumento da pressão parcial de CO_2 , mantendo constante a relação PCO_2/PCO , aumenta o efeito catalisador do ferro sobre coque.

Deste modo, o aumento de velocidade de reação, a partir de certo estágio, observado neste trabalho para pelotas contendo coque, é devido à catálise da reação de Boudouard pelo ferro formado, e o fenômeno é mais pronunciado em experiências sem fluxo de gás inerte, nas quais a pressão parcial de CO_2 é maior que quando há este fluxo.

4.1.12 Análise quantitativa dos resultados

Diversas equações tem sido usadas na tentativa de linearizar os resultados obtidos em experiências cinéticas com reações sólido-sólido ou gás-sólido. Essas equações tem a forma geral:

$$G(F) = K t \quad (46)$$

onde F é a conversão do sólido, ou fração reagida, G é uma função, K é uma constante aparente de velocidade e t é o tempo necessário para que a reação atinja a conversão F. A unidade da constante de velocidade é o inverso da unidade do tempo.

As funções mais comuns são:

$$1 - (1 - F)^{1/3} = K_1 \cdot t \quad (47)$$

$$(1 - (1 - F)^{1/3})^2 = K_2 \cdot t \quad (48)$$

$$1 - (1 - F)^{2/3} = K_3 t \quad (49)$$

$$1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = K_4 t \quad (50)$$

$$\ln(1 - F) = K_5 t \quad (51)$$

As equações dos tipos (48) e (50) foram empregadas por Jander e Ginstling, respectivamente, para representar reações controladas por difusão, como relatado por Rao {75}. Wen {100} mostrou que equações deste tipo representam reações controladas por difusão da fase gasosa através da camada porosa de produtos sólidos da reação, ao passo que equações do tipo (47) representam reações controladas por reações químicas, e equações do tipo (49) representam reações controladas por difusão do gás através do filme gasoso que envolve as partículas sólidas.

As equações do tipo (51), que são deduzidas a partir de hipóteses de controle por reação química em reações de 1ª ordem, foram empregadas por Rao {75} e Fruehan {76} para representar seus resultados.

Pode-se testar se os dados experimentais obtidos seguem uma determinada equação por método direto, representando os resultados através da equação que se quer testar e verificando a linearização dos resultados em função do tempo, ou através do método do tempo reduzido, descrito por Mookherjee et al {101}, que será empregado neste trabalho e é descrito a seguir.

Seja $G(F) = Kt$, a equação que se quer testar; se a expressão for válida para qualquer t , será válida para um t específico, pré-determinado. Pode-se, por exemplo, fixar o tempo necessário para

que $F = 0,5$; deste modo, $G(F = 0,5) = K \cdot t_{0,5}$, onde $t_{0,5}$ é o tempo necessário para que $F = 0,5$ seja verdadeira.

Dividindo-se a expressão geral pela expressão para o tempo pré-fixado, tem-se

$$\frac{G(F)}{G(0,5)} = \frac{t}{t_{0,5}} \quad (52)$$

Deste modo, para uma função G específica, pode-se calcular G para cada F (F entre 0 e 1), e dividir pelo valor $G_{0,5}$, obtendo-se assim $\frac{t}{t_{0,5}}$ para cada F . Com isso podem-se construir curvas de F em função de $t/t_{0,5}$ para cada função G que se queira testar. O parâmetro $t/t_{0,5}$ é chamado de tempo reduzido.

A seguir, com os dados experimentais, pode-se obter também o tempo reduzido a partir dos tempos medidos para a conversão atingir o valor pré-fixado (50% no caso) e o tempo para atingir uma conversão F qualquer, obtendo-se pares $F - t/t_{0,5}$. Estes valores são colocados em gráfico de $F \times t/t_{0,5}$ para cada função G , obtidos da maneira descrita anteriormente; os pontos obtidos a partir dos dados experimentais coincidirão com a curva da função que representa a cinética global do processo.

Note-se que as constantes de velocidade foram eliminadas quando da definição do tempo reduzido, o que implica que, mesmo a diferentes temperaturas, reações que têm o mesmo mecanismo fornecerão curvas de $F \times t/t_{0,5}$ coincidentes.

Para que seja possível aplicar-se o método do tempo reduzido, é necessário empregar-se, como medida de desenvolvimento da reação, a conversão (ou fração reagida) de um dos sólidos. Rao {75} e Fruehan {76} usaram o parâmetro "fração reagida de carbono", calculado a partir da perda de peso e das relações PCO_2/PCO de equilí-

brio para as reações de redução dos óxidos. Neste trabalho será em pregado o parâmetro "fração reagida de oxigênio", F_0 , calculado conforme descrito no Apêndice 5.

Para este cálculo, dividiu-se a reação em duas etapas: uma do início até a completa transformação do Fe_2O_3 e Fe_3O_4 em "FeO", para a qual calculou-se F_{OI} , e a outra correspondendo à transformação do "FeO" em Fe metálico, para a qual calculou-se F_{OII} . As curvas de F_{OI} e F_{OII} , em função do tempo de reação em cada etapa, são dadas nas Figs. 39 e 40 para pelotas contendo carvão vegetal, nas Figs. 41 e 42 para pelotas contendo coque como redutor, nas Figs. 43 e 44 para pelotas com Na_2CO_3 e nas Figs. 45 e 46, 47 e 48 para pelotas tipo DV2 e COQ2, respectivamente, sem fluxo de gás inerte.

De posse destas curvas, pode-se calcular o tempo reduzido para cada fração reagida de oxigênio, dividindo-se o tempo para atingir determinada conversão pelo tempo necessário para que a fração reagida seja 0,5; pode-se então obter pontos $F \times t/t_{0,5}$ para cada experiência, e comparar os resultados com as curvas análogas para as equações que se quer testar.

A Fig. 49 apresenta curvas de conversão (F) em função do tempo reduzido, obtidas para as equações (47) a (51), como descrito anteriormente. Observa-se a proximidade das curvas para as equações (47) e (51) e para as equações (48) e (50); isto porque representam o mesmo fenômeno: a (47) e (51) representam reações controladas por cinética química, e a (48) e a (50), reações controladas por difusão através de poros.

As Figs. 50, 51, 52, 53 e 54 apresentam os resultados experimentais obtidos.

Observa-se que, na primeira etapa da reação (Fig. 50 e 52) há grande dispersão dos resultados experimentais, tanto para pelotas contendo carvão vegetal e principalmente para aqueles contendo coque.

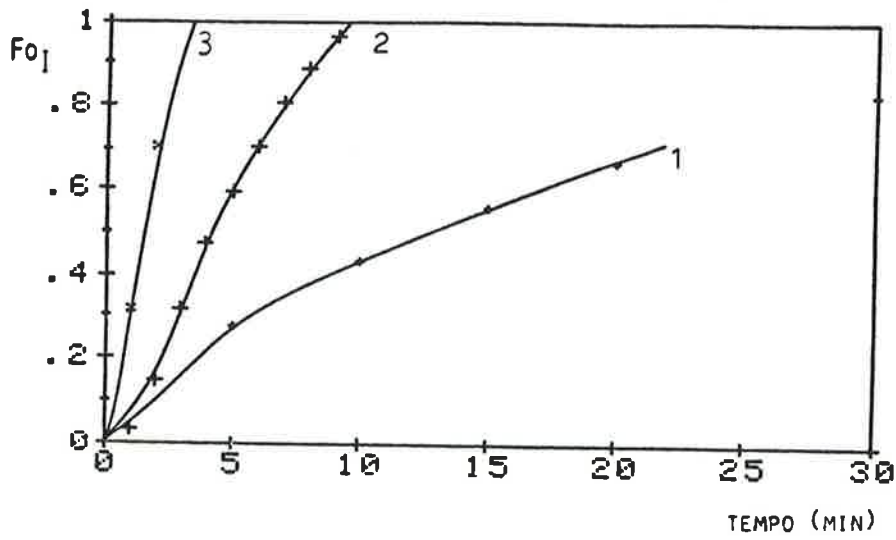


Fig.39 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 - FeO (FOI) em função do tempo, para pelotas tipo DV2: 1 - 1173K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

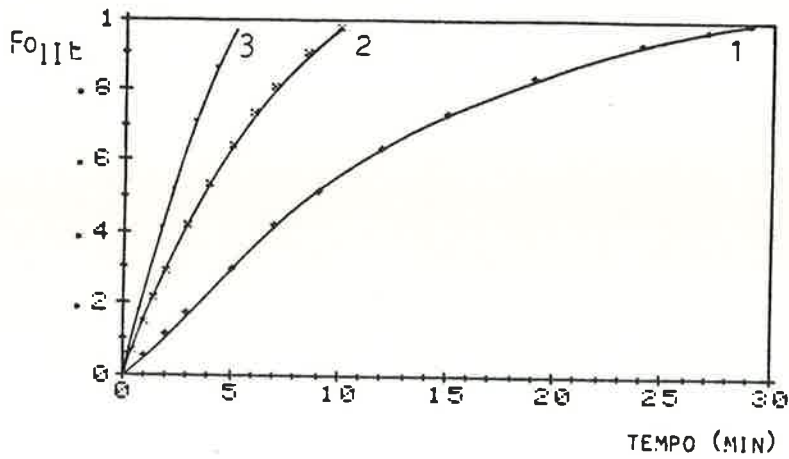
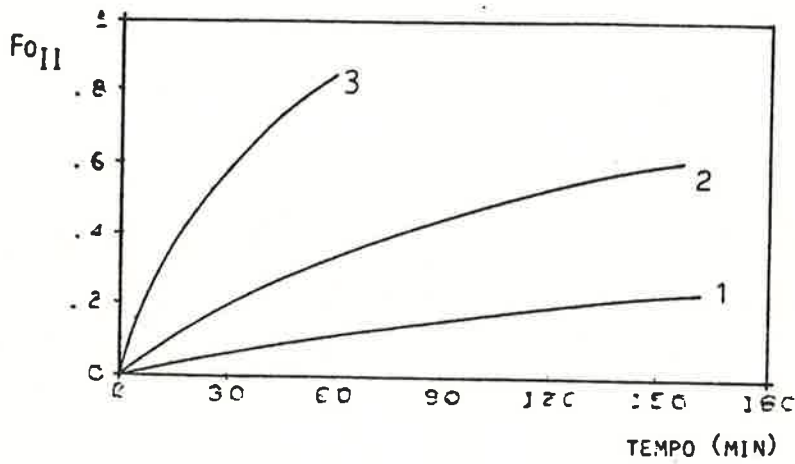


Fig.40 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO - Fe (FOII) em função do tempo para pelotas tipo DV2 a) 1 - 1173; 2 - 1273K; b) 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K.

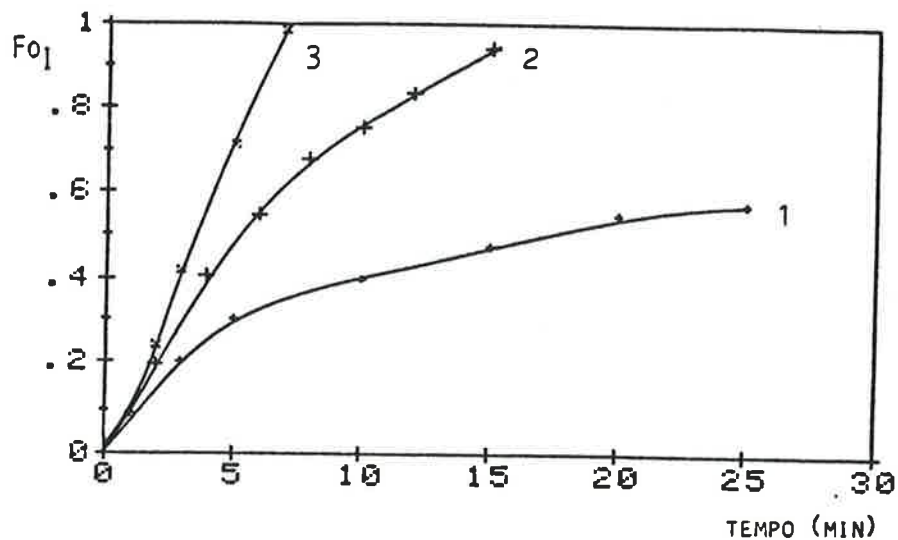


Fig.41 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 - FeO (FOI) em função do tempo para pelotas tipo COQ_2 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1323K.

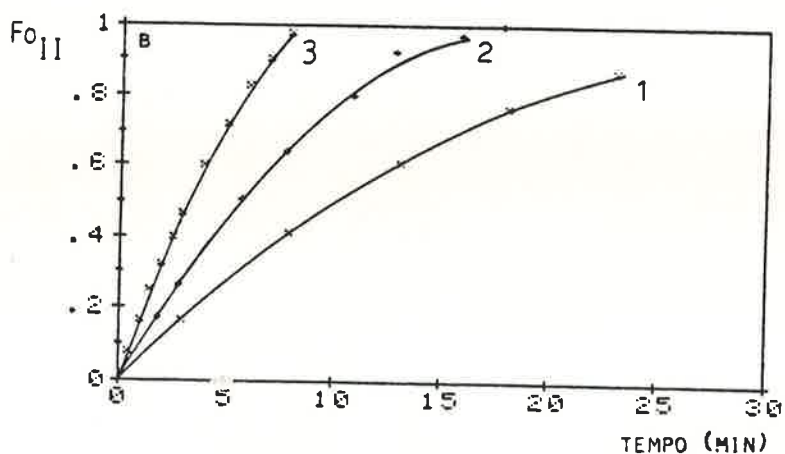
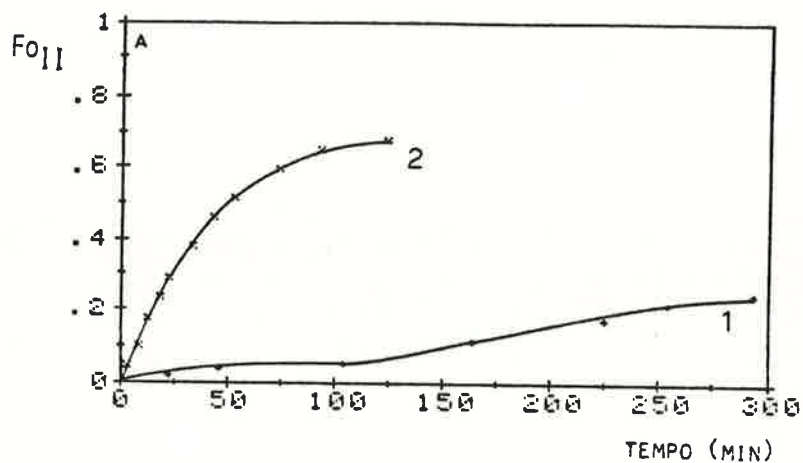


Fig.42 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO - Fe (FOII) em função do tempo para pelotas tipo COQ_2 . a) 1 - 1223K; 2 - 1273K; b) 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K.

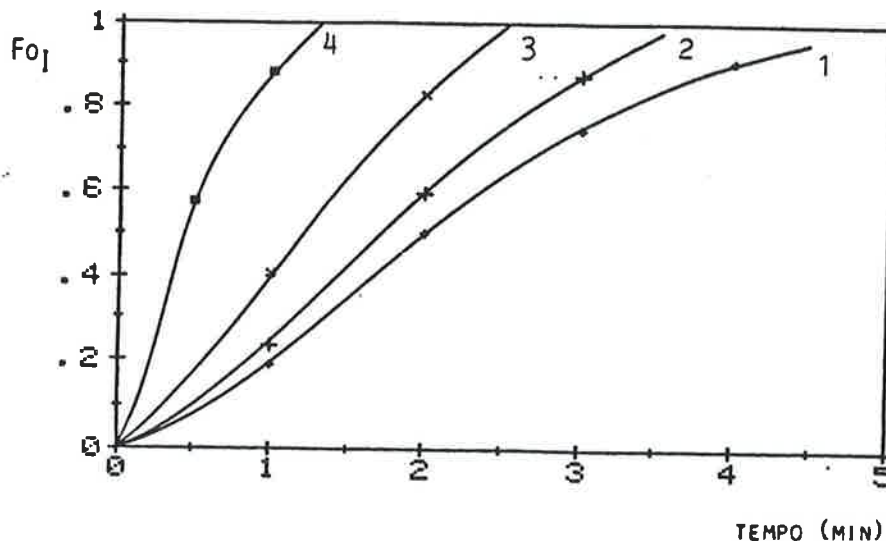


Fig.43 - Fração de oxigênio reduzido na etapa Fe_2O_3 - FeO (FOI) em função do tempo para pelotas tipo DV2B5: 1 - 1173K; 2 - 1223K; 3 - 1273K; 4 - 1323K.

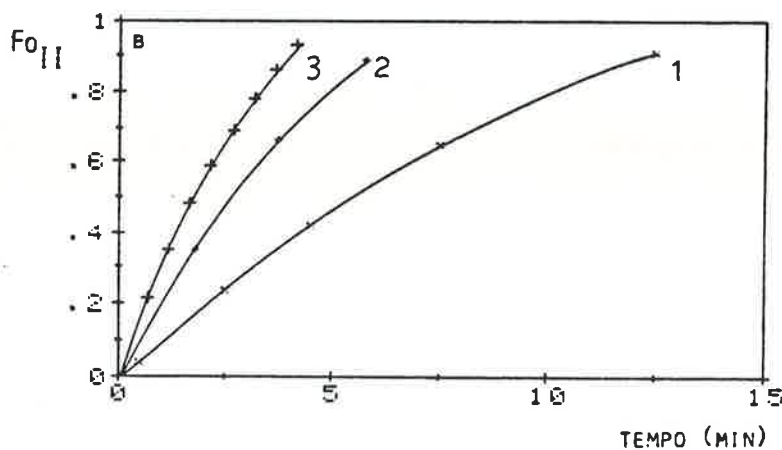
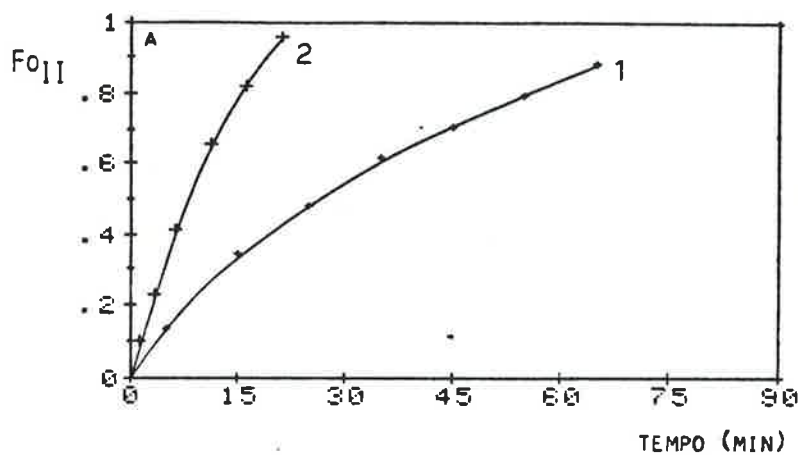


Fig.44 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO - Fe (FOII) em função do tempo para pelotas tipo DV2B5. a) 1 - 1173K; 2 - 1223K; b) 1 - 1273K; 2 - 1323K; 3 - 1373K.

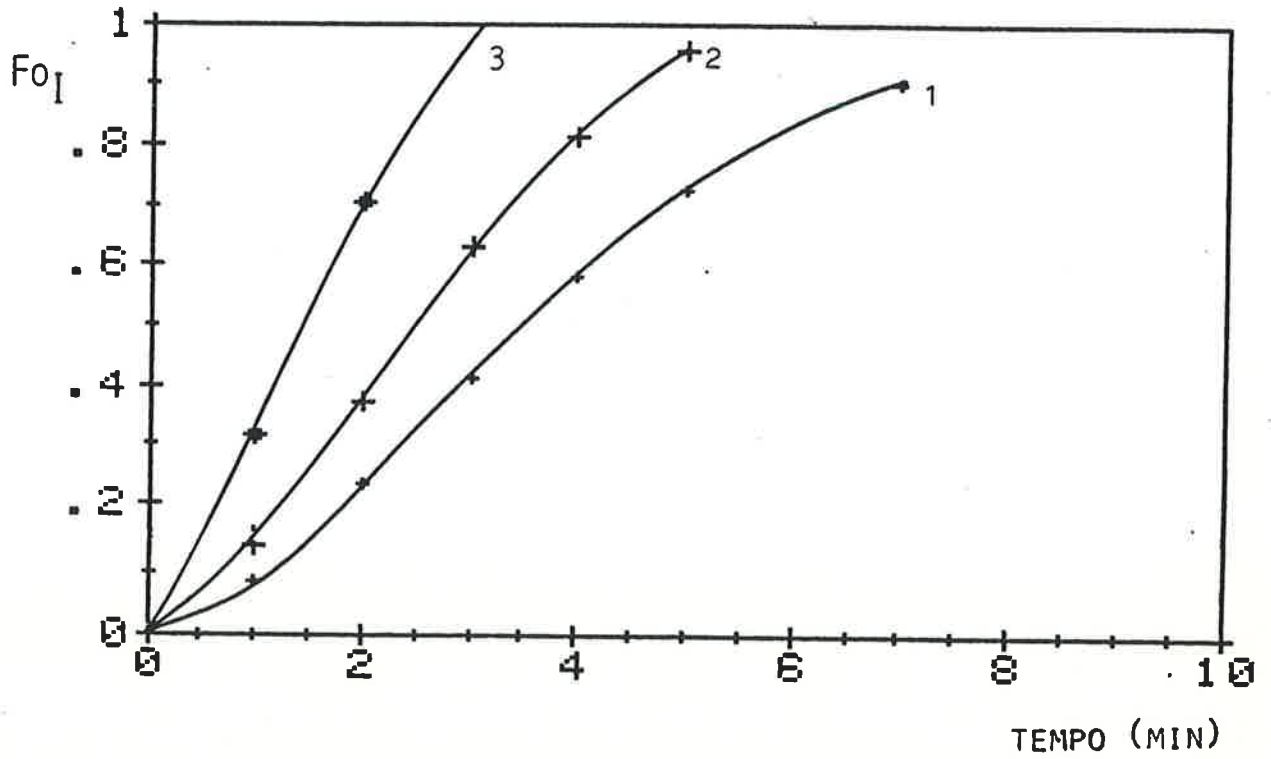


Fig.45 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe₂-"Feo"(FOI) em função do tempo, para pelotas tipo DV2, sem fluxo de gás inerte, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

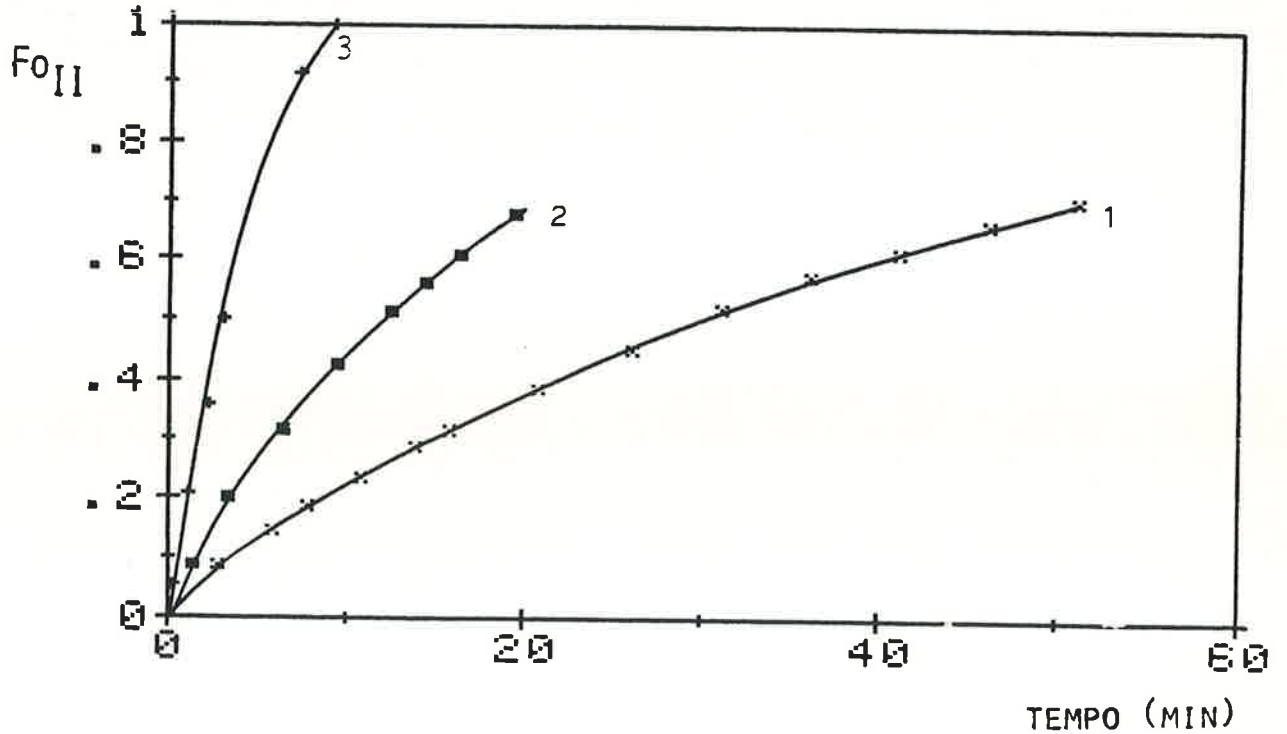


Fig.46 - Fração de oxigênio reagido na etapa "Feo"Fe (FOII) em função do tempo, para pelotas tipo DV2, sem fluxo de gás inerte, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

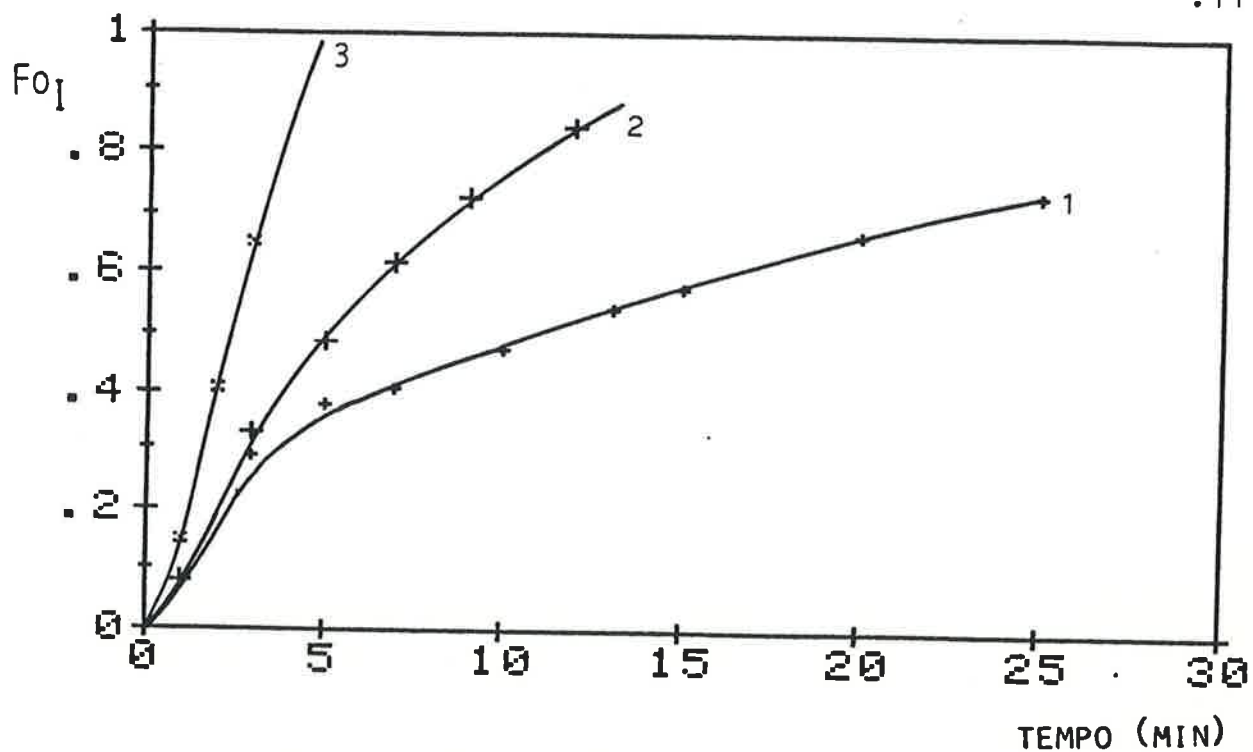


Fig.47 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 - FeO (FOI) em função do tempo, para pelotas tipo CO_2 , sem fluxo de gás inerte, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

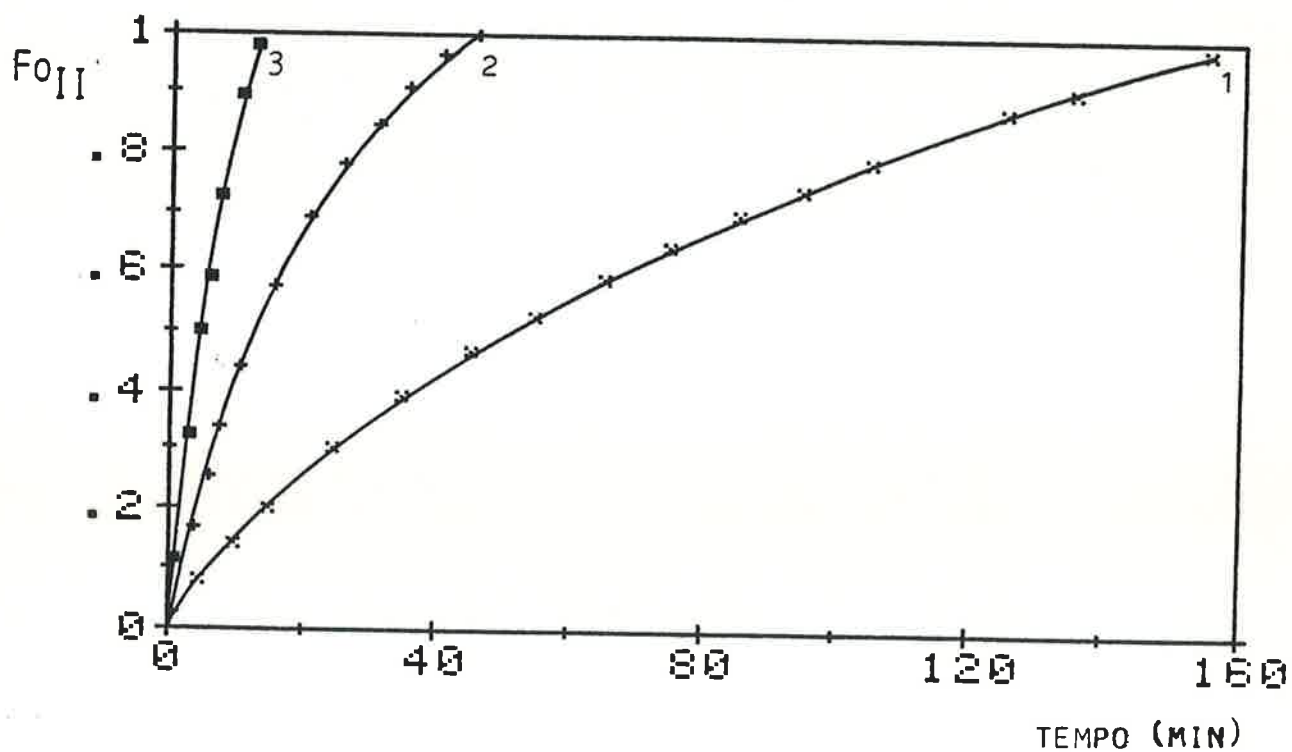


Fig.48 - Fração de oxigênio reagido na etapa FeO-Fe (FOII) em função do tempo, para pelotas tipo CO_2 , sem fluxo de gás inerte, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

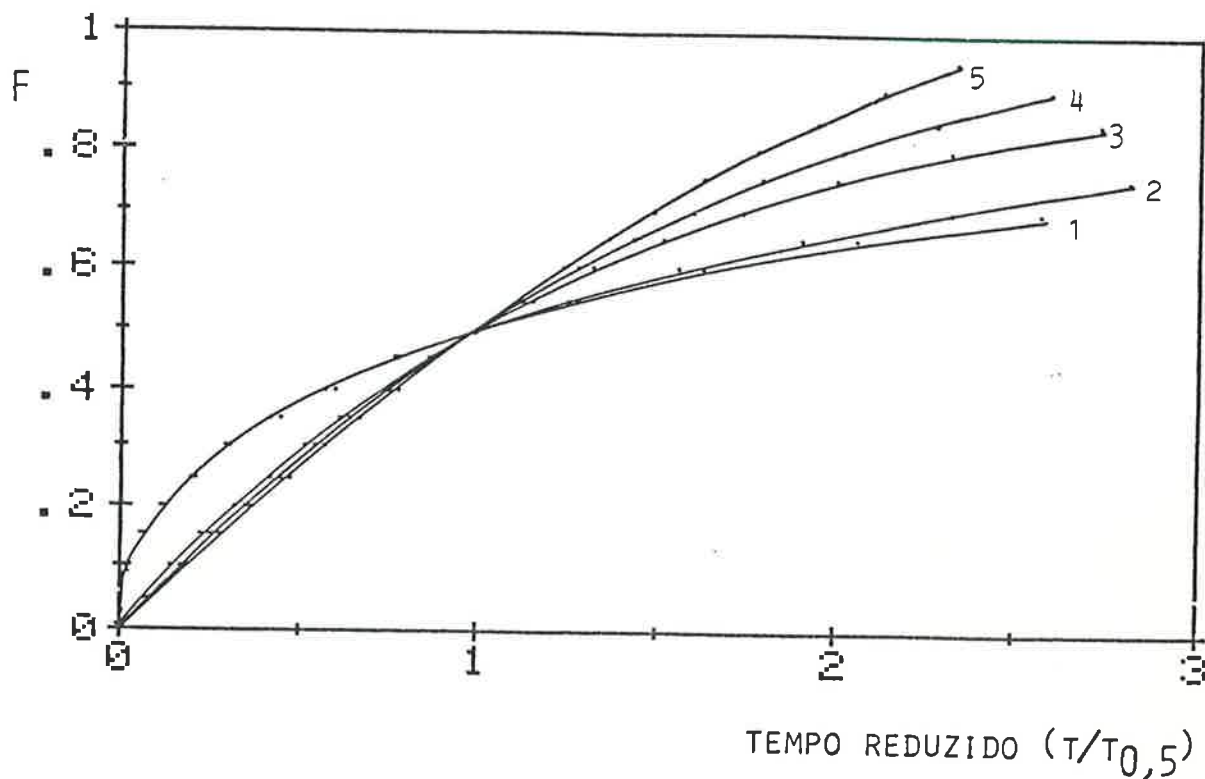


Fig.49 - Curvas de conversão (F) em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$), para as expressões: 1) $1 - (1 - F)^{1/3}$; 2) $1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)$; 3) $\ln(1 - F)$; 4) $1 - (1 - F)^{1/3}$; 5) $1 - (1 - F)^{2/3}$.

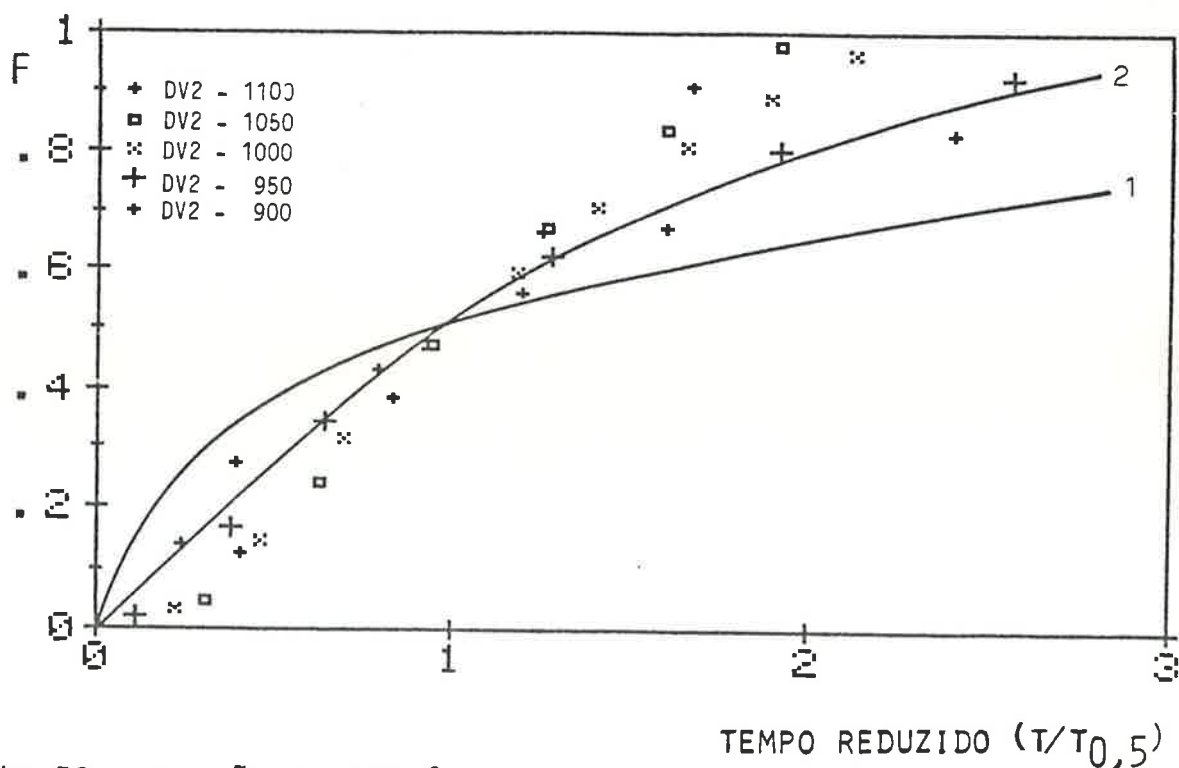


Fig.50 - Fração de oxigênio reagido na etapa $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ (FOI) em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam, respectivamente, as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo DV2.

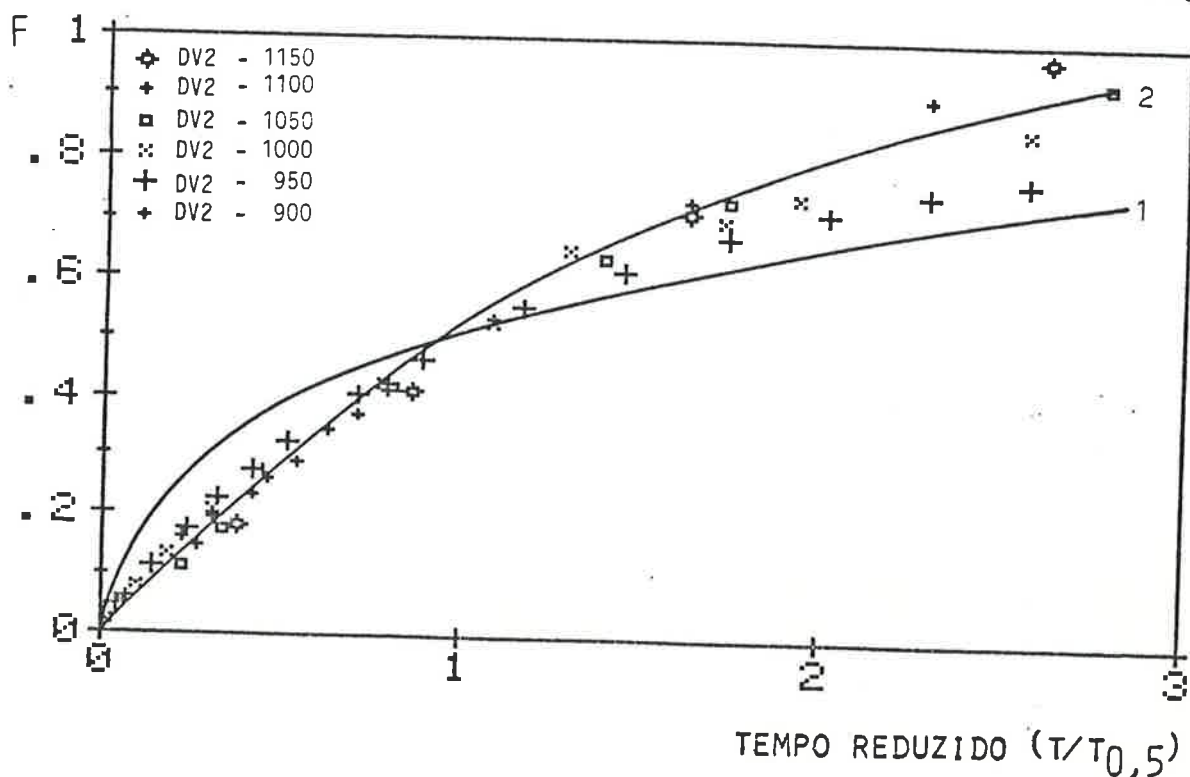


Fig.51 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-Fe (FOII) em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam, respectivamente, as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo DV2.

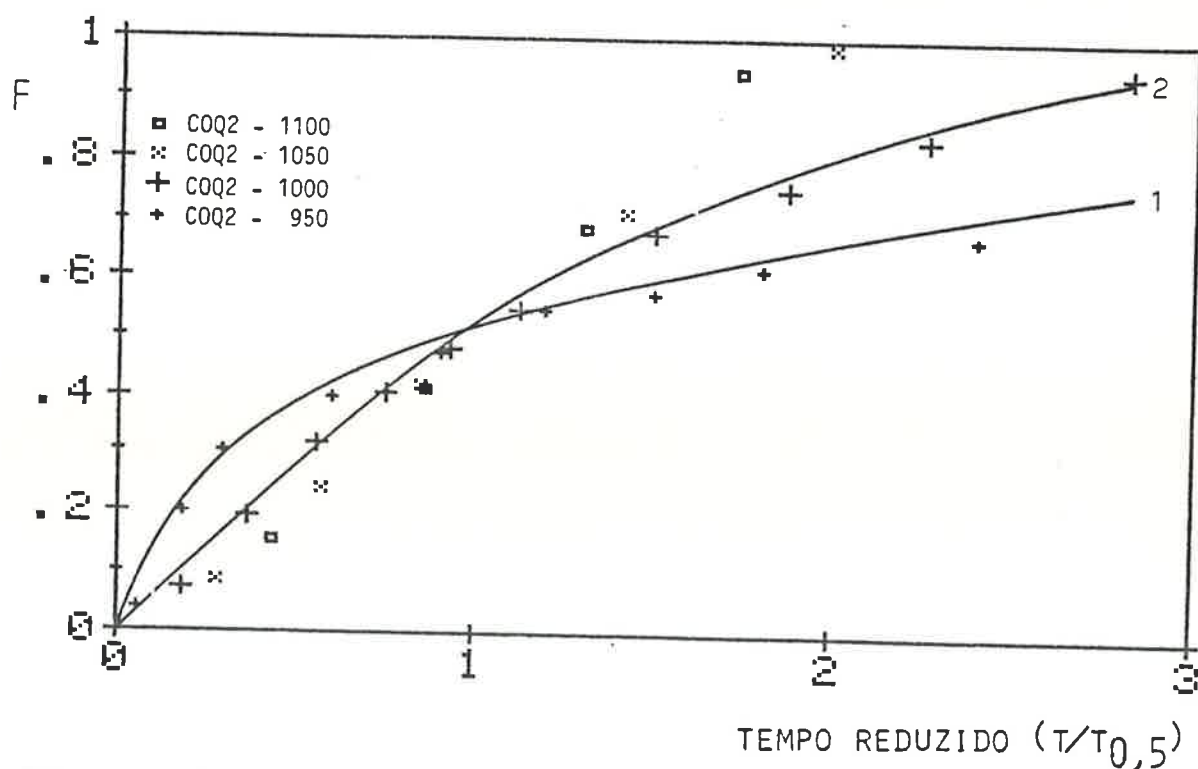


Fig.52 - Fração de oxigênio reagido na etapa Fe_2O_3 -"FeO" (FOI), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam respectivamente as expressões (48) e (47), pontos experimentais para pelotas tipo COQ2.

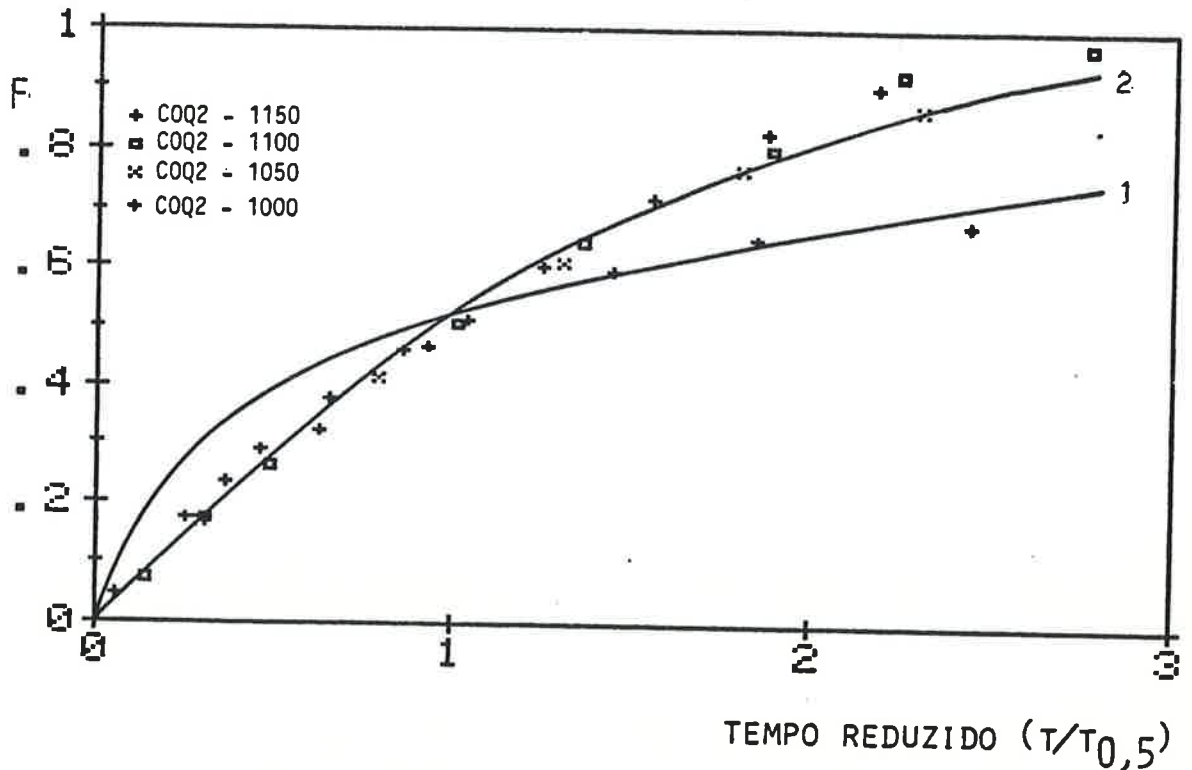


Fig.53 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-Fe (FOII), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam respectivamente as expressões (48) e (47); pontos experimentais para pelotas tipo CO₂.

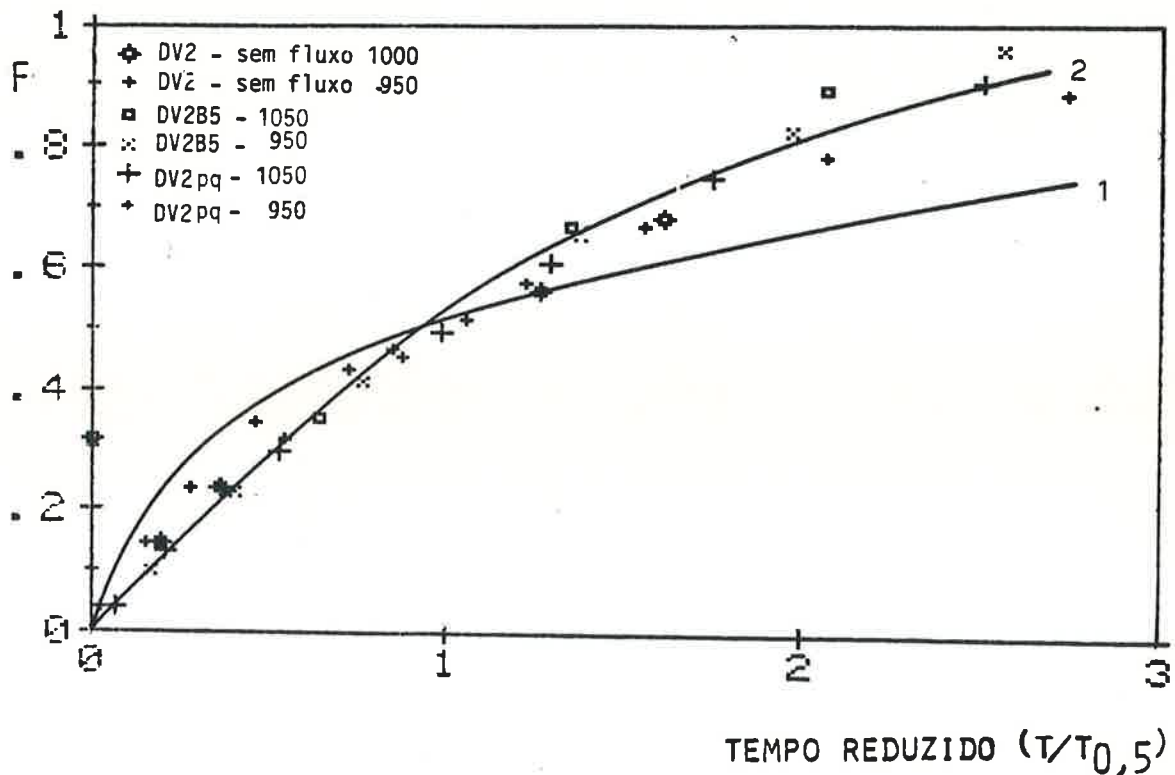


Fig.54 - Fração de oxigênio reagido na etapa "FeO"-Fe (FOII), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$): curvas 1 e 2 representam respectivamente as expressões (48) e (47).

Deste modo, não existe uma equação única que represente a reação nesta etapa, o que pode indicar mudanças de mecanismo com a temperatura e com o desenvolvimento de reação, ou que as reações não foram efetuadas isotérmicamente, havendo portanto variação da constante de velocidade com a conversão. Assim, não é possível para esta primeira etapa calcular-se uma energia de ativação aparente para a reação.

Já na segunda etapa da reação (Figs. 51, 53, e 54) há tendência dos resultados experimentais de se ajustarem às curvas da função (43), $1 - (1 - F)^{1/3}$, que representa reações controladas pela etapa química, principalmente na primeira metade da reação.

Com base misto, foram feitas curvas de $(1 - (1-F)^{1/3})$ em função do tempo, (Figs.55-60) e calculadas as constantes aparentes de velocidade para experiências com pelotas contendo carvão vegetal e coque, com e sem fluxo de argônio, e ainda para pelotas com adição de Na_2CO_3 . A Tabela 16 fornece as constantes de velocidade obtidas.

Com esses valores, pode-se construir curvas de Arrhenius para os tipos de pelotas estudados, e calcular energias de ativação aparentes para o processo, através da expressão:

$$K = A e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (53),$$

onde K é a constante aparente de velocidade, A é uma constante, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em que foi realizada a experiência e E a energia de ativação aparente do processo.

A Tabela 17 fornece os resultados obtidos em cada caso, e as Figs. 61-63 fornecem as curvas de $\ln K \times 1/T$.

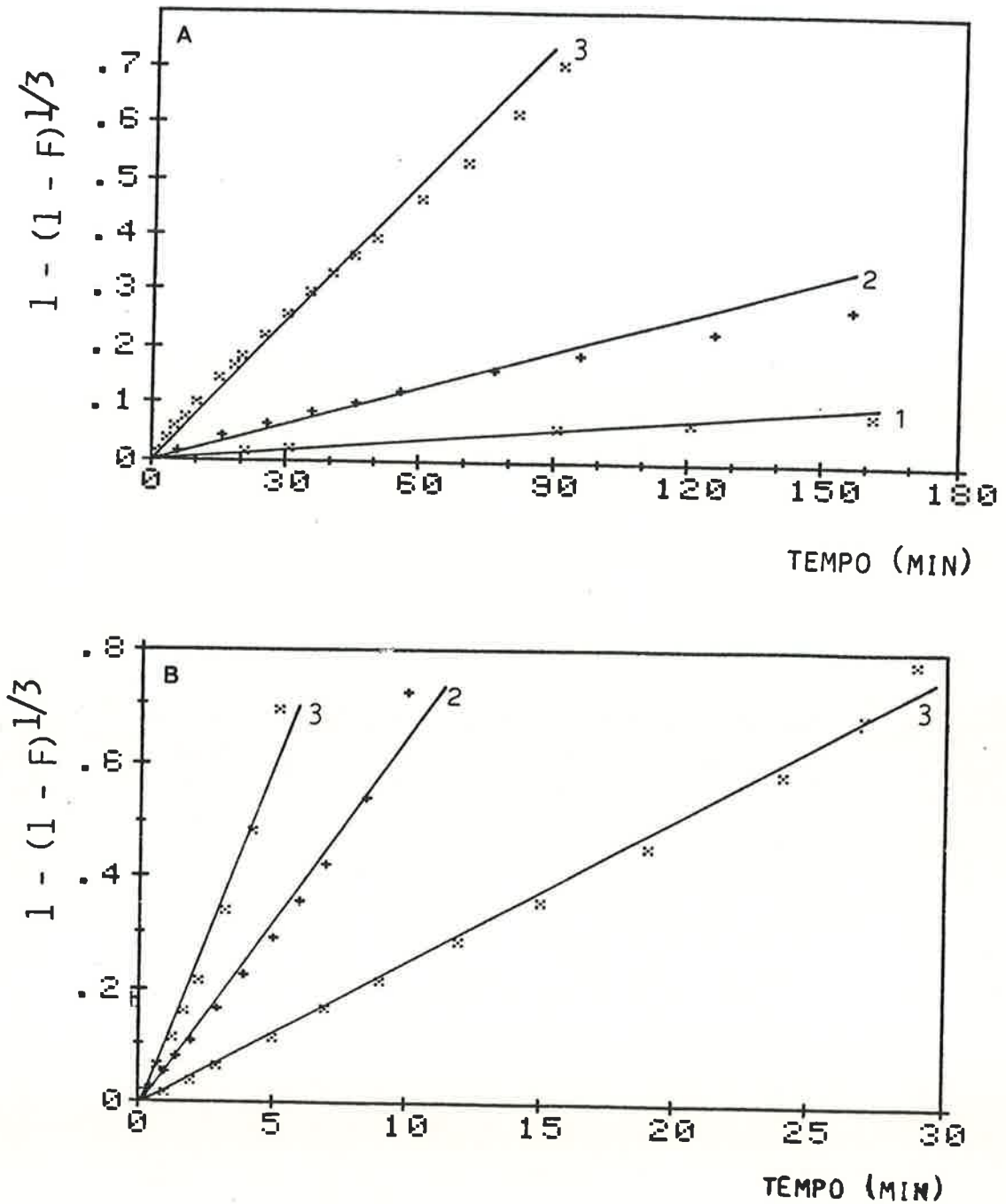


Fig.55 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2 a: A: 1 - 1173K; 2 - 1223K; 3 - 1273K; B: 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K

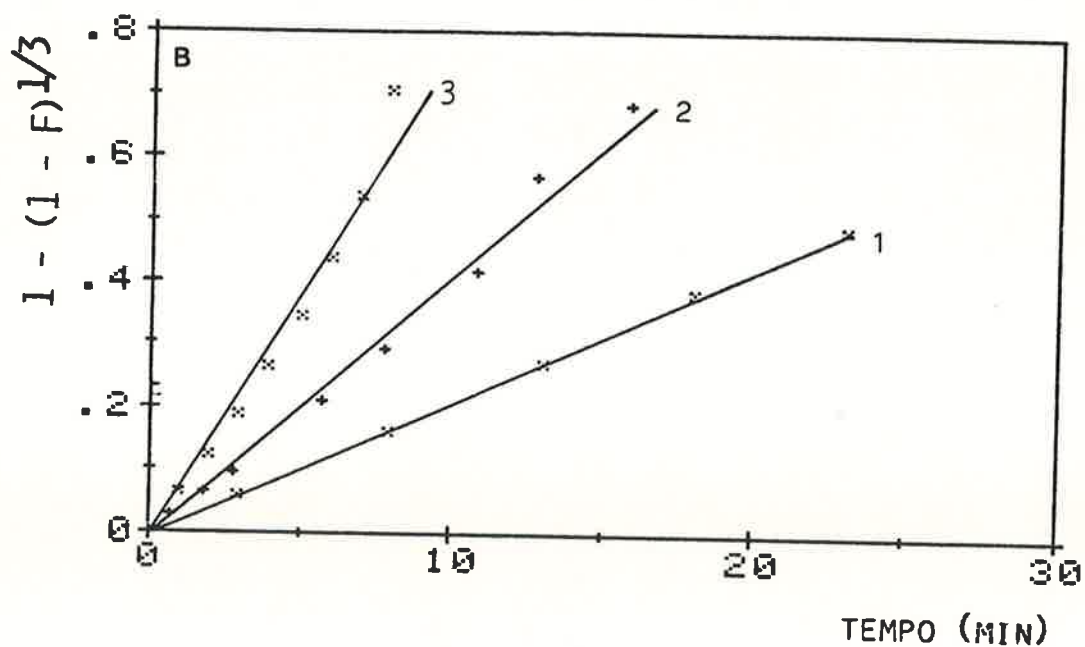
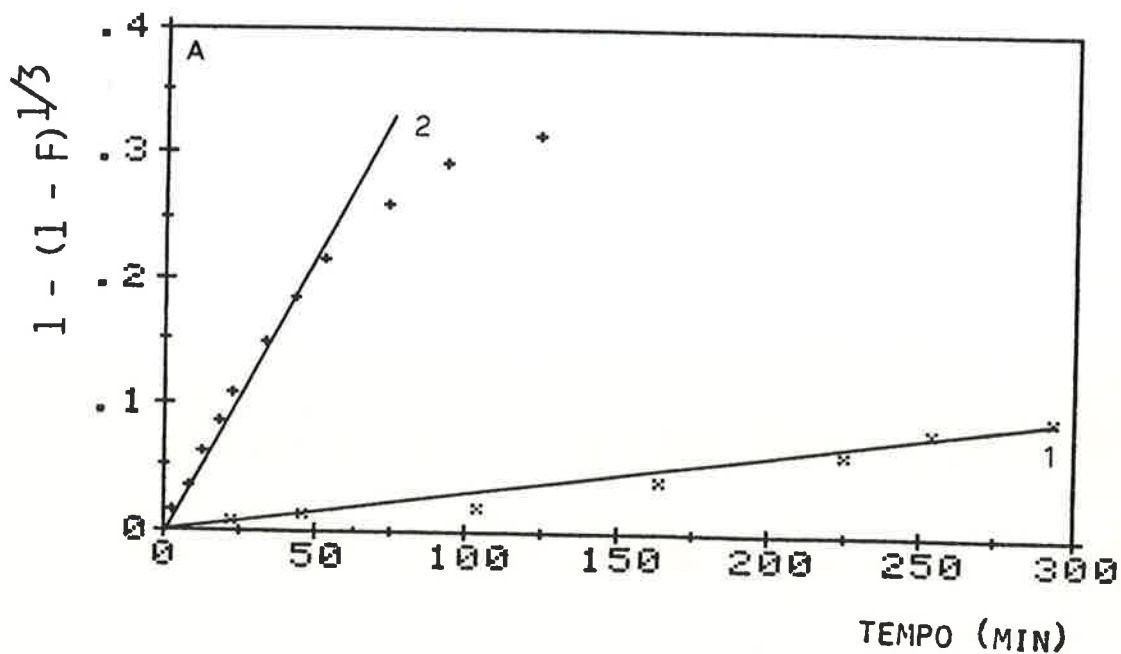


Fig.56 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para etapa "FeO"-Fe, pelotas COQ2, a: A: 1 - 1223K; 2 - 1273K; B: 1 - 1323K; 2 - 1373K; 3 - 1423K.

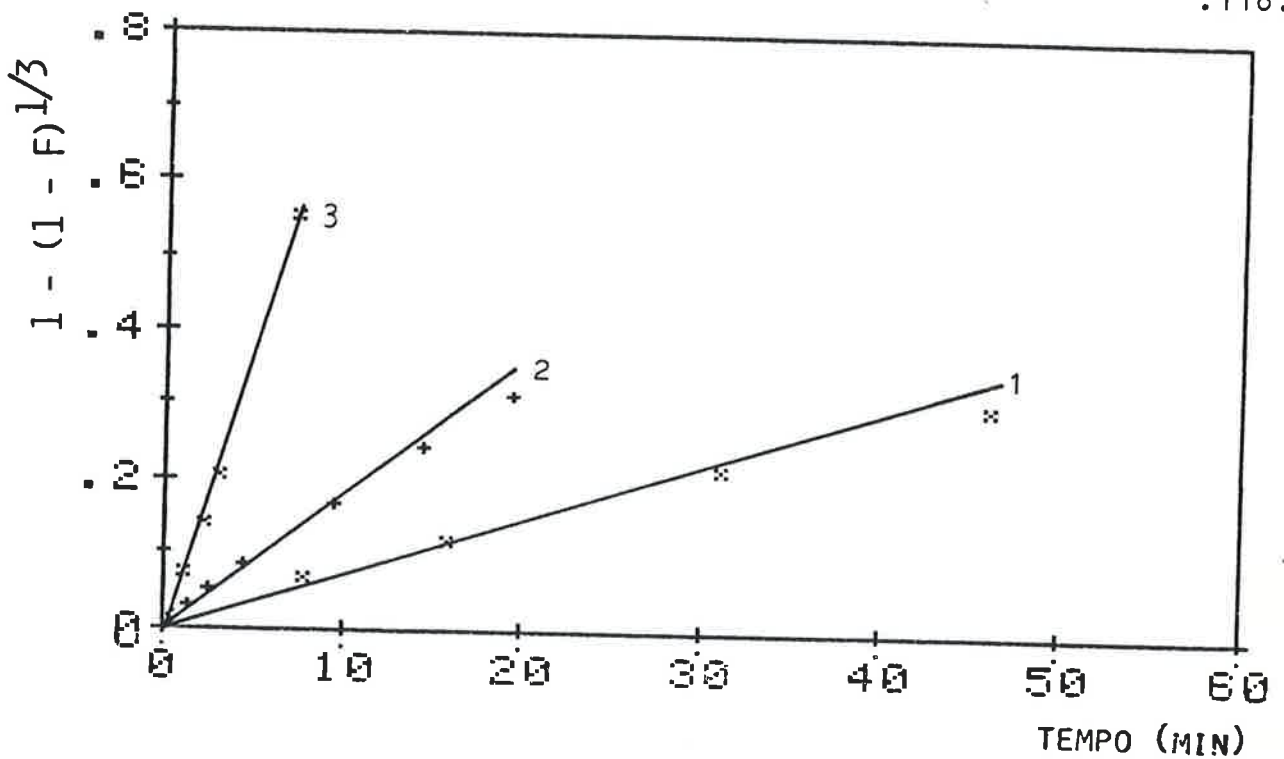


Fig. 57 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2, com fluxo de argônio, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

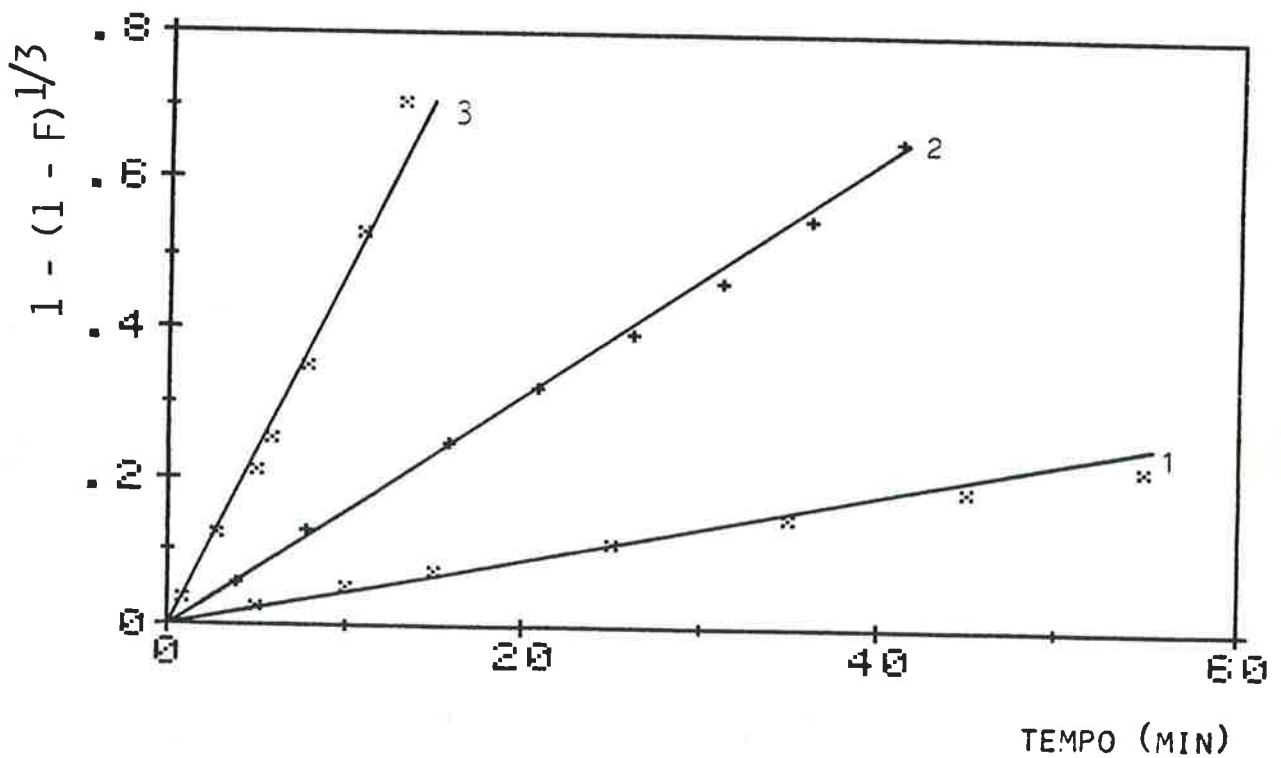


Fig. 58 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas COQ2, sem fluxo de argônio, a: 1 - 1223K; 2 - 1273K; 3 - 1373K.

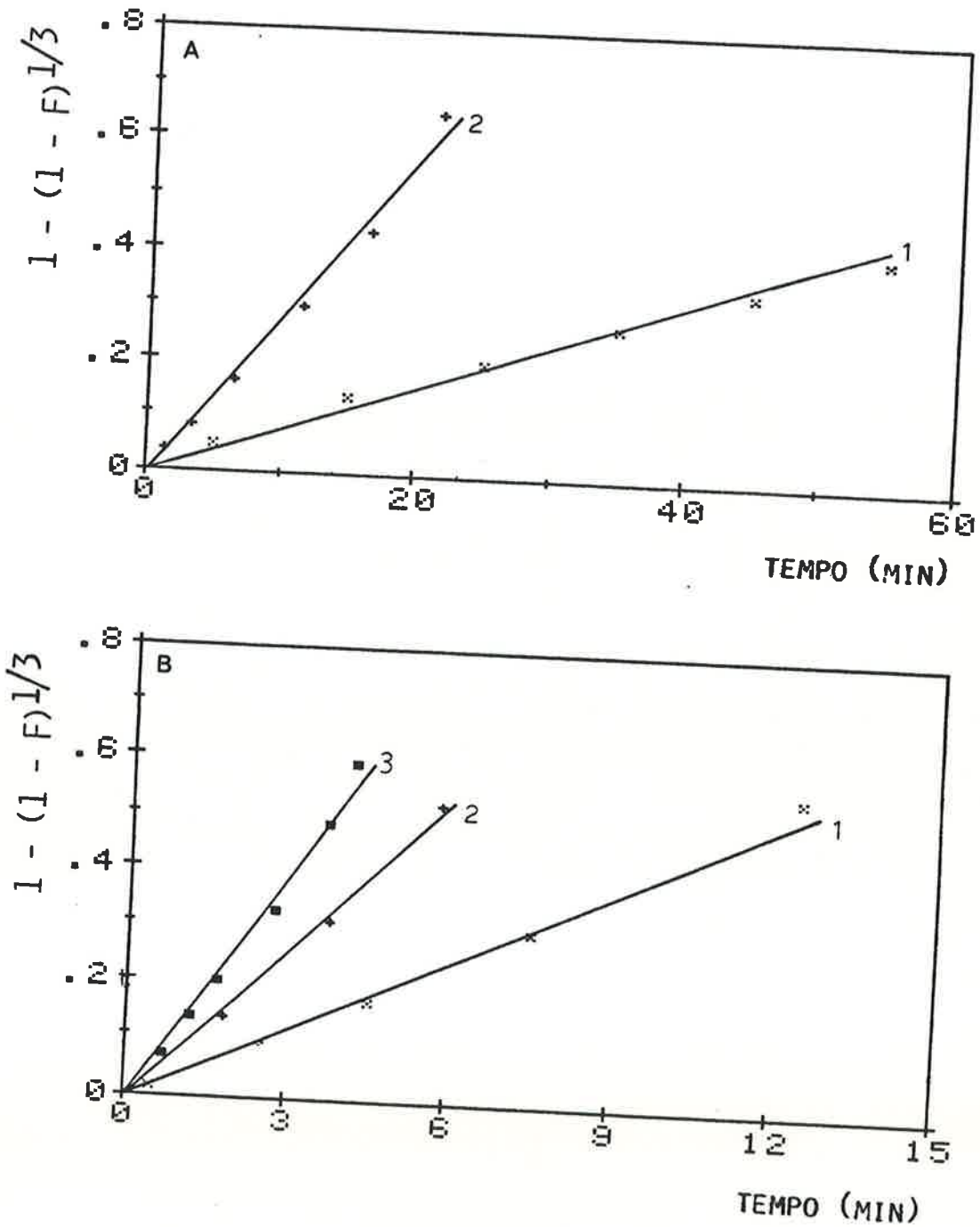


Fig.59 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2-B5, a: A: 1 - 1173K; 2 - 1223K; B: 1 - 1273K; 3 - 1373K.

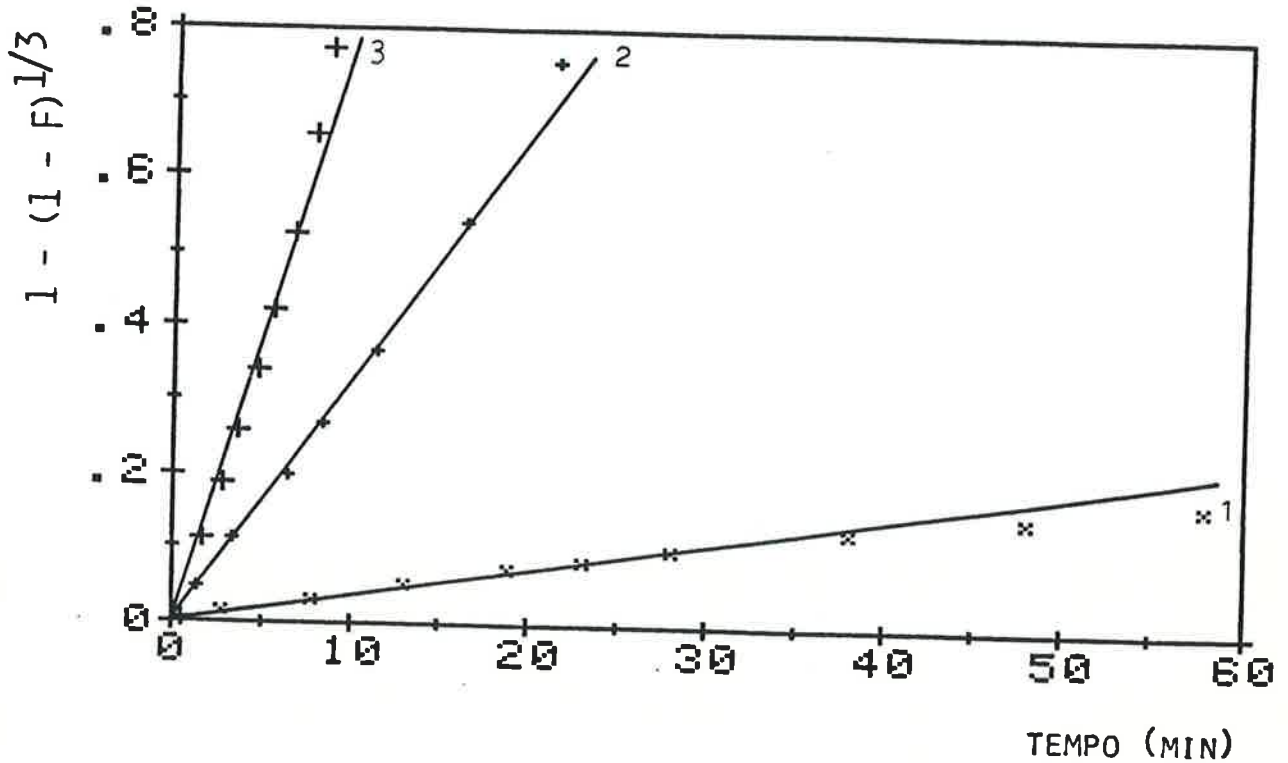


Fig.60 - Função $1 - (1 - F)^{1/3}$ em função do tempo em minutos, para a etapa "FeO"-Fe, pelotas DV2 pequenas ($d=0,0115m$), a: 1 - 1223K; 2 - 1323K; 3 - 1373K.

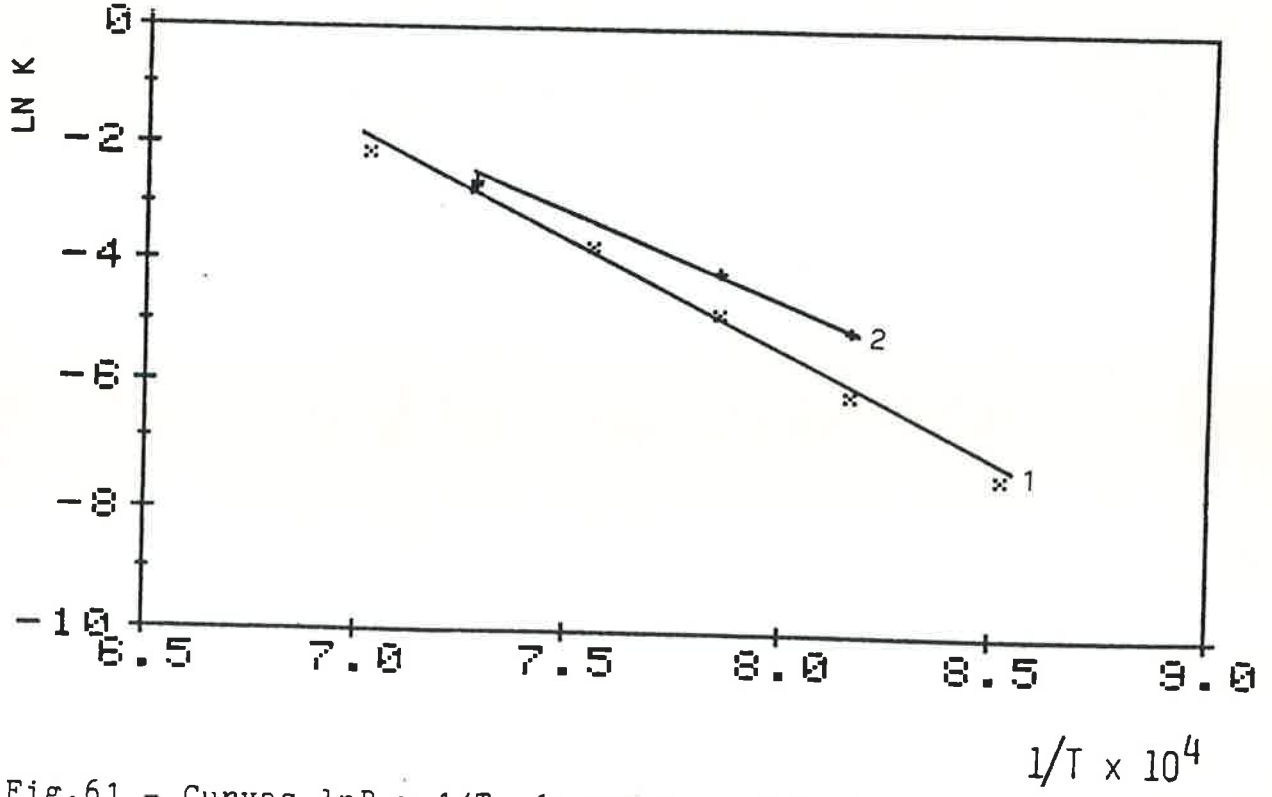


Fig.61 - Curvas $\ln R \times 1/T$: 1: pelotas DV2; 2: pelotas DV2 sem fluxo de argônio.

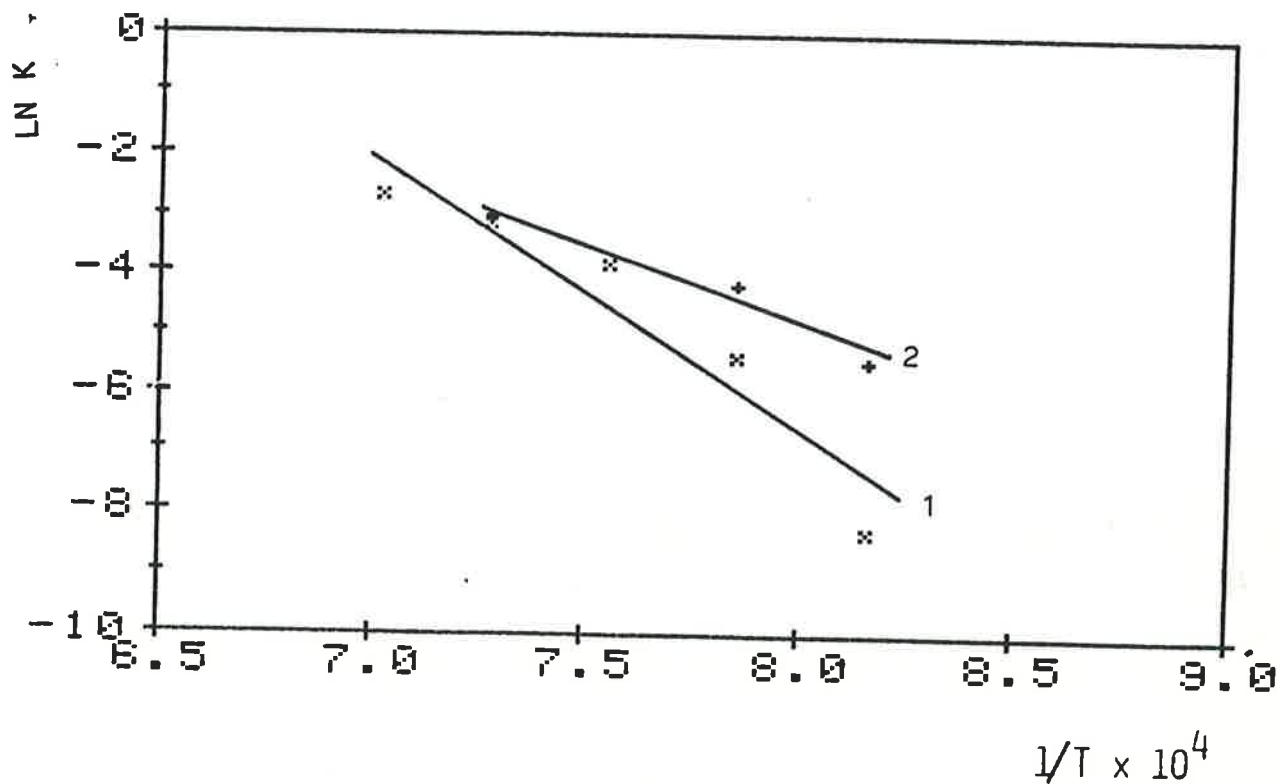


Fig.62 - Curvas $\ln K \times 1/T$: 1 - pelotas CO₂; 2 - pelotas CO₂ sem fluxo de argônio.

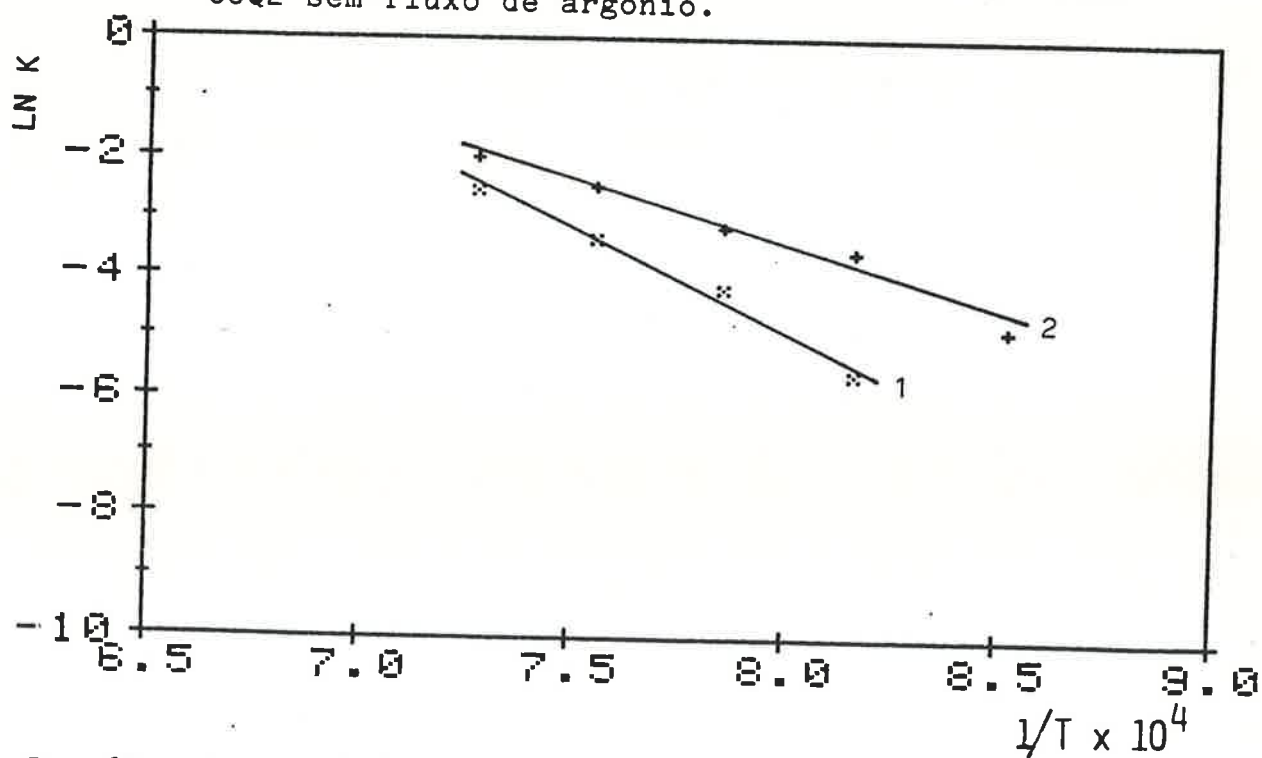


Fig.63 - Curvas $\ln K \times 1/T$: 1 - pelotas DV2 pequenas (diâmetro de 0,0115m); 2 - pelotas DV2-B5.

Temp	DV - 2		COQ - 2		DV - 2 _{sem}		COQ - 2 _{sem}		DV - 2 _{peç}		DV - 2 - B5	
	K	R	K	R	K	R	K	R	K	R	K	R
1173	$5,35 \times 10^{-4}$	0,99									$7,63 \times 10^{-3}$	0,99
1223	$1,58 \times 10^{-3}$	0,98	$2,87 \times 10^{-4}$	0,98	$6,39 \times 10^{-3}$	0,99	$4,11 \times 10^{-3}$	0,99	$3,68 \times 10^{-3}$	0,99	0,028	0,99
1273	$8,10 \times 10^{-3}$	0,99	$4,36 \times 10^{-3}$	0,99	$1,64 \times 10^{-2}$	0,99	$1,54 \times 10^{-2}$	0,99	$1,48 \times 10^{-2}$	0,99	0,041	0,99
1323	$2,50 \times 10^{-2}$	0,99	$2,10 \times 10^{-2}$	0,99					$3,34 \times 10^{-2}$	0,99	0,086	0,99
1373	$7,22 \times 10^{-2}$	0,99	$4,37 \times 10^{-2}$	0,99	$7,22 \times 10^{-2}$	0,99	$4,88 \times 10^{-2}$	0,99	$7,95 \times 10^{-2}$	0,99	0,130	0,99
1423	$1,16 \times 10^{-1}$	0,98	$6,91 \times 10^{-2}$	0,99								

Tabela 16 - Constantes de velocidade

Tipo de Pelota	Energia de Ativação Aparente (kJ/mol)	Coefficiente de Correlação (R)
DV2	304,426	0,99
COQ2	398,582	0,95
DV2-SEM	225,325	0,99
COQ2-SEM	223,745	0,98
DV2-Peç	281,553	0,99
DV2-B5	183,571	0,98

Tabela 17 - Energias de ativação aparentes para a etapa FeO-Fe, para vários tipos de pelotas ensaiadas.

A observação das Figs. 61 e 62, dos valores das energias de ativação e dos coeficientes de correlação das curvas $\ln K \times 1/T$ indica que experiências sem fluxo de gás inerte, principalmente para pelotas contendo coque, apresentam melhor ajuste às curvas e valores de energia de ativação menores que para experiências sob fluxo de argônio.

Além disso, as experiências sem fluxo de gás inerte apresentaram energias de ativação praticamente iguais para os dois tipos de redutores empregados, ao passo que com fluxo de gás inerte as experiências com coque apresentaram valores mais altos de energia de ativação aparente que as realizadas com carvão vegetal. O baixo coeficiente de correlação de reta obtida no gráfico de $\ln K \times 1/T$ para experiências com coque indica ainda que houve alteração nas condições de reação com a temperatura. Isto é devido à penetração do gás inerte no interior da pelota, reduzindo as pressões parciais de CO e CO_2 . Como a reação com coque é mais lenta que com carvão vegetal, a diluição da atmosfera de CO e CO_2 é maior neste caso, principalmente a baixas temperaturas. Pode-se observar nas curvas de $\ln K \times 1/T$ das Figs. 61 e 62, para carvão vegetal e coque como redutores, respectivamente, que a diferença entre as constantes de velocidade para experiências com e sem fluxo de gás inerte diminui conforme a temperatura aumenta, evidenciando a influência do gás inerte na diminuição da velocidade global, principalmente a baixas temperaturas. Isto explica em parte a grande dispersão dos resultados obtidos por diversos autores, como mostra a Tabela 1. Outro fator que leva a imprecisões em determinações deste tipo está relacionado com as diferenças da temperatura na direção radial das pelotas. Como visto no item 5.1.1.4, esta variação é mais importante para experiências realizadas a temperaturas maiores, de modo que há um deslocamento dos pontos a altas temperaturas, isto é, a constante de velocidade obtida na verdade corresponde à uma temperatura menor que a nominal.

Lembrando que, como visto nos itens 2.2.1 e 2.3.3, respectivamen

te, a energia de ativação para redução do "FeO" por CO é de 116 KJ/mol, e para a gaseificação do carbono por CO₂ é de 359,5KJ/mol os resultados obtidos indicam que: 1) a redução do "FeO" por CO não é a etapa controladora; 2) a reação global tem energia de ativação menor que a reação de Boudouard, o que pode indicar que no processo global a reação de Boudouard é catalisada pelo ferro metálico formado; 3) experiências efetuadas sob fluxo de gás inerte apresentam energia de ativação maior que aquelas efetuadas sem este fluxo; 4) a adição de carbonato de sódio catalisa a reação, reduzindo a energia de ativação aparente.

4.1.13 Cinética e Mecanismo: resumo

Do exposto nos itens anteriores, pode-se resumir as principais características cinéticas do processo de redução de óxidos de ferro contidos na hematita pelo carbono contido em redutores sólidos, quando aglomerados na forma de pelotas auto-redutoras. A reação ocorre através dos intermediários gasosos CO e CO₂, e não tem estequiometria definida, isto é, o consumo de carbono depende das velocidades relativas das duas reações gás-sólido parciais (redução dos óxidos pelo CO e gaseificação do carbono pelo CO₂). A reação ocorre em etapas, correspondentes à redução do Fe₂O₃ ao "FeO", com Fe₃O₄ como intermediário, podendo haver coexistência destes três óxidos, e de "FeO" a Fe metálico, sendo que nesta etapa estas são as duas únicas fases presentes. Na primeira etapa, a relação PCO₂/PCO da mistura gasosa reinante no interior da pelota varia com o progresso da reação, entre os valores de equilíbrio com o Fe₃O₄ e o "FeO". Na segunda etapa, esta relação fica muito próxima à relação de equilíbrio para a reação "FeO" + CO = Fe + CO₂. Isto mostra que a mais lenta das reações parciais é a segunda (gaseificação do carbono pelo CO₂).

O gás ambiente, externo à pelota, tem condições de penetrar pelos poros e diluir o gás gerado pelas reações. A intensidade desta penetração depende da velocidade de geração de gases pela reação: quanto mais gás é produzido, maior a velocidade de saída de gases pelos poros, e menor a penetração do gás ambiente. Assim, a penetração do gás ambiente é favorecida por baixas temperaturas de reação, pelo uso de redutor menos reativo, para pelotas de menor diâmetro e em estágios mais avançados de reação, quando a velocidade de geração de gases é menor. Se o ambiente gasoso for inerte, a penetração no interior da pelota diminui as pressões parciais de CO e CO₂, diminuindo ainda mais a velocidade da reação. Este fenômeno ocorre com maior intensidade nas camadas externas da pelota, de modo que pode haver diferenças entre as pressões de CO e CO₂ na direção radial, podendo portanto acontecer de a velocidade de reação ser maior no centro que na periferia da pelota. Se o ambiente gasoso externo tiver a mesma composição do ambiente interno, não afetará a velocidade de reação.

A reação é fortemente endotérmica, e a velocidade de absorção de calor pela reação é a própria velocidade de reação. Quando a reação química é muito rápida, pode ocorrer que o sistema não seja capaz de fornecer o calor necessário para manter a velocidade da reação química, que irá ocorrer então à velocidade de absorção de calor. Além disso, a baixa condutividade térmica das pelotas favorece o aparecimento de diferenças de temperatura entre a superfície e o centro das pelotas. Este fenômeno é favorecido por altas temperaturas, pelo uso de redutor mais reativo, nos estágios iniciais de reação e para pelotas de maior diâmetro. Nestas condições, pode ocorrer de a reação ser mais rápida na periferia que no centro.

Em vista do exposto, pode-se afirmar que a etapa química da reação global é controlada pela cinética de gaseificação do carbono pelo CO₂; esta, por sua vez, depende da temperatura de reação e das pressões parciais de CO e CO₂ reinantes localmente; estes parâ

metros variam com a posição radial, estágio da reação, temperatura nominal do processo, dimensões da pelota, tipo de redutor, composição da atmosfera externa, uso de adições, ou seja, com parâmetros da carga e do processo.

Quando a reação é efetuada sob gás inerte, há tendências opostas da reação ser mais rápida no centro (menor diluição do ambiente gasoso) ou na periferia (maior temperatura). Isto pode explicar resultados discrepantes obtidos por outros autores, quanto às fases presentes em aglomerados parcialmente reduzidos. Também as energias de ativação aparente obtidas em diversos trabalhos (ver Tabela 1), cujos valores apresentam grande dispersão, tem seu valor dependente do conjunto de parâmetros que determinam qual o papel de transporte de calor e de composição gasosa no interior da pelota. Assim, o valor isolado da energia de ativação aparente não tem significado se não forem especificadas as condições em que o processo foi efetuado.

4.2 Inchamento de Pelotas Auto-Redutoras Durante a Redução

Foram feitos ensaios de inchamento de pelotas auto-redutoras, conforme descrito no item 3.2.3, e os resultados obtidos são mostrados nas Figs. 64 e 65 e nas Tabelas 18 e 19.

Estes resultados indicam que:

- pelotas com hematita e carvão vegetal tendem a inchar durante a redução; este inchamento tem início nos primeiros momentos da reação, atinge um máximo em torno de 50% de reação, e a seguir começa a contração da pelota;
- este inchamento varia com o tipo de adição e com a temperatura; adições de cal, Na_2CO_3 e cimento Portland, nesta ordem de influência, favorecem o inchamento; a adição de bentonita diminui um pouco o inchamento máximo; o aumento de temperatura de 950°C a 1050°C também diminui o inchamento.
- o inchamento volumétrico máximo varia de 20% até mais de 100% em função das adições empregadas;
- pelotas com coque ou carvão mineral no lugar do carvão vegetal apresentam pequeno inchamento, e contração final maior, que aquelas com carvão vegetal;
- a adição de cimento Portland, na proporção de 10% da mistura base, às pelotas com coque, promove o inchamento catastrófico destas pelotas; a mesma adição a pelotas com carvão mineral não produz inchamento, a menos que este carvão tenha sido previamente desvolatizado; neste último caso ocorre inchamento, menor porém que em pelotas com coque. O mesmo fenômeno ocorre com adições de 5% de Na_2CO_3 a estes tipos de pelotas.

A Fig.66 mostra a influência da adição de Na_2CO_3 às pelotas com coque. Na parte A, tem-se pelotas tipo COQ2, sem adição; da es

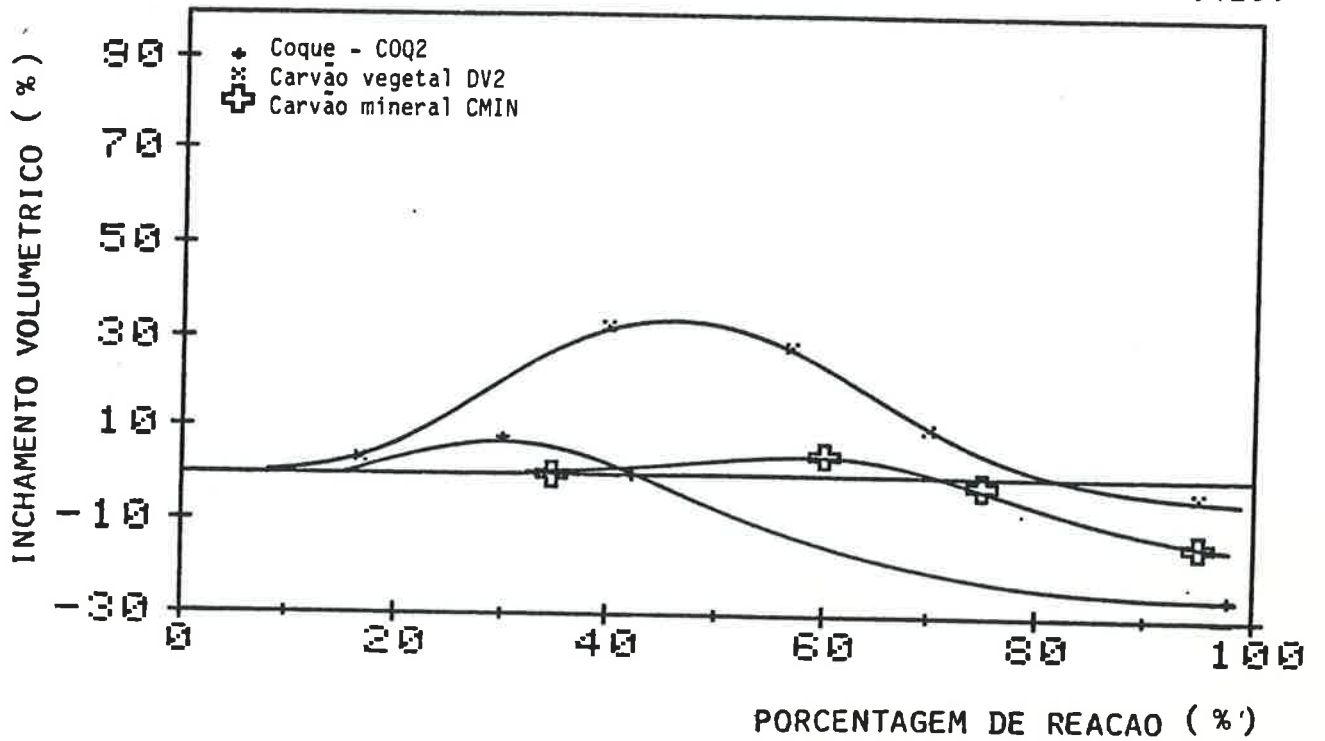


Fig.64 - Inchamento volumétrico em função da porcentagem de reação, para carvão vegetal, carvão mineral e coque como redutores.

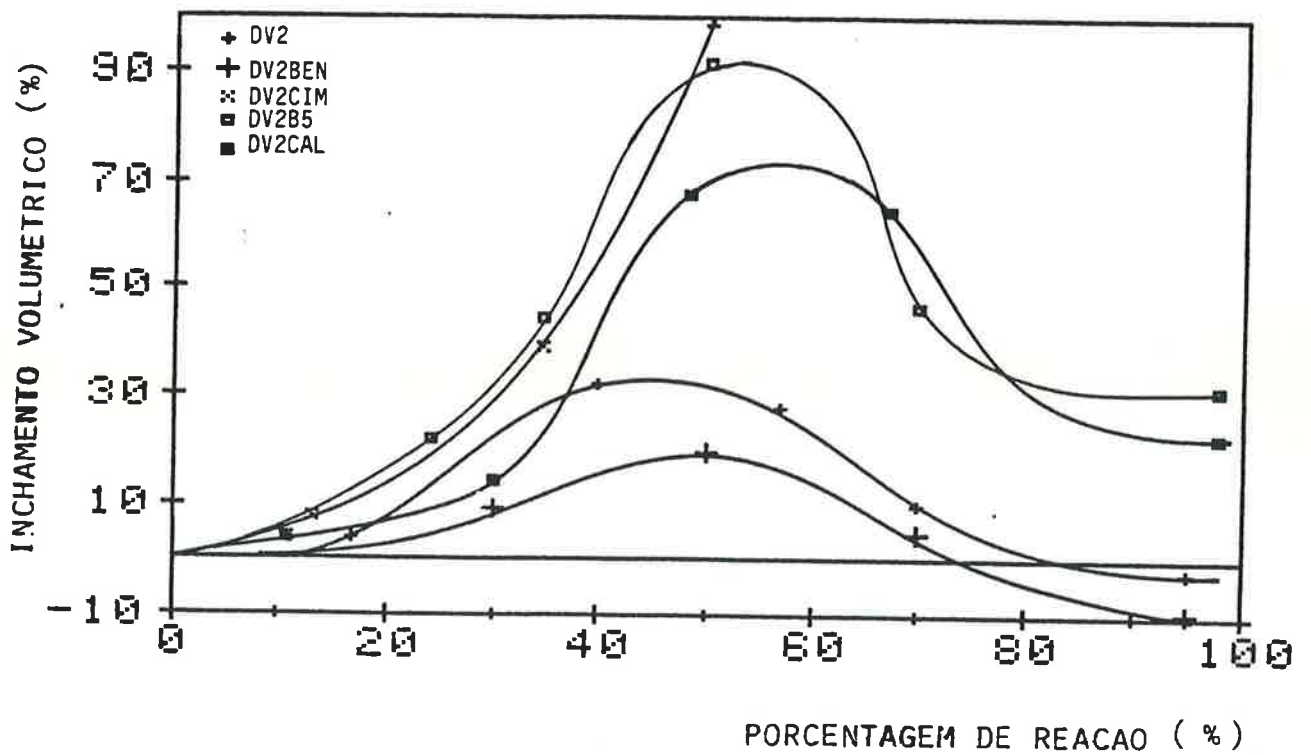


Fig.65 - Inchamento volumétrico em função da porcentagem de reação, para pelotas com carvão vegetal contendo adições.

Tipo de pelota	Inchamento volumétrico (%) a 50% de reação
DV2	45
DV2-B5	91
DV2-CIM	101
DV2-CAL	67
DV2-BEN	19
COQ2	-5
COQ2-B5	71
COQ2-CIM	67
CMIN	1
CMIN-CIN	-7
CMIN-D	0
CMIN-D-CIM	23
CMV	3
CMV-CIM	102

Tabela 18 - Inchamento volumétrico, a 50% de redução, a 1223K, para vários tipos de pelotas.

Tipo de Pelota	Inchamento volumétrico a 50% de reação	
	1223K	1323K
DV2	45	22
DV2-B5	91	25
DV2-CIM	101	68

Tabela 19 - Inchamento volumétrico a 50% de redução, em função da temperatura e do tipo de pelota.

querda para a direita, apresentam-se pelotas antes da redução, com 44% de redução e com 100% de redução, respectivamente. Nota-se a contração das pelotas durante o processo de redução. Na parte B, tem-se pelotas tipo COQ2B5, com 5% de Na_2CO_3 ; da esquerda para a direita apresentam-se pelotas antes da redução, com 30% de redução e com 100% de redução, respectivamente. Nota-se que a adição de Na_2CO_3 às pelotas com coque promovem o inchamento durante a redução, e que este inchamento não reverte até o fim do processo de redução.

A Fig. 67 apresenta o efeito da adição de cimento Portland às pelotas com coque e com carvão vegetal com redutor, sobre as dimensões finais da pelota. Ao centro tem-se pelota antes da redução, à esquerda pelota com coque e cimento e à direita pelota com carvão vegetal e cimento, ambas ao final do processo de redução. Nota-se que pelotas contendo carvão vegetal como redutor são mais afetadas que aqueles com coque.

Foi visto que a reação ocorre em duas etapas, a primeira compreendendo a transformação $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$, tendo Fe_3O_4 como intermediário, e a segunda, com início aproximadamente a 30% da reação, correspondendo à transformação $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. A Fig. 64 mostra que pelotas com carvão vegetal apresentam um inchamento máximo em torno de 50% de reação, ou seja, durante a transformação $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Deste modo, este pico de inchamento deve estar associado ao crescimento de ferro filametar ("whiskers") que ocorre durante a redução da wüstita por atmosfera CO/CO_2 . As fotografias obtidas com microscópio eletrônico de varredura (Figs.68 a 72), de pelotas parcialmente reduzidas, e que apresentam este pico de inchamento, mostra a existência destes filamentos de ferro. Com o prosseguimento da reação, estes filamentos tendem a coalescer, e ocorre a contração da pelota.

Observa-se que adições de compostos básicos, principalmente cimento (Fig.71), aumentam a ocorrência de filamento ao passo que em

pelotas com coque (Fig.72), que não apresentaram inchamento catastrófico, forma-se um maior número de núcleos de ferro, e que estes núcleos não crescem na forma de filamentos.

Tem-se ainda que as Figs.64 e 65 mostram que, antes de 30% de redução, também ocorre inchamento, isto é, o volume da pelota aumenta desde o começo do processo, antes da formação de ferro metálico. Nota-se ainda que pelotas com coque apresentam um pequeno inchamento, que atinge um máximo em torno de 30% redução, após o que a pelota contrai sensivelmente. Deste modo, outro mecanismo de inchamento atua nos instantes iniciais de reação sem relação com o crescimento de ferro filamentar. Este inchamento provavelmente está associado às transformações $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$, que ocorrem com variações no volume específico destas fases, como mostra Bogdandy {19} . Isto é coerente com a curva de inchamento para pelotas com coque; esta curva atinge um pico de aproximadamente 5% de inchamento, em torno de 30% de redução, e a partir daí a pelota contrai-se.

Como visto na introdução deste trabalho, em pelotas auto-redutoras existem várias das condições que favorecem o crescimento do ferro na forma filamentar. Deste modo, o inchamento catastrófico é antes regra do que exceção neste tipo de pelota. As diferenças de inchamento observadas parecem estar relacionadas aos seguintes fatores: basicidade da ganga, quantidade de SiO_2 da ganga, quantidade de ganga e presença ou não de matéria volátil no redutor.

A Tabela 20 apresenta um balanço de massa para diversos tipos de pelotas ensaiadas, e a Tabela 21 fornece os valores da basicidade binária ($CaO:SiO_2$) e do teor inicial de SiO_2 nas pelotas.

Tipo	Minério		Redutor			Adição	Produto		
	Pelota	Fe	Ganga	CFix	CIN		M.V.	Fe	Ganga
DV2		54,8	2,6	17,6	1,4	-	-	54,8 (93,10%)	4,0 (6,9%)
DV2CAL		54,8	2,6	17,6	1,4	-	1,5	54,8 (91,7%)	5,0 (8,5%)
DV2-CIM		54,8	2,6	17,6	1,4	-	10	54,8 (79,6%)	14,0 (20,4%)
DV2-B		54,8	2,6	17,6	1,4	-	5	54,8 (85,9%)	9,0 (14,1%)
DV2-BEN		54,8	2,6	17,6	1,4	-	1,5	54,8 (91,7%)	5,0 (8,3%)
COQ2		54,2	2,57	17,5	2,2	-	-	54,2 (91,9%)	4,77 (8,1%)
COQ2-CIM		54,2	2,57	17,5	2,2	-	10	54,2 (78,6%)	14,77 (21,4%)
COQ-B		54,2	2,57	17,5	2,2	-	5	54,2 (84,7%)	9,77 (15,3%)
CMIN		47,0	2,22	15,1	5,56	9,67	-	47 (85,8%)	7,78 (14,2%)
CMIN-CIM		47,0	2,22	15,1	5,56	9,67	10	47 (72,6%)	17,78 (27,4%)

Tabela 20 - Balanço de massa para diversos tipos de pelotas ensaiadas.

Segundo Kortmann e Burghardt {102} para pelotas de minério de ferro queimadas, o inchamento é função da basicidade e do teor de sílica da pelota.

Os resultados obtidos por estes pesquisadores indicam que o aumento da basicidade, a partir de condição inicial puramente ácida, conduz a um aumento do inchamento até um valor máximo, a partir do qual há decréscimo do inchamento, sendo que para basicidade acima de 0,7 - 0,8 o inchamento é inferior a 20%. Para uma mesma basicidade, o aumento do teor de sílica (e consequentemente o aumento da quantidade de ganga), diminui o inchamento.

Os resultados obtidos no presente trabalho com pelotas auto-reductoras não mostraram esta tendência. A Tabela 18 mostra que existe uma tendência de pelotas de maior basicidade apresentarem maior inchamento.

Elkasabgy e Lu {103} verificaram que não é a quantidade total de CaO que afeta a formação de ferro filamentar, mas a porção incluída na forma de calcio-wustita.

Nicolle {59} mostrou que a adição de CaO a pelotas de hematita, causa inchamento de mais de 100%, durante a redução, e este inchamento ocorre na etapa wustita-ferro. Segundo este autor, o CaO em solução sólida na wustita aumenta a velocidade de difusão por lacunas no óxido, o que favorece a acumulação de ferro em supersaturação antes da nucleação do ferro, e contribui ainda para criar locais favoráveis à nucleação na superfície. Estes dois fatores favorecem o crescimento do ferro na forma filamentar.

Tipo	$B = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	%SiO ₂ (inicial)
DV2	0,115	1,38
DV2-CIM	1,666	2,96
DV2-CAL	2,38	1,48
DV2-BEN	0,175	2,0
CMIN	0,027	3,84
CMIN-CIM	0,929	5,20
COQ2	0,018	2,22
COQ2-CIM	1,281	3,7

Tabela 21 - Basicidade binária (CaO:SiO₂) e teor inicial de SiO₂ nas pelotas² ensaiadas.

A dificuldade de extrapolar estes resultados para o caso de pelotas auto-redutoras decorre dos diferentes processos de fabricação de pelotas convencionais e pelotas auto-redutoras. No primeiro caso, após a pelotização, as pelotas são queimadas, e nesta etapa a dissolução sólida do CaO nos óxidos de ferro, bem como a interação com outros compostos (SiO₂, por exemplo), são favorecidas. Pelotas auto-redutoras não são queimadas, de modo que não há condições de dissolução do CaO antes da redução.

Elkasabgy e Lu {103} fizeram experiências com misturas de wustita e CaO, em partículas finas, e verificaram que, quando o mate-

rial não era tratado térmicamente antes da redução, durante a redução a 750°C por misturas CO/CO₂ não havia diferenças significativas de morfologia. A 900°C, a adição de CaO promoveu o crescimento de ferro filamentar. Quando o material era tratado termicamente antes da redução, de modo a formar calcio-wustita, mesmo a 750°C havia crescimento de ferro filamentar. Deste modo, fica claro que para redução a temperaturas acima de 900°C, existem condições para a dissolução do CaO na wustita, durante a redução, favorecendo então o crescimento do ferro filamentar. Deste modo, adições de SiO₂ também teriam condições de interagir preferencialmente com o CaO, diminuindo a quantidade de CaO livre para dissolver na wustita, e conseqüentemente diminuindo o crescimento de ferro filamentar e o inchamento volumétrico da pelota.

No caso da adição de Na₂CO₃, deve ocorrer processo análogo, apesar de não existirem referências específicas sobre o comportamento de misturas Na₂CO₃-wustita.

Outro fator que poderia ser cogitado como influenciador do inchamento é a presença de enxofre no gás redutor. Nicolle {95} mostrou que o enxofre presente no gás redutor favorece o crescimento de ferro filamentar, devido à adsorção do enxofre na wustita, o que diminui a velocidade da reação química, favorecendo a supersaturação de ferro em todo o grão, e favorece a nucleação em poucos locais.

Como mostra a Tabela 8, adições de cal, bentonita e principalmente de cimento Portland, adicionam enxofre à carga. Nota-se porém que o cal contém menos enxofre que a bentonita, e pelotas com cal incham mais que aquelas com bentonita. Experiências preliminares efetuadas com clinker de cimento Portland de baixo enxofre mostram que também neste caso ocorre o inchamento catastrófico, indicando que a adição de enxofre juntamente com materiais básicos deve evitar que este passe ao gás redutor, não tendo influência decisiva sobre o inchamento.

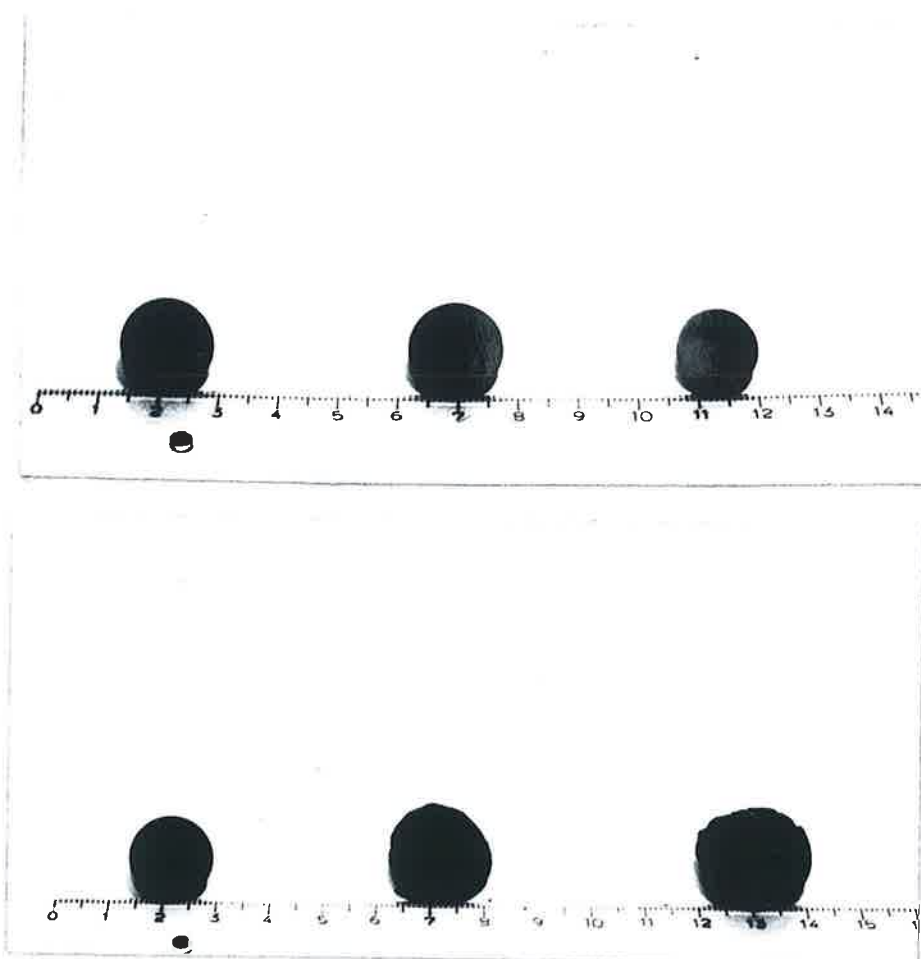


Fig.66 - A - Pelotas tipo COQ2, sem adição; da esquerda para a direita: antes da redução, com 44% de redução e com 100% de redução, respectivamente. B - Pelotas tipo COQ2B5, com 5% de Na_2CO_3 ; da esquerda para a direita: antes da redução, com 30% de redução e com 100% de redução, respectivamente.

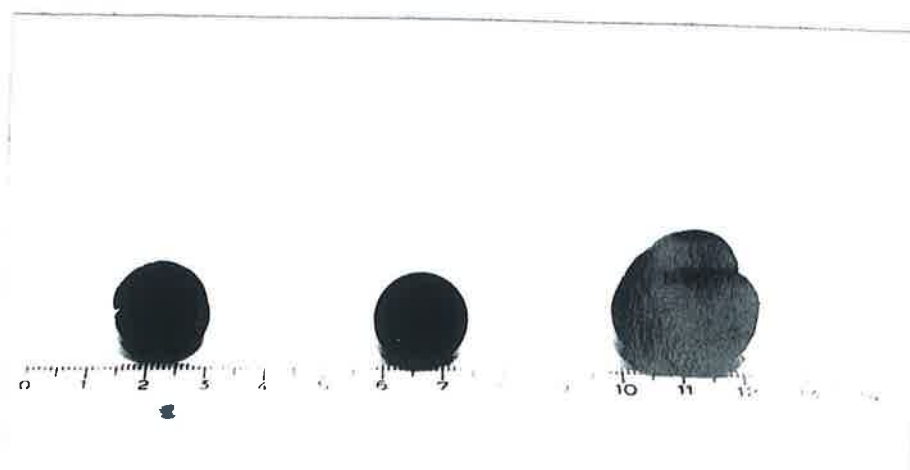


Fig.67 - No centro, pelota antes da redução; à esquerda, pelota tipo COQ2CIM, com coque e 10% de cimento, ao final da redução; à direita, pelota tipo DV2CIM, com carvão vegetal e 10% de cimento, ao final da redução.

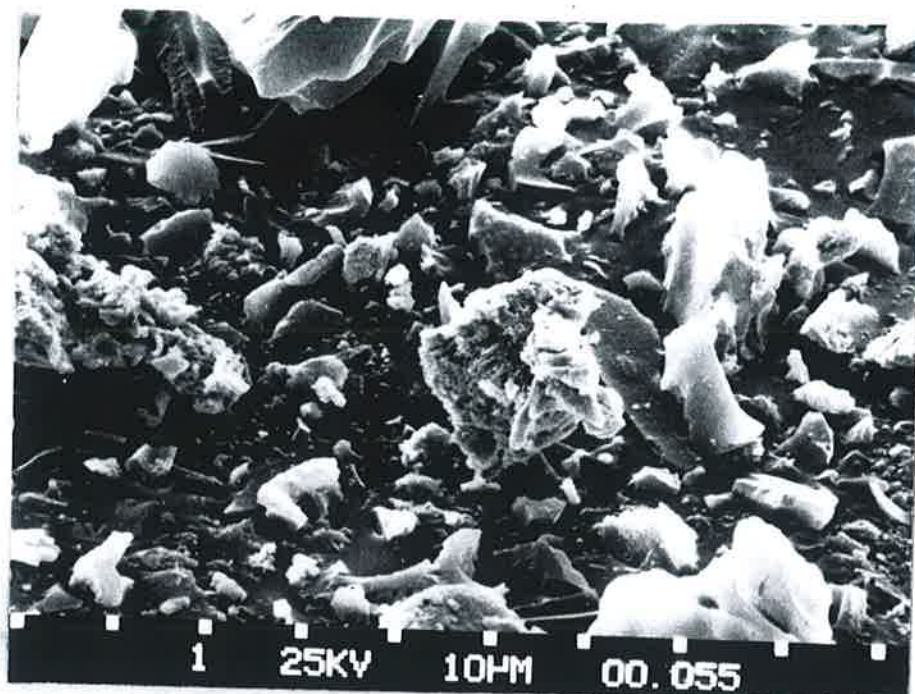


Fig.68 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2, reduzida a 1223K até 45% de redução. Recobrimento com ouro, aumento de 1230 vezes.

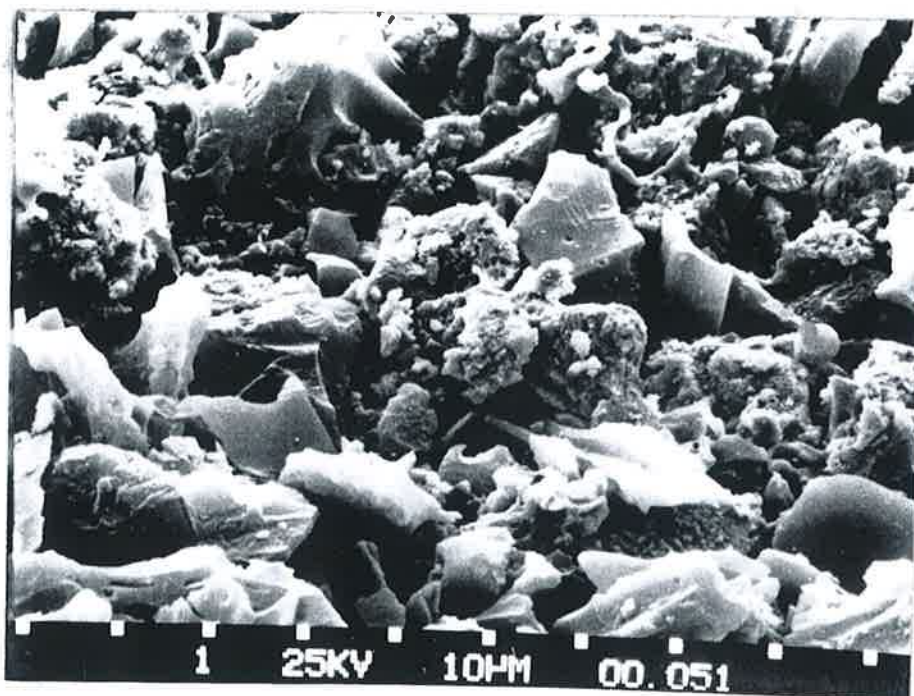


Fig.69 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2CAL, reduzida a 1223K até 45% de redução. Recobrimento com ouro, 1230 aumentos.

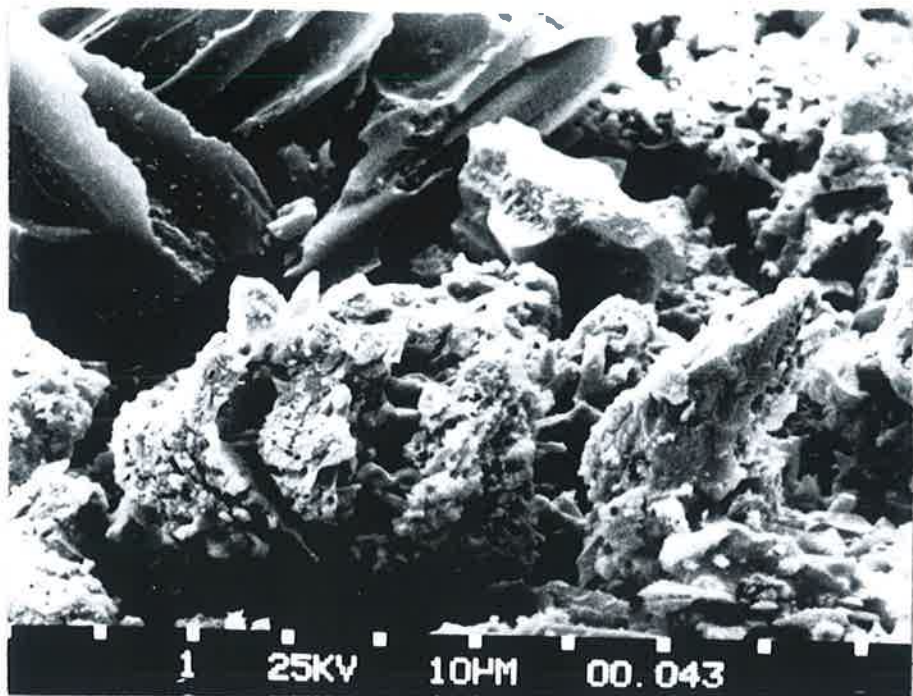


Fig.70 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2B5, reduzida a 1223K até 58% de redução. Recobrimento com ouro, 1230 aumentos.

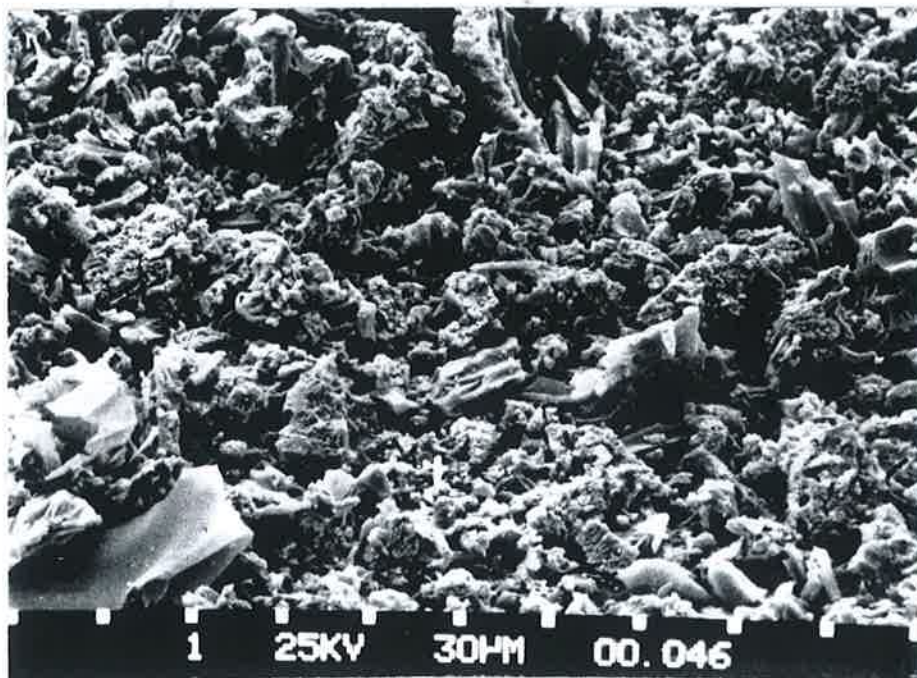


Fig.71 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2CIM, reduzida a 1223K até 50% de redução. Recobrimento com ouro, 290 aumentos.

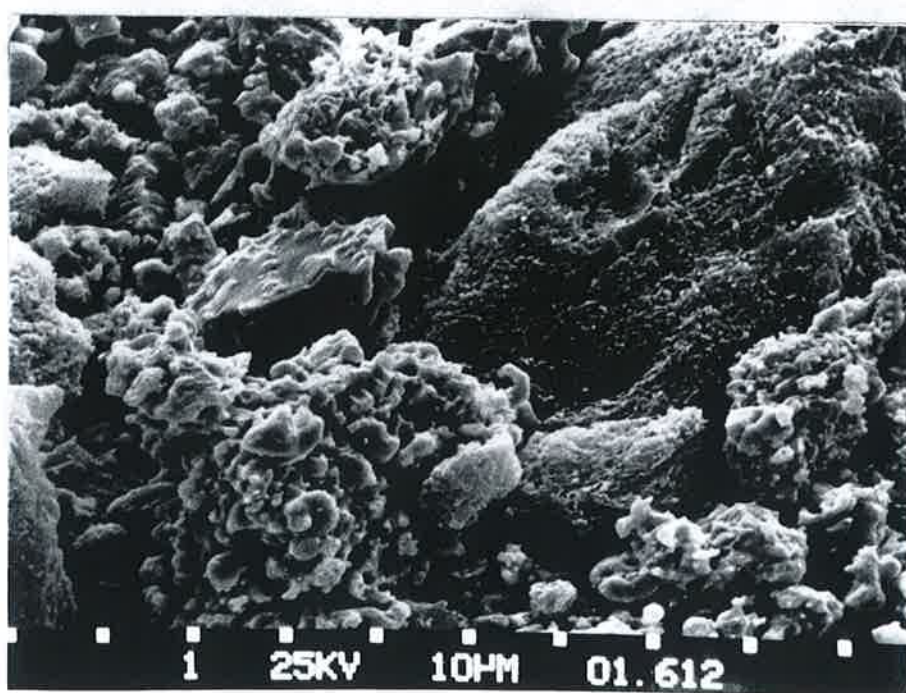
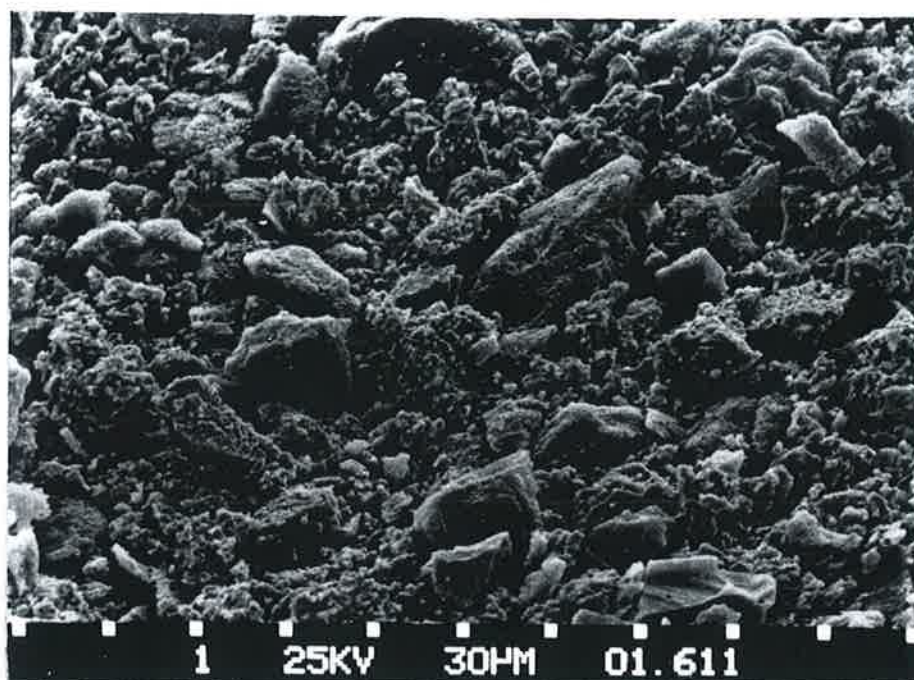


Fig.72 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo COQ2, reduzida a 1223K até 44% de redução. Recobrimento com ouro. A - 3400X - B - 7200X

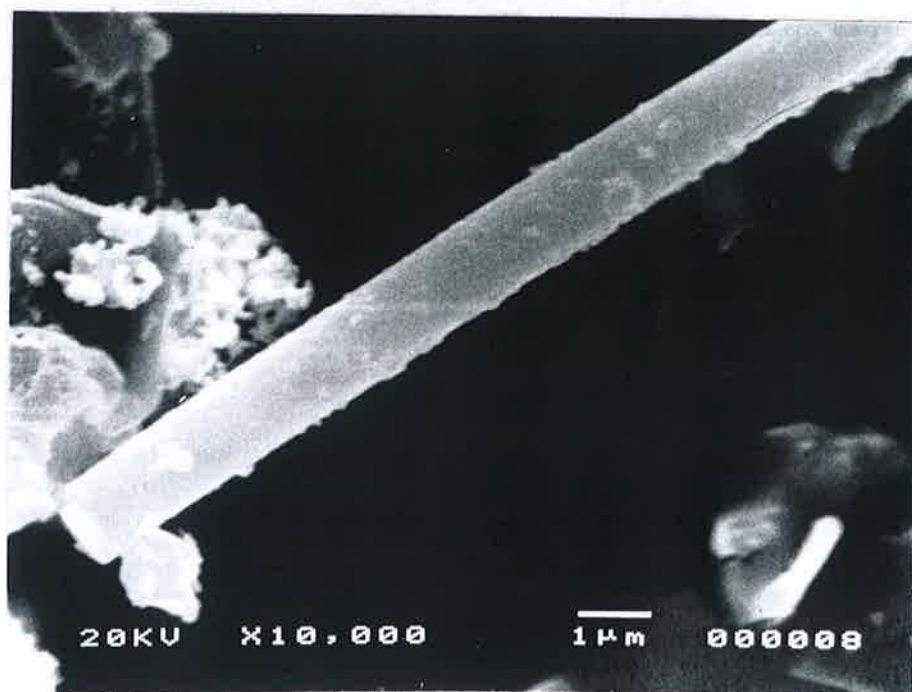
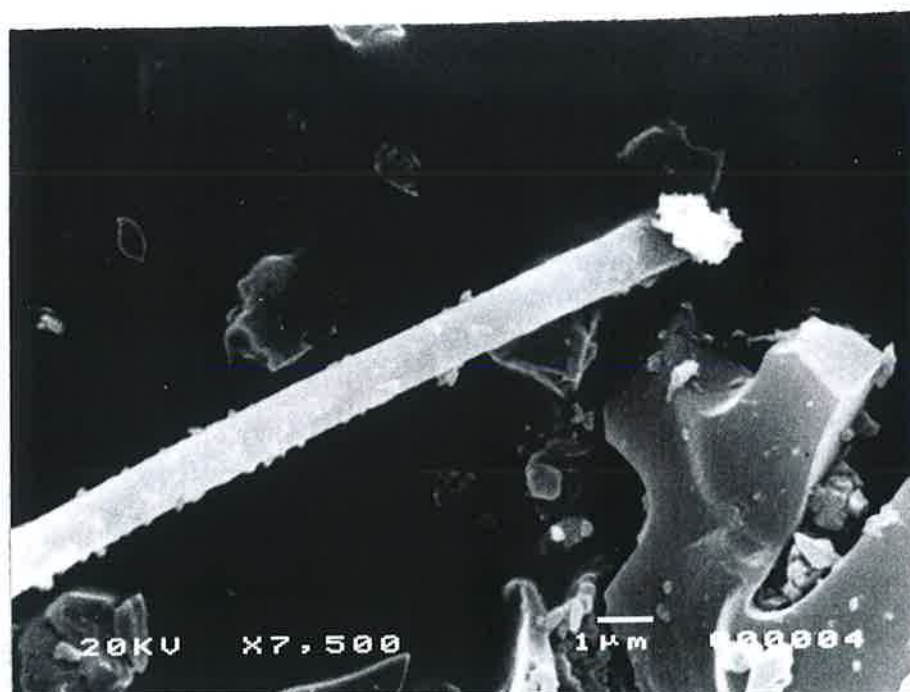


Fig.73 - Microscopia eletrônica de varredura de material originário de pelota tipo DV2B5, reduzida a 1223K até 58% de redução. Recobrimento com ouro. A - 7500 aumentos; B - 10.000 aumentos.

5. CONCLUSÕES

A partir da revisão teórica e do trabalho experimental realizados, fêz-se uma análise do processo de redução de minério de ferro hematítico por redutor carbonoso sólido, aglomerados na forma de pelotas auto-redutoras.

Quanto ao mecanismo e cinética da reação, concluiu-se que:

1. A reação entre os óxidos de ferro contidos no minério e o carbono contido no redutor ocorre através dos intermediários gasosos CO e CO₂, sendo as reações de gaseificação do carbono e da redução dos óxidos, simultâneas e acopladas.
2. A reação global ocorre em duas etapas: a primeira corresponde à redução do Fe₂O₃ a "FeO" e a segunda à redução do "FeO" a ferro metálico.
3. Na primeira etapa da reação, a relação P_{co₂}/P_{co} da atmosfera reinante no interior dos poros da pelotas diminui com o progresso da reação, até atingir o valor de equilíbrio para a redução do "FeO" a Fe metálico. Nesta etapa, podem coexistir na pelota Fe₂O₃, Fe₃O₄, e "FeO".
4. Na segunda etapa da reação, a relação P_{co₂}/P_{co} da atmosfera reinante no interior dos poros da pelotas permanece aproximadamente constante e igual à relação de equilíbrio para a redução do "FeO" a Fe metálico. Nesta etapa, as únicas fases ferrosas presentes são "FeO" e Fe metálico.
5. A reação global é bastante endotérmica e a condutividade térmica de aglomerados porosos é baixa. Estes dois fatores fazem com que apareça um gradiente de temperatura na direção radial da pelota, com temperaturas maiores na superfície e menores no centro das .

pelotas.

6. O gradiente de temperatura entre superfície e centro das pelotas se acentua com o aumento do diâmetro da pelota e quando a reação tem maior velocidade (início da reação, aumento de temperatura, aumento da reatividade do redutor, emprego de catalisador).

7. Quando a atmosfera externa à pelota tem composição diferente da gerada internamente, existe um gradiente de concentração que permite a penetração destes gases pelos poros da pelota, em contra-fluxo aos gases gerados pela reação e que fluem para fora.

A intensidade desta penetração é maior quanto menor for a velocidade de geração de gases pela reação, e quanto menor a distância de difusão.

Assim, esta penetração é favorecida pela diminuição da temperatura, pelo uso de redutor de baixa reatividade, para estágios avançados de reação e quando diminui o diâmetro inicial das pelotas.

Se o fluxo gasoso tiver potencial oxidante, ao final do processo obter-se-á óxido de ferro. Se o fluxo gasoso for inerte, a penetração gasosa, por efeito de diluição, diminui as pressões parciais de CO e CO₂ reduzindo a velocidade de reação.

8. A etapa química da reação é controlada pela cinética da reação de Boudouard; transporte de calor e escoamento gasoso determinam a temperatura real de reação e as pressões parciais dos reagentes gasosos.

9. O aumento da temperatura do processo aumenta a velocidade de reação; a relação entre as velocidades a temperaturas diferentes depende do tipo de redutor, do estágio da reação, do diâmetro da pelota e do fluxo e composição dos gases que fluem no tubo de reação.

10. O uso de carvão vegetal como redutor faz com que a velocidade de reação seja maior que quando o redutor é coque; o uso de Na_2CO_3 nas proporções de 1% e 5% em peso aumenta a velocidade de reação, qualquer que seja o redutor.
11. A diminuição de relação Fe_2O_3 : C aumenta a velocidade de reação, principalmente nos estágios mais avançados de reação.
12. A diminuição do diâmetro da pelota tende a aumentar a velocidade inicial de reação; quando a reação é efetuada sob gás inerte, a diminuição do diâmetro tende a diminuir a velocidade nos estágios avançados da reação.
13. A reação é mais rápida quando efetuada sem fluxo de gás inerte em comparação com reação sob fluxo de $0,06\text{Nm}^3$ de argônio, principalmente a baixas temperaturas e em estágios mais avançados de reação.
14. As adições de cal (1,5% em peso), bentonita (1,5%) e cimento Portland (10%) aumentam a velocidade de reação.
15. O aumento de velocidade devido à adição de Na_2CO_3 é causado pela catálise da reação de Boudouard.
16. O aumento de velocidade devido as adições de cal, bentonita e cimento Portland é devido à liberação de água de cristalização durante a redução.
17. Quando o redutor contém matéria volátil, a reação é mais rápida devido à liberação de gases redutores (principalmente CO e H_2) às temperaturas de redução.
18. O ferro formado durante a reação pode catalisar a reação de Boudouard, principalmente quando coque é usado como redutor.

19. Durante a primeira etapa de reação, correspondente a transformação Fe_2O_3 "FeO", ocorrem variações importantes de temperatura e de relação CO_2/CO da fase gasosa, de forma que para esta etapa não é possível determinar-se uma energia de ativação aparente, pois é impossível calcular-se constantes de velocidade.
20. Durante a segunda etapa de reação, correspondente à transformação "FeO"-Fe, a relação CO_2/CO é praticamente constante, e a temperatura tende também a um valor constante. Nesta etapa, os dados experimentais se ajustam melhor à expressão cinética $G(F) = 1 - (1-F)^{1/3}$, que representa reações controladas por cinética química.
21. A energia de ativação aparente do processo durante a segunda etapa da reação depende da composição da pelota e das condições do ensaio, variando desde 183,5 kJ/mol para pelotas com carvão vegetal e 5% de Na_2CO_3 até 398,5 kJ/mol para pelotas com coque sob gás inerte. Quando não há fluxo de gás inerte, as energias de ativação aparente para reações com carvão vegetal e com coque são bastante próximas (225,3 e 223,7 kJ/mol, respectivamente). Estes valores são superiores às energias de ativação para redução do "FeO" por CO (116 kJ/mol) e inferiores à energia de ativação para gaseificação do carbono por CO_2 (359,5 kJ/mol) e por misturas CO/ CO_2 com mais de 10% de CO (251 kJ/mol). Isto indica que nesta etapa a reação de Boudouard é catalisada pelo ferro formado durante a redução.

O estudo realizado permitiu também que as seguintes conclusões fossem tiradas acerca do comportamento dimensional das pelotas durante a redução:

22. Pelotas auto-redutoras de hematita contendo carvão vegetal como redutor, tendem a inchar catastroficamente; este inchamento é

máximo a 50% de reação e é favorecido por adições de Na_2CO_3 , cal e cimento Portland, e é desfavorecido quando o carvão vegetal contém matéria volátil, com o aumento de temperatura de 950°C para 1050°C e quando bentonita é usada como adição.

23. Pelotas auto-redutores contendo coque como redutor e sem adições não apresentam inchamento catastrófico; quando contém 10% de cimento Portland ou 5% de Na_2CO_3 apresentam este tipo de inchamento.
24. Quando carvão mineral contendo voláteis é usado como redutor as pelotas não apresentam inchamento catastrófico, mesmo que contenham 10% de cimento Portland; quando o carvão é desvolatizado, as pelotas sem adição não incham, mas aquelas contendo 10% de cimento apresentam inchamento catastrófico.
25. Inchamento catastrófico é causado pela formação de ferro filamentar durante a redução da wustita a ferro metálico; o aumento da basicidade das pelotas favorece este tipo de formação; a redução dos óxidos por gases de maior potencial redutor que o fornecido pela reação de Boudouar (o que ocorre quando o redutor contém matéria volátil), desfavorece este tipo de formação.

Este conjunto de conclusões fundamentais sobre o processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras permite que se faça algumas previsões de caráter tecnológico sobre o emprego deste tipo de aglomerados para obtenção de ferro e aço.

26. O processo de redução é fortemente dependente de disponibilidade térmica. Assim, na redução de pelotas contidas em reator aquecido externamente (cadinho, retorta), o processo certamente será controlado por transporte de calor, e perde-se as vantagens cinéticas oferecidas por este tipo de pelota.

27. A redução em leito fluidizado permitiria um eficiente transporte de calor para a reação, desde que operasse a temperaturas acima de 900°C. Ocorre que se o fluido utilizado for um gás inerte ou oxidante, a reação não se completará, ainda mais lembrando que a fluidização é facilitada com o emprego de pelotas de pequeno diâmetro, mais sujeitas a penetração gássa.

Deste modo, um leito fluidizado eficiente para o processo deveria operar com gás redutor, e a necessidade de geração deste gás elimina a necessidade da pelota ser auto-redutora.

28. O emprego de pelotas auto-redutoras como parte da carga em fornos de cuba com ventaneiras (altos-fornos, cubilôs) apresenta vantagens em termos de redução, pois a atmosfera é redutora e o transporte de calor é favorecido pelo grande fluxo de gases. Entretanto, podem ocorrer problemas devido à modificação do perfil térmico do forno, devido à degradação das pelotas sob carga e na etapa de fusão do produto, que precisa ser carburado para facilitar a fusão, obtendo-se assim necessariamente ferro saturado em carbono.

29. O emprego de pelotas auto-redutoras em fornos elétricos contendo banho de aço sob escória, proposto por alguns autores, tem como característica a alta temperatura a que é submetida a pelota. Isto tem vantagens em termos cinéticos, porém a rápida evolução gássa pode levar a pelota a partir-se antes de completada a redução, com a consequente dissolução dos óxidos de ferro na escória, o que dificulta a sua posterior redução, diminuindo o rendimento metálico. Além disso, como a reação é muito endotérmica, a velocidade de alimentação das pelotas sobre o banho não pode ser alta, sob pena de resfriar em demasia a escória, tornando-a viscosa e mesmo sólida em alguns locais.

30. É pré-requisito fundamental para o emprego de pelotas auto-reductoras que estas tenham resistência mecânica que permita o seu manuseio e armazenagem, e que resistam ao processo de redução sem apresentar inchamento catastrófico. Devem portanto sofrer um processo de aglomeração a frio que atende a estes requisitos. Os processos convencionais de aglomeração a frio empregam materiais contendo óxidos básicos (cal, cimento Portland), que favorecem o inchamento. Nestes casos, é interessante que o reductor contenha cinza ácida e matéria volátil (carvão mineral); também pode-se pensar em empregar como fonte de ferro materiais menos sujeitos ao inchamento, como resíduos de aciaria, magnetitas, etc. O desenvolvimento de métodos alternativos de aglomeração a frio para este tipo de pelota seria de grande valia.

6. APÊNDICES

6.1 Apêndice 1 - Dados Termodinâmicos e Estequiometria da Reação

A.1.1 - Dados Termodinâmicos

A Fig. A - 1 apresenta as relações do sistema Fe-C-O^{104}, e a Tabela A - 1 fornece as energias livres padrão de reação para as reações de interesse neste trabalho.

As Tabelas A - 2, A - 3 e A - 4 fornecem respectivamente os calores de formação, as capacidades térmicas e as entalpias de transformação das substâncias envolvidas no processo.

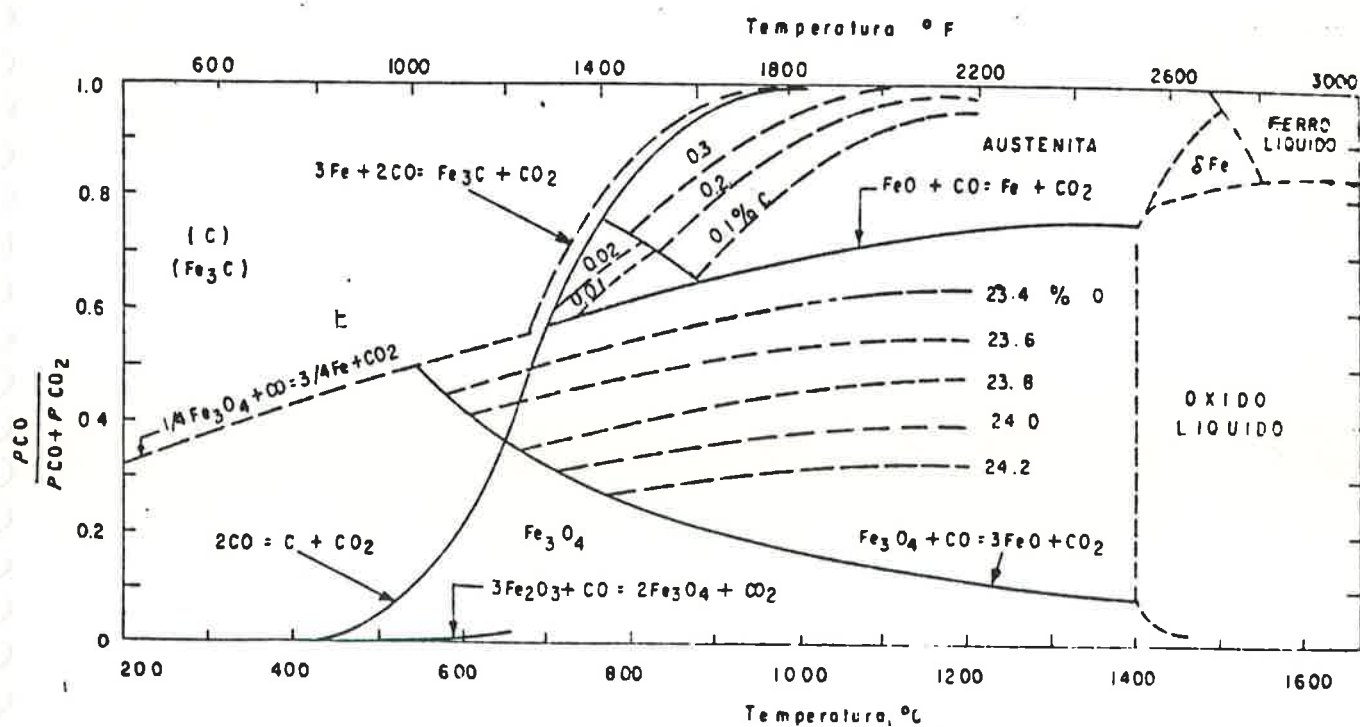


Fig. A - 1 - Sistema Fe-C-O { 104 }

Reação	ΔG° (cal)	Faixa de validade (K)
$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	$40800 - 41,7 T$	298 - 2000
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$-5450 + 5,8 T$	298 - 1642
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$7120 - 9,15 T$	298 - 1642
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	$-7880 - 12,87 T$	298 - 1460

Tabela A - 1 - Energias livres padrão de reação { 105 }

Subst	$-\Delta H^\circ_{298}$ (kcal/mol)	Pto Fusão ($^\circ\text{C}$)
$\text{Fe}_{0,95}\text{O}$	63,2	1378
Fe_3O_4	266,9	1594
Fe_2O_3	196,3	1457
CO	26,4	
CO_2	94,05	

Tabela A - 2 - Calores de formação { 105 }

Subst.	Capacidade Térmica (cal/mol/grau)	Validade(K)
CO	$C_p = 6,79 + 0,98 \times 10^{-3}T - 0,11 \times 10^5 T^{-2}$	298 - 2500
CO ₂	$C_p = 10,55 + 2,16 \times 10^{-3}T - 2,04 \times 10^5 T^{-2}$	298 - 2500
Fe _{0,947} O	$C_p = 11,66 + 2,0 \times 10^{-3}T - 0,67 \times 10^5 T^{-2}$	298 - 1651
Fe ₃ O ₄ (α)	$C_p = 21,88 + 48,2 \times 10^{-3}T$	298 - 900
Fe ₃ O ₄ (β)	$C_p = 48,0$	900 - 1800
Fe ₂ O ₃ (α)	$C_p = 23,49 + 18,6 \times 10^{-3}T - 3,55 \times 10^5 T^{-2}$	298 - 950
Fe ₂ O ₃ (β)	$C_p = 36,0$	950 - 1050
Fe ₂ O ₃ (γ)	$C_p = 31,7 + 1,76 \times 10^{-3}T$	1050 - 1750
C (gr)	$C_p = 4,10 + 1,02 \times 10^{-3}T - 2,10 \times 10^5 T^{-2}$	
Fe (α)	$C_p = 4,18 + 5,92 \times 10^{-3}T$	298 - 1184
Fe (γ)	$C_p = 1,84 + 4,66 \times 10^{-3}T$	1184 - 1808

Tabela A - 3 - Capacidade Térmica { 105 }

Subst.	T (K)	ΔHt (cal/mol)
Fe: (α → γ)	1184	215
Fe ₂ O ₃	950	160

Tabela A - 4 - Entalpias de Transformação { 105 }

A.1.2 Estequiometria da Reação

Quando uma mistura de óxido de ferro hematítico e carvão é aquecida acima de determinada temperatura, ocorrem as reações simultâneas de redução do óxido pelo monóxido de carbono, gerando CO_2 , e a gaseificação do carbono do carvão por CO_2 , gerando CO , segundo o esquema representado pelas reações (2a) e (2b). A reação global correspondente pode ser representada por



Os valores de a , x , y , w e z dependem da etapa em que se encontra o processo, e são dados na Tabela A - 5.

Etapas	a	x	y	t	w	z
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	1	2	3	2/3	3	4
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{"FeO"}$	2/3	3	4	2	1	1
$\text{"FeO"} \rightarrow \text{Fe}$	2	1	1	2	1	0

Tabela A-5 - Valores de coeficientes de reação global, em função da etapa de reação.

A estequiometria indica ainda que

$p = u + v$, e sabe-se que

$$\frac{v}{u} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = R_p, \text{ onde } R_p \text{ é a relação}$$

$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ da mistura gasosa reinante nos poros da mistura das partículas sólidas de minério e carvão.

Ocorre porém que esta relação $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, para uma dada temperatura acima da temperatura mínima de reação, do ponto de vista termodinâmico, pode variar desde a composição gasosa em equilíbrio com

a reação de Boudouard até aquela em equilíbrio com a reação de redução do óxido de ferro. Por exemplo, a 1000°C, de acordo com as curvas da Fig.A-1, a relação P_{CO_2}/P_{CO} de um sistema com Fe_3O_4 e C, estará entre 6,02 (equilíbrio $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$) e 0,0075 (equilíbrio $CO_2 + C = 2CO$, para pressão total de 1 atm).

Pela estequiometria do sistema,

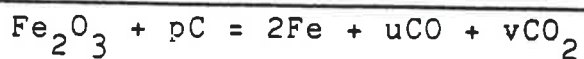
$$u = \frac{y - tz}{2R_p + 1}$$

e

$$v = \frac{R_p(y - tz)}{2R_p + 1}$$

Os valores de u , v e p são indeterminados, a menos que se meça a relação P_{CO_2}/P_{CO} da mistura gasosa, ou se façam hipóteses sobre as velocidades relativas das duas reações. Assim, se uma reação for muito mais rápida que a outra, a primeira tende ao equilíbrio, e poderia-se supor que a relação P_{CO_2}/P_{CO} é aquela em equilíbrio com a reação mais rápida.

A Tabela A - 6 fornece valores de p , u e v para a reação em função da temperatura e da etapa controladora do processo. Com estes valores, é possível calcular-se a perda de peso máxima que ocorreria em um sistema $Fe_2O_3 + C$ sabendo-se de antemão qual a reação que controla cineticamente o processo.



Controle por Reação de Boudouard

Temp (°C)	u	v	p
850	0,964	1,017	1,982
900	1,008	0,9955	2,004
950	1,049	0,974	2,024
1000	1,080	0,955	2,044
1050	1,123	0,938	2,061
1100	1,156	0,921	2,077

Controle por Redução dos Óxidos

Temp (°C)	u	v	p
850	2,665	0,167	2,832
900	2,832	0,083	2,915
950	2,917	0,041	2,958
1000	2,955	0,022	2,977
1050	2,975	0,011	2,986
1100	2,986	0,006	2,992

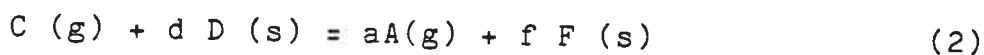
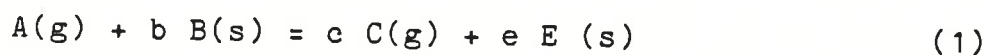
Tabela A - 6 - Valores dos coeficientes estequiométricos u , v e p na redução de Fe_2O_3 por carbono, em função da temperatura e da reação controlada da etapa química.

6.2 Apendice 2 - Modelos Matemáticos para Redução de Óxidos por Carbono

A-2.1 Análise de Szekely et al { 20, 86, 87 }

Estes autores desenvolveram um modelo matemático para reações sólido-sólido ocorrendo através de intermediários gasosos, quando o controle da velocidade global é por cinética química, desprezando efeitos de difusão.

Consideram uma mistura homogênea dos dois sólidos, na qual cada espécie é formada por partículas de tamanho uniforme. A representação do sistema é:



com $a \times c = 1$.

As hipóteses feitas para o desenvolvimento do modelo foram:

- 1) A velocidade global do processo é controlada por cinética química, e a concentração das espécies gasosas é uniforme através da mistura;
- 2) O sistema é isotérmico;
- 3) A difusão de reagentes gasosos através da camada de produtos de cada grão individual não é etapa limitante.

Postularam que a hipótese (1) é válida quando a reação química é muito mais lenta que a difusão por poros e quando a composição do ambiente gasoso que envolve a mistura é idêntica à nos poros. Este seria o caso de um sistema composto de mistura de finas partículas colocada em recipiente fechado, e também, aproximadamente, para reações rápidas nas quais o fluxo convectivo dos gases gerados é su-

ficientemente rápido para prevenir interação difusiva com o ambiente gasoso externo à mistura.

A hipótese 2 seria válida para reações com efeito térmico moderado, e a hipótese 3 para grãos individuais de pequeno tamanho.

Nestas condições, tem-se:

$$\frac{dn_A}{dt} = -v_1 + a v_2 \quad (3)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = c v_1 - v_2 \quad (4)$$

onde v_1 e v_2 são as velocidades das reações (1) e (2) no sentido da esquerda para a direita por unidade de volume da mistura, e a e c coeficientes estequiométricos.

O avanço da interface de reação em cada grão pode ser expresso por:

$$\rho_B \frac{dr_B}{dt} = b.f_1 (CA, Cc) \quad (5)$$

$$\rho_D \frac{dr_D}{dt} = d.f_2 (CA, Cc) \quad (6)$$

onde ρ_B e ρ_D são as densidades molares de B e D, respectivamente, b e d são os coeficientes estequiométricos, e $f_1 (CA, Cc)$ e $f_2 (CA, Cc)$ são expressões cinéticas para as reações (1) e (2) no sentido direto.

As relações entre v_1 e v_2 e f_1 e f_2 são, supondo grão de B e D esféricos:

$$v_1 = 3 \alpha_B \frac{r_B^2}{R_B^3} \cdot f_1 (Ca, Cc) \quad (7)$$

$$v_2 = 3 \alpha_D \frac{r_D^2}{R_D^3} \cdot f_2 (Ca, Cc) \quad (8)$$

onde α_B e α_D são os volumes ocupados por B e D por unidade de volume da pelota, e r_B e r_D e R_B e R_D os raios instantâneos e iniciais de B e D, respectivamente.

Notar que estas expressões correspondem a uma área superficial total multiplicada pela expressão cinética correspondentê.

Tem-se ainda que, em um sistema a pressão constante:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{CA}{V_p} \frac{dV}{dt} \quad (9)$$

e

$$\frac{dnc}{dt} = \frac{Cc}{V_p} \frac{dV}{dt} \quad (10)$$

onde $\frac{dV}{dt}$ é a variação de volume da mistura gasosa e V_p é o volume

da mistura. Tem-se também que:

$$C_A + C_C = C_t \quad (11)$$

onde C_t é a concentração total das espécies gasosas e C_A e C_C as concentrações de A e C.

Supõe-se nesta análise que as concentrações variam lentamente com o tempo (estado pseudo-estacionário).

Os autores resolveram as equações em forma adimensional, para sistemas que apresentam reações irreversíveis e com expressões cinéticas de 1ª ordem, obtendo relações entre conversão e tempo. A análise dos resultados mostrou que para se saber qual reação será a controladora do processo, é necessário saber-se as reatividades relativas dos dois sólidos (representadas pelo parâmetro β), e as quantidades relativas de cada um na mistura (representada por γ). Quando o produto $\gamma \cdot \beta$ tende a zero ou ao infinito, o controle será por uma das reações isoladamente; para valores intermediários de $\gamma\beta$, tem-se controle pelas duas reações simultaneamente.

Para partículas esféricas, γ e β são dadas por:

$$\gamma = \frac{b}{d} \frac{\alpha_D}{\alpha_B} \frac{\rho_D}{\rho_B} \quad (12)$$

$$\beta = \frac{d}{b} \frac{\rho_B}{\rho_D} \frac{R_B}{R_D} \frac{K_2}{K_1} \quad (13)$$

onde: K_1 e K_2 são constantes cinéticas (de 1ª ordem) para as reações (1) e (2) respectivamente.

Deste modo, os resultados obtidos explicitam a dependência da velocidade de reação com a quantidade relativa dos reagentes na mistura (γ) e a reatividade relativa dos reagentes (β).

Os autores desenvolveram também um critério para a validade da hipótese segundo a qual a reação global é controlada por cinética química.

Segundo este critério, o controle será por cinética química quando a velocidade da reação for tal que a penetração na mistura sólida dos gases da atmosfera que envolve a mistura seja impedida pelo fluxo de gases gerados no interior da mistura. Para isto deve-se levar em conta parâmetros estruturais da mistura (área da superfície, volume), difusividade efetiva e densidade das espécies gasosas envolvidas, concentrações dos gases na mistura e no ambiente, e a velocidade de geração de gases. Através de balanços de massa, chega-se a equações diferenciais, que permitam prever a velocidade de reação acima da qual a hipótese é válida.

O parâmetro indicativo da penetração do gás externo na mistura é:

$$\phi^2 = \frac{v}{\rho^2 De} \left(\frac{V_p}{A_p} \right)^2 \quad (14)$$

onde v é a taxa de geração de gases em mol por unidade de tempo e de volume;

ρ é a densidade molar do gás ambiente;

De é a difusividade efetiva do gás;

V_p é o volume da mistura;

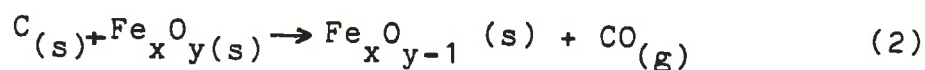
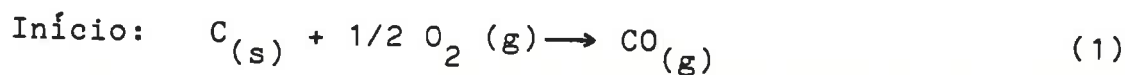
A_p é a área da superfície da mistura.

Os autores calcularam que para que a fração do gás ambiente externo seja menor que 5% no interior da mistura, o parâmetro ϕ^2 deve ser maior que 10.

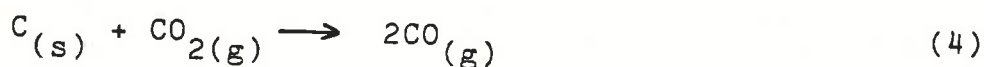
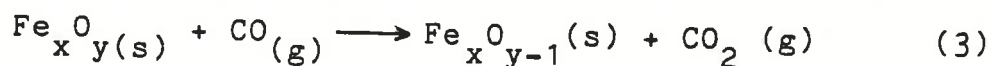
A-2.2 Modelo de Rao

Rao propõe um modelo para a interação entre hematita e carbono, na forma de sólidos particulados intimamente misturados.

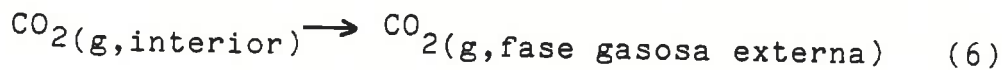
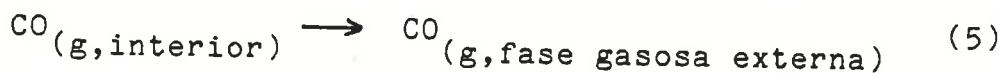
A sequência de reações que ocorrem num sistema deste tipo foi a dotada como sendo:



Propagação:



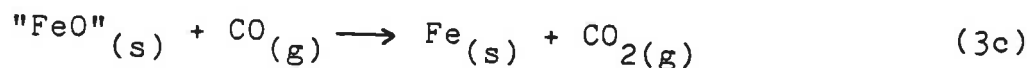
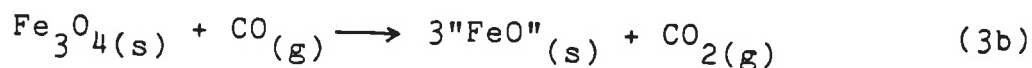
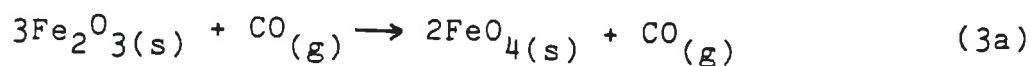
Término:



com $x = 1, 2$ ou 3 quando $y = 1, 3$ ou 4

No início, tem-se formação de monóxido de carbono por reação com oxigênio do ar aprisionado na mistura ou com oxigênio liberado pela dissociação dos óxidos de ferro; pode ocorrer também a "redução direta" do óxido por carbono em pontos de contato entre partículas dos reagentes.

O monóxido de carbono formado reage rapidamente com as partículas de óxido, de forma que o processo de redução ocorra em três etapas distintas, que são: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{"FeO"}$; $\text{"FeO"} \rightarrow \text{Fe}$ ou seja, as reações:



são em sequência, e não simultâneas.

A reação de Boudouard (reação 4), que ocorre entre o carbono só lido e o CO_2 , regenera CO e restaura o potencial redutor da fase gasosa contida nos poros da amostras.

As equações (5) e (6) representam o transporte de massa de CO e CO_2 do interior da amostra porosa para o ambiente externo, que no caso é um gás inerte. Rao supôs que o transporte de massa se dá por:

- 1) fluxo viscoso;
- 2) difusão de Kundsén;
- 3) difusão ordinária;
- 4) difusão superficial, e que a importância relativa de cada um destes mecanismos depende da estrutura da amostra (porosidade, superfície específica, etc).

Para o desenvolvimento do modelo, Rao considerou a mistura hematita-carbono contida em cadinho cilíndrico, sendo a superfície superior a única em contato com a atmosfera de gás inerte, a uma distância $Z = L$ da base do cadinho, onde $Z = 0$.

Considerou ainda que a velocidade das reações (3a) a (3c) é muito maior que a velocidade da reação de Boudouard, a temperatura em torno de 1000°C , de modo que o processo global é limitado pela disponibilidade de CO; além disso, devido a esta diferença nas velocidades das reações (3) e (4), a composição da fase gasosa vai cor-responder à composição de equilíbrio da reação mais rápida, e nes-

te caso, será dada pelo equilíbrio $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{FeO}_y-1/\text{CO} + \text{CO}_2$, no diagrama Fe-C-O. A velocidade da reação de Boudouard é determinada pela composição da fase gasosa, temperatura, e concentração de carbono sólido na amostra.

Adotou para esta reação a expressão cinética:

$$-r_c = -r_{\text{CO}_2} = 0,5 r_{\text{CO}} = \frac{I_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + I_2 P_{\text{CO}} + I_3 P_{\text{CO}_2}} \quad \text{mol.g/gC.s} \quad (7)$$

Rao salientou que o transporte de massa de CO e CO₂ através da amostra porosa é fortemente influenciado pela estrutura da amostra, e que os parâmetros estruturais de interesse são: o diâmetro médio de partícula (do); a superfície específica (Sv); o diâmetro hidráulico médio dos poros (h); e a fração de vazios (ε). Expressou o fluxo das espécies gasosa através da lei de Kozeny-Carman modificada, incluindo fluxo de Knudsen, e desprezou a contribuição do fluxo viscoso supondo que apenas difusão de Knudsen controlasse o processo, impondo que o caminho livre médio das moléculas (λ) seja igual a 4h. Obteve as expressões:

$$J_{\text{CO}} = D_k \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{dP_{\text{CO}}}{dz} \quad (8)$$

$$J_{\text{CO}_2} = D'_k \left(\frac{1}{RT} \right) \frac{dP_{\text{CO}_2}}{dz} \quad (9)$$

Para a formulação do modelo, as seguintes hipóteses foram adotadas:

- a temperatura da amostra permanece constante durante o processo de redução;
- vale a aproximação de estado quase-estacionário;
- a penetração do gás inerte do ambiente no interior da amostra é desprezível;
- considera-se difusão apenas na direção axial da amostra cilíndrica (direção Z);

- o processo de redução introduz mudanças mínimas nas propriedades estruturais da amostra.

A conservação das espécies gasosas CO e CO₂ fornece as seguintes equações:

$$\frac{d^2 P_{CO}}{dz^2} + \frac{(2 - 2\beta)}{D_k} \cdot \frac{RTI_1 \rho_c P_{CO_2}}{1 + m P_{CO_2}} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d^2 P_{CO_2}}{dz^2} + \frac{(2\beta - 1)}{D'_k} \cdot \frac{RTI_1 \rho_c P_{CO_2}}{1 + m P_{CO_2}} = 0 \quad (11)$$

É um balanço de massa do carbono sólido:

$$\frac{d\rho_c}{dt} + \frac{I_{Mc} \rho_c P_{CO_2}}{1 + m P_{CO_2}} = 0 \quad (12)$$

onde:

- P_{CO}, P_{CO₂} são as pressões parciais de CO e CO₂ no interior da amostra
- β é a fração de CO gerado que é utilizado na reação;
- D_k e D'_k são difusividade de Knudsen de CO e CO₂ na amostra, respectivamente;
- m = I₃ + (I₂/K)
- I₁, I₂ e I₃ são as constantes cinéticas da reação de Boudouard;
- K = $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ é a constante de equilíbrio para a reação de redução do óxido por CO.

Deve-se notar que para cada estágio da reação (Fe₂O₃ → Fe₃O₄, Fe₃O₄ → "FeO"; "FeO" → Fe) os valores de β e m variam.

As equações foram resolvidas em forma adimensional, e o autor obteve expressões para a fração de reação em função do tempo para cada estágio da reação. Os valores de I₂ e I₃ empregados foram obtidos na literatura, e o valor de I₁ foi determinado por comparação

entre os dados experimentais de fração de reação em função do tempo e a expressão teórica obtida. O autor definiu ainda um "índice catalítico" (g), incluído na expressão referente ao 3º estágio ("FeO"-Fe), com a justificativa que o ferro metálico catalisa a reação de Boudouard. Este parâmetro foi calculado por comparação entre dados experimentais e a expressão teórica.

Para a variação de I_1 com a temperatura, obteve a expressão:

$$I_1 = 10^{2,5} \exp(-34200/RT) \text{ mol atm}^{-1}/\text{gde C.s.} \quad (13)$$

O "índice catalítico" (g) aumenta com a temperatura até aproximadamente 1000°C, e a partir daí decresce com o aumento da temperatura.

Calculou também a pressão de CO_2 em função da distância à superfície da amostra e da fração de reação. A 1280K, para fração de reação de 0,4, obteve $P_{\text{CO}_2} \approx 5 \text{ atm}$ a 1cm da superfície livre e $P_{\text{CO}_2} \approx 6 \text{ atm}$ a 2cm da superfície; para fração de reação de 0,2, obteve $P_{\text{CO}} \approx 16 \text{ atm}$ 1cm e $P_{\text{CO}_2} = 22 \text{ atm}$ a 2 cm da superfície livre.

Em um trabalho posterior, Rao e Chuang 22 generalizaram a solução das equações propostas pelo modelo, fornecendo gráficos de fração de reação em função do tempo, sendo que as curvas são obtidas em função de dois parâmetros, ϕ^2 e μ , definido por:

$$\phi^2 = \frac{(2\beta - 1) L^2 RT I_1 \rho_c^0}{D'_k} \quad (14)$$

$$\mu = mP_{\text{CO}_2}^{(s)}$$

onde ρ_c^0 é a concentração inicial de carbono em g/cm^3 e $P_{\text{CO}_2}^{(s)}$ é a pressão parcial CO_2 , em atm, na superfície livre da amostra.

O parâmetro ϕ^2 é uma medida das velocidades relativas dos processos químicos e físicos que ocorrem no processo, de modo que:

$$\phi^2 = \frac{\text{reatividade do carbono}}{\text{difusão por poros}}$$

e o parâmetro μ é proporcional à pressão de CO_2 no ambiente externo à amostra. A Fig. 5 mostra algumas das curvas obtidas; nestas curvas, o tempo adimensional (τ) é dado por:

$$\tau = t \cdot \text{McI}_1 \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (\text{s}) \quad (16)$$

Deste modo, a análise dos resultados expressos na Fig.5 indica que:

- para pressão externa de CO_2 baixa (μ baixo), quanto maior a reatividade do carvão (ϕ^2) maior a velocidade de reação;
- para pressão externa de CO_2 alta (μ alto), o aumento da reatividade do carvão (ϕ^2) pouco altera a velocidade de reação;
- para sistemas onde predomina o controle por reação química (ϕ^2 baixo), o aumento da pressão externa de CO_2 (μ) aumenta a velocidade de reação; se há predomínio do controle por difusão (ϕ^2 alto), o aumento da pressão externa de CO_2 (μ) pouco afeta a velocidade da reação.

A - 2.3 Análise de Tien e Turkdogan

Estes pesquisadores propuseram modelo para reação de mistura óxido metálico-carbono, contida em cadinho, com a superfície superior da mistura exposta à atmosfera do forno, de composição conhecida.

As hipóteses consideradas foram:

- 1 - a temperatura da mistura permanece constante;
- 2 - a velocidade global é controlada pela oxidação do carbono pelos produtos de reação CO e CO₂ que preenchem os poros da mistura;
- 3 - o transporte do excesso de gás gerado através da mistura é por fluxo difusivo e forçado, incluindo a contra-difusão do gás da atmosfera do forno nos poros existentes entre as partículas da mistura;
- 4 - não há nenhuma mudança dimensional na mistura, nem contração nem inchamento; a permabilidade da mistura permanece inalterada, e o aumento da pressão interna da mistura não perturba a camada;
- 5 - o fluxo difusivo é devido à difusão molecular, com efeito de Kundsén desprezível;
- 6 - o fluxo forçado sob gradiente de pressão é devido a efeito viscoso (fluxo de Poiseuille);
- 7 - o fluxo gasoso na camada ocorre em condições pseudo-estacionárias.

Para sistemas nos quais o produto gasoso é constituído principalmente por CO₂ (como na redução de Mn₃O₄ ou Fe₃O₄ por carbono), os autores adotaram para a taxa local de oxidação do carbono a expressão:

$$(1) \quad \frac{dn}{dt} = -nk_1 \sqrt{P_{CO_2}}$$

onde $n = \text{mol C/cm}^3$

e k_1 = constante de velocidade isotérmica, em fração de perda de massa por segundo por $\sqrt{\text{atm.}}$

A taxa de geração de CO_2 em uma posição z da camada, e a resultante variação no fluxo de CO_2 , é dada por:

$$(2) \quad \frac{dJ_{\text{CO}_2}}{dz} = \frac{-dn}{dt}$$

O fluxo de CO_2 , de acordo com as hipóteses feitas, e ainda considerando fluxo em meio estagnado, é dado por:

$$(3) \quad J_{\text{CO}_2} = - \frac{De}{RT} \left(1 + \frac{BoP}{nDe} \right) \frac{dP}{dz}$$

onde De = difusividade efetiva da mistura

Bo = permeabilidade

η = viscosidade da mistura

P = pressão total

tem-se ainda que:

$$(4) \quad f = n_0 \left(e^{-k_1 \int_0^t \sqrt{P_{\text{CO}_2}} dt} \right) K_1 \sqrt{P_{\text{CO}_2}}$$

$$(5) \quad H = \frac{Bo}{nDe}$$

sendo n_0 a concentração inicial de carbono na mistura.

Combinando-se as equações (1),(2),(3),(4), e (5), chega-se a:

$$(6) \quad \frac{De}{RT} \frac{d}{dz} \left[\left(1 + HP \right) \frac{dP}{dz} \right] = -f$$

Levando-se em conta que:

$$(7) \quad P_{\text{CO}_2} = P - (P^0 - P_{\text{CO}_2}^0) e^{-H(P-P^0)}$$

onde o índice o indica pressões na superfície livre, pode-se através destas equações levantar o perfil de P , P_{CO_2} e n ao longo do

fluxo na direção \underline{z} em cada instante, com as condições de contorno:

$$\frac{dP}{dz} = 0 \quad \text{em } Z = 0$$

$$P = P^0 \quad \text{em } Z = L$$

No caso em que o gás gerado nos poros é uma mistura CO-CO₂, o tratamento é semelhante, mas com as seguintes modificações:

$$(8) \quad \frac{dn}{dt} = nk_2 \frac{P_{CO_2}}{1 + k'_2 P_{CO}}$$

$$(9) \quad J_{CO_2} = \frac{-K}{1 + K} \frac{De}{RT} (1 + HP) \frac{dP}{dz}$$

$$(10) \quad \frac{dJ_{CO_2}}{dz} = -(a-1) \frac{dn}{dt}$$

$$(11) \quad P_{CO_2} = \frac{K}{1 + K} \left[P - \left(P^0 - \frac{1 + K}{K} P_{CO}^0 \right) e^{-H(P - P^0)} \right]$$

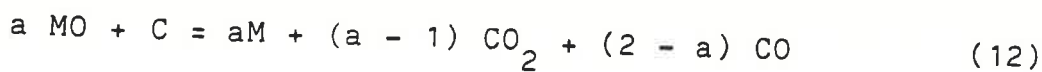
onde K_2 e K'_2 são constantes de velocidade;

$$K = P_{CO_2}/P_{CO}$$

De = difusividade efetiva na mistura CO-CO₂- gás inerte; e

$$a = \frac{2K + 1}{K + 1}$$

é coeficiente estequiométrico da reação:



Foram feitos exemplos numéricos de aplicação do modelo para redução de um óxido por carbono, tendo CO₂ como produto de reação. Alguns resultados destas simulações são mostrados nas Figs. ; as previsões que o modelo faz são:

- há um aumento da pressão interna dos gases na mistura, que é maior a maiores distâncias da superfície livre, e também aumenta

com a diminuição da difusividade efetiva da mistura gasosa e da permeabilidade da mistura. Por exemplo, variando-se apenas a profundidade de 2 a 10cm o aumento da pressão foi de 0,003 a 0,50 atm, no início da reação, caindo após 30 minutos a aproximadamente 0,0011 e 0,09 atm, respectivamente;

- há um aumento da velocidade da reação em distâncias maiores à superfície livre;
- há um aumento da velocidade de reação com o aumento da pressão parcial de CO_2 na superfície livre da mistura; este aumento é mais sensível a menores distâncias da superfície, e a temperaturas menores;
- há um aumento da velocidade de reação com a diminuição da difusividade efetiva da mistura gasosa, pois há menor penetração do gás ambiente nos poros da camada de mistura reagente;
- a composição do gás ambiente tem efeito maior a temperaturas menores ou com carvões menos reativos, porque a penetração do gás ambiente é maior nestes casos.

Os autores recomendam que o modelo proposto é mais indicado para aplicação a sistemas que operam a baixas temperaturas, se o carvão foi de alta reatividade; para carvões menos reativos a faixa de temperaturas em que pode ser usado é maior.

6.3 Apendice 3:

Cálculo de relação P_{CO_2}/P_{CO} com base nos resultados da análise de CO_2 do gás de saída e da perda de peso.

Mede-se o teor de CO_2 no gás de saída através de equipamento marca INFRALYT 1100, que baseia-se nas diferentes absorções de CO_2 e um gás padrão à irradiação infra-vermelho.

O gás de saída tem vazão de 1ℓ por minuto, sendo Argônio o gás de arraste.

A medida é em porcentagem volumétrica à temperatura ambiente (o gás passa por um resfriador ao deixar o forno).

Verificou-se que o valor indicado no analisador corresponde ao gás liberado pela reação um minuto antes, ou seja, o volume de mangueiras e filtros desde a região de reação até a entrada do analisador é de aproximadamente 1 litro (1,078ℓ).

Este valor obtido pode ser associado à perda de peso, pois esta corresponde ao peso de CO e CO_2 liberado. Assim, tem-se

$$\Delta W = W_{CO} + W_{CO_2} \quad (1)$$

$$V_{CO_2} = \frac{\%CO_2 \times 1(\text{atm})}{100} \times 1/\text{min} \quad (2)$$

Para o CO_2 : $PV = nRT$; adota-se $T = 298K$

$$\therefore n_{CO_2} = \frac{1 \times \%CO_2}{100} \times \frac{1}{0,082 \times 298} = \frac{\%CO_2}{2443,6} \quad (3)$$

de (1) : $\Delta W = n_{CO} \times 28 + n_{CO_2} \times 44$

$$\therefore n_{CO} = \frac{\Delta W - 44n_{CO_2}}{28} \quad (4)$$

Finalmente:

$$R_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} \quad (5)$$

Portanto, com valores experimentais de ΔW e $\%CO_2$, pode-se calcular R_P .

6.4- Apêndice 4 : Análise TérmicaA-4.1 Balanço Térmico

Base de cálculo: 100kg de mistura contendo 80.1% de hematita e 19,9kg de carvão.

Temperatura: 1000°C

a) Calor de reação

A partir dos dados da Tabela A-2, tem-se:

Reação	ΔH°_{298} (cal/mol)
(1) $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	- 12550
(2) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	+ 9650
(3) $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	+ 4450
(4) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	+ 41250

Adotando-se que, na reação global $\text{Fe}_2\text{O}_3 + p\text{C} = 2\text{Fe} + w\text{CO} + v\text{CO}_2$, sejam consumidos 12kg de carbono para reduzir 76,45kg de Fe_2O_3 presentes na mistura, tem-se:

Reação	cal/100kg de mistura
(1)	-1.998.849
(2)	+3.073.9499
(3)	-4.252.531,3
(4)	+41.250.000
Total	+38.072.561

Isto corresponde a 380,72 cal/g mistura ou 497,99 cal/g Fe_2O_3

b) Aquecimento da pelota de 25 a 1000°C.

Hipótese: Pelota composta de 80,1% de Fe_2O_3 e 19,9% de C.

Usando-se os dados da Tabela A-3 e A-4 vem:

Aquecimento do Fe_2O_3 :

$$\int_{298}^{950} (23,49 + 18,6 \times 10^{-3}T - 3,55 \times 10^5 T^{-2})dT +$$

$$+ \int_{950}^{1050} (36dT) + \int_{1050}^{1273} (31,7 + 1,76 \times 10^{-3}T)dt = 33.350,22 \text{ cal/mol}$$

Aquecimento de C:

$$\int_{298}^{1273} (4,10 + 1,02 \times 10^{-3}T - 2,10 \times 10^5 T^{-2})dT = 4238,97 \text{ cal/mol}$$

Para 1g de mistura, tem-se então:

$$\frac{33.350,22}{160} \times 0,801 + \frac{4.238,97}{12} \times 0,199 =$$

$$208,4 \times 0,801 + 353,24 \times 0,199 = 237,22 \text{ cal}$$

Isto corresponde, a 1000°C, a uma necessidade total de

$$296,15 + 497,99 = 794,14 \text{ cal/g } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

A-4.2 Transporte de Calor

A-4.2.1 Propriedades de Transporte

Condutividades Térmicas

Carbono

Tipo	K(cal/cm°C)	Temperatura	Referência
	0,000277	30	106
	0,000211	80	107
Compactado	0,01	900	108
	0,028 - 0,003	37-163	109
	0,027 - 0,004	139-330	109
	0,020 - 0,003	240-523	109
	0,011 - 0,004	283-597	109
	0,089	100-360	109
	0,124	100-751	109
	0,129	100-842	109
Carvão fóssil	0,0043		110
Coque	0,00033-0,00041	30	110
Grafite	0,4	0	110
	0,22	500	110
	0,13	1000	110
	0,07	1500	110
	0,03	2000	110
Grafite	0,20	500	111
	0,075	1000	111
	0,060	1500	111
Hematita	0,025		110
" monocristal	0,028 - 0,035	30	110
Magnetita, monocristal	0,0119	22	110
Ferro	0,170	100	111
	0,135	300	111
	0,110	500	111
	0,082	700	111
	0,064	1000	111

Porosidade da Pelota

Material	Densidade (g/cm ³)
Fe ₂ O ₃	5,24
C	1,52
Fe	7,86

Sabendo-se que:

- pelota verde contém 80,9% de minério e
19,1% de carvão,
a densidade teórica da pelota verde é

$$\text{então: } \rho_T = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + C^m}{V_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + V_C} = 3,57 \text{ g/cm}^3$$

a densidade medida é: $\rho_R = 2,06 \text{ g/cm}^3$

Portanto, a porosidade é:

$$\rho_w = \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho_T} \right) = 0,42$$

t.

Deste modo tem-se:

Porosidade : 0,42
 fração volumétrica do minério: 0,32
 " " do carvão : 0,26

Estimativa de Condutividade Térmica da Pelota

Considerando que, durante o aquecimento, há grande variação de temperatura dos materiais que compõem a pelota; que durante a redução, tem-se a transformação gradual da hematita em ferro metálico, com consumo do carbono, com conseqüente variação nas frações volumétricas e condutividades térmicas dos materiais envolvendo ainda

fenômenos como inchamento e contração das pelotas, a estimativa de um valor médio para a condutividade térmica será necessariamente temerária.

Adotou-se o seguinte critério:

$$\bar{K} = \bar{K}_1 + \bar{K}_2$$

\bar{K} é a condutividade térmica média adotada,

\bar{K}_1 é a condutividade térmica média no início do processo

\bar{K}_2 é a condutividade térmica média no fim do processo

Sendo:

$$\bar{K}_1 = 0,26 \times 0,01 + 0,32 \times 0,01 = 0,0058 \text{ cal/cm x s}^\circ\text{C}$$

$$\bar{K}_2 = 0,5 \times 0,064 = 0,032 \text{ cal/mol x s}^\circ\text{C}$$

Tem-se:

$$\bar{K} = 0,0189 \text{ cal/cm.s.}^\circ\text{C} = 1,134 \text{ cal/cm x min.}^\circ\text{C}$$

A-4.2.2 Aquecimento da pelota

O aquecimento da pelota, a partir do instante que é colocada na zona de temperatura uniforme do forno, é devido à radiação das paredes do forno para a superfície da pelota, e por condução da superfície para o interior da pelota.

O coeficiente de transporte de calor entre as paredes do forno e a pelota é dado por:

$$h = \frac{\sigma \epsilon (T_p^4 - T_s^4)}{(T_p - T_s)}$$

onde σ é a constante do Stepan - Boltzmma

T_p é a temperatura das paredes do forno

T_s é a temperatura da superfície da pelota

e ϵ a emissividade da pelota

Supondo $\epsilon = 0,4$ (mesmo valor adotado por Seaton et alli {80})
tem-se

$T_p(K)$	$T_s(K)$	$h(\text{cal}/\text{min}.\text{cm}^2\text{K})$
1373	298	0,106
1373	700	0,159
1373	1300	0,309
1223	298	0,078
1223	600	0,109
1223	1150	0,216

Para 1337K, adotou-se para o coeficiente de transporte de calor o valor de 0,159 cal/min.cm²K; tem-se as seguintes condições de aquecimento.

$$Bi' = \frac{hR}{K} = 0,112 \quad (\text{para } R = 0,80\text{cm})$$

$$Bi'' = 0,080 \quad (\text{para } R = 0,757 \text{ cm})$$

$$Fo' = \frac{K}{C_p} \frac{t}{R^2} = \frac{1,134}{0,186 \times 2,6} \times \frac{1}{0,64} = 4,62 \text{ (1 minuto de aquecimento, } R=0,8\text{cm)}$$

$$Fo'' = 8,94 \text{ (1 minuto de aquecimento, pelotas de } R = 0,575\text{cm)}$$

Nestas condições, usando-se curvas que representam a solução da equação geral da condução para esferas sólidas (106), tem-se

Pelotas de $R = 0,80\text{cm}$, em 1 minuto

$$T_{\text{centro}} = T_p - 0,27 (T_p - T_i) \text{ e}$$

$$T_s = T_p - 0,94 (T_p - T_c)$$

Pelotas de $R = 0,575 \text{ cm}$, em 1 minuto

$$T_c = T_p - 0,13 (T_p - T_i)$$

$$\text{e } T_s = T_p - 0,95 (T_p - T_c)$$

Com essas equações, tem-se as seguintes condições após 1 minuto de aquecimento, supondo que a reação se inicie neste intervalo de tempo e que as propriedades das pelotas não variem:

$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	Condições
1100	827,1	809,7	$R = 0,80\text{cm}$
1100	967,2	960,2	$R = 0,575\text{cm}$
950	715,2	700,2	$R = 0,80\text{cm}$
950	835,7	829,7	$R = 0,575\text{cm}$

Pode-se também calcular o tempo que a superfície leva para atingir, por exemplo, 1095°C , quando o forno está a 1100°C . Para pelotas grandes ($R = 0,8 \text{ cm}$), obteve-se o tempo de 3,4 minutos, muito próximo do valor para atingir 945°C quando o forno está a 950°C .

Com uma estimativa mais pessimista da condutividade térmica das pelotas, com $K' = 0,5K$, obtem-se o valor de 3,6 minutos para a superfície atingir 1095°C para $T_p = 1100^{\circ}\text{C}$ e pelotas de $R = 0,80\text{cm}$. Neste caso, há um aumento do gradiente interno de temperatura.

Os resultados obtidos nestas simulações permitem concluir que o aquecimento das pelotas é relativamente rápido e uniforme, nas condições deste trabalho, e não representa uma resistência importante ao desenvolvimento da reação.

A-4.2.3 Transporte de calor durante a reação

A reação global é endotérmica, necessitando portanto de um suprimento contínuo de calor para se desenvolver. Conforme a pelota é aquecida, ao atingir uma determinada temperatura, a reação tem início, e parte do calor cedido pelo forno à pelota é usado na reação. Desta forma, acima desta temperatura, (determinada mais por aspectos cinético que termodinâmicos), a distribuição de temperaturas na pelota deve adequar-se aos novos requisitos térmicos.

Excetuando-se os três primeiros minutos nos quais, como visto no item anterior, o processo de aquecimento da pelota ainda não se estabilizou, pode-se fazer um balanço térmico seguinte:

$$Q_p = Q_R = Q_c$$

onde:

Q_p = calor absorvido pela reação

Q_R = calor transferido por radiação das paredes do forno para a superfície da pelota.

Q_c = calor transferido por condução da superfície da pelota para seu interior.

Q_p pode ser calculado com base em resultados experimentais de perda de peso em função do tempo; o balanço anterior permite determinar a quantidade total de calor necessária, e tem-se a fração de reação, por intervalo de tempo, a partir dos resultados experimentais, assim, tem-se

$$Q_p = \Delta H \times F_{(\Delta t)} \times W_{Fe_2O_3} \text{ onde } \Delta H \text{ é o calor de reação por g de}$$

$W_{Fe_2O_3}^0$ é o peso inicial de Fe_2O_3 na pelota, e $F_{(\Delta t)}$ é a fração reação no intervalo de tempo Δt .

Sabendo-se que

$Q_R = \epsilon \cdot \sigma \cdot D^2 (T^4 - T_s^4)$, pode-se calcular T_s , a temperatura da superfície da pelota, necessária para manter este fluxo de calor para a superfície.

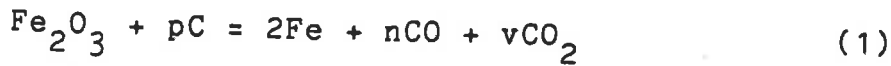
Análogamente, pode-se calcular a temperatura próxima ao centro da pelota, sabendo-se que:

$$Q_c = 4\pi r K (T_s - T_i) \frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2}$$

Figs.18 e 19 apresentam os resultados obtidos. Pode-se perceber que o processo é não isotérmico, e que existem diferenças importantes de temperatura entre a superfície e o centro da pelota. Estas diferenças são maiores a maiores temperaturas, o que confirma os resultados experimentais de Seaton et alii 80 ; também para pelotas de maior diâmetro, existe maior gradiente de temperaturas entre o centro e a superfície das pelotas.

6.5-A Apendice 5: Calculo de "fração reagida de oxigênio"

Seja a reação global



$$\text{onde } R_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{T}}} = \frac{n_{\text{T}}}{n_{\text{CO}}} = \frac{v}{u} \quad (2)$$

$$W_{\text{O}}^{\text{O}} = \frac{48}{160} W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{O}} \quad (3) \text{ é o oxigênio contido no } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$\Delta W = \Delta W_{\text{CO}} + \Delta W_{\text{CO}_2}$ (4), é a perda de peso, e ΔW_{CO} e ΔW_{CO_2} são os pesos de CO e CO₂, respectivamente.

Tem-se então:

$$\Delta W_{\text{CO}} = 28 \times u \quad (5)$$

$$\Delta W_{\text{CO}_2} = 44 \times v \quad (6)$$

$$\therefore \Delta W_{\text{CO}_2} = \Delta W_{\text{CO}} \times \frac{44R_p}{28} \quad (7)$$

Então:

$$\Delta W = \Delta W_{\text{CO}} + \Delta W_{\text{CO}} \times \frac{44R_p}{28} \quad (8)$$

$$\therefore \Delta W_{\text{CO}} = \frac{28 \Delta W}{28+44R_p} \quad (9)$$

$$\text{e } \Delta W_{\text{CO}_2} = \frac{44 R_p \Delta W}{28+44R_p} \quad (10)$$

Para uma determinada perda de peso, o peso de oxigênio removido será:

$$\Delta W_{\text{O}} = \frac{16}{28} \Delta W_{\text{CO}} + \frac{32}{44} \Delta W_{\text{CO}_2} \quad (11)$$

Portanto, de (9), (10) e (11), tem-se

$$\Delta W_O = \Delta W \cdot \frac{(4 + 8 R_p)}{(7 + 11 R_p)} \quad (12)$$

Analogamente, o peso de carbono reagido será:

$$\Delta W_C = 3 \Delta W \frac{(1 + R_p)}{(7 + 11 R_p)} \quad (13)$$

Para perda de peso total,

$$\Delta W = \Delta W_{\max} \quad (14)$$

$$e \quad \Delta W_O = \Delta W_O^0 = \frac{48}{160} W_{Fe_2O_3}^0 \quad (15)$$

De (12), (14) e (15)

$$\Delta W_{\max} = \frac{48}{160} \times W_{Fe_2O_3}^0 \times \frac{(7 + 11 R_p)}{4 + 8 R_p} \quad (16)$$

Definindo-se:

$$F = \frac{\Delta W}{W_{Fe_2O_3}^0} \quad (17) \quad \text{"fração de reação em peso por peso inicial de } Fe_2O_3 \text{"}$$

$$F_C = \frac{\Delta W_C}{\Delta W_{C_{\max}}} \quad (18) \quad \text{"fração reagida de carbono"}$$

$$e \quad F_O = \frac{\Delta W_O}{\Delta W_O^0} \quad (19) \quad \text{"fração reagida de oxigênio"}$$

Tem-se

$$F_{\max} = \frac{48}{160} \frac{(7 + 11 R_p)}{(4 + 8 R_p)} \quad (20)$$

$$F_c = \frac{\Delta W}{W_{Fe_2O_3}^O} \frac{(4 + 8Rp)}{(7 + 11Rp)} \times \frac{160}{48} \quad (21)$$

$$F_O = \frac{\Delta W}{W_{Fe_2O_3}^O} \frac{(4 + 8Rp)}{(7 + 11Rp)} \times \frac{160}{48} \quad (22)$$

Assim, é possível determinar-se a fração reagida de oxigênio (ou carbono), conhecendo-se a perda de peso total e a relação P_{CO_2}/P_{CO} (Rp) reinante no interior da pelota. Para determinar-se a fração reagida de oxigênio em cada etapa de reação, adota-se Rp para a etapa em questão, e substitui-se $\frac{48}{160} \times W_{Fe_2O_3}^O$ na expressão (22) pelo oxigênio máximo a ser removido nesta etapa.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1 - ASTIER, J. L'evolution de la reduction directe des minerais de fer. In: SIMPOSIO CHILENO EN REDUCCION DIRECTA DE MINERALES DE FIERRO, 1., 1982. Anais.
- 2 - UPADHJA, K. Innovatine iron and steelmaking. Journal of Metals, New York, 38(3):46-51, 1986.
- 3 - DAVIES, C.G.; MacFARLIN, J.F.; PRATT, H.R. Direct reduction technology and economics. Ironmaking & Steelmaking, London, 9(3):93, 1982.
- 4 - SMITH, R.B.; CORBETT, M.J. Coal-based ironmaking. Ironmaking & Steelmaking, London, 14(2):49-75, 1987.
- 5 - BROSCH, C.D. Fusão de pelotas auto-redutoras em forno cubilô. ABM Boletim, São Paulo, 20(85):665-80, 1964.
- 6 - PINTO, E.C.O.; BROSCH, C.D.; SILVA, L.C.C. Uso de pelotas autoredutoras em carga de forno elétrico básico. Metalurgia ABM, São Paulo, 21(94):671-672, 1965.
- 7 - BROSCH, C.D. Processo de redução de alomerados óxidos-redutores em escória líquida condutora. Pedido de Patente INPI, nº 8.001.509, de 14.03.1980.
- 8 - DURAN, P.V.; JACOMINI, N.; SANTOS, A.B.S.; SCHWARZ, H.; CONTRUCCI, M.A.; SANTOS, A.P.; PIESKE, A. Uso de pelotas auto-redutoras em forno cubilô. Metalurgia ABM, São Paulo, 40(317):183-189, 1984.
- 9 - WEISS, F.J.; GOKSEL, A.; KAISER, F.T. Production of hot metal from carbon-bearing iron oxide pellets by the Pelletech (PTC) process. Iron and Steel Engineer, Pittsburgh, 63(2):34-40, Fev. 1986.
- 10 - SAMWAYS, N.L. Reduction process development receives state support. Iron and Steel Engineer, Pittsburgh, 63(7):53-54, jul. 1986.
- 11 - GUNTER, J.B. Fabricacion de pelets autorreductores. In: SIMPOSIO CHILENO REDUCCION DIRECTA DE MINERALES DE FIERRO, 1., 1982. Anais.
- 12 - VAN DORNICK, E.M. Process for refining pelletized metalliferous materials. U.S. Patent 3.525.604, 1970.

- 13 - FULLER, P.R.; SALINAS, A.J.; RODRIGUEZ, C.J.M. Processo de obtencion de acero a partir de pellets autorreductores y su cuantificacion cinética. In: SIMPOSIO CHILENO REDUCCION DIRECTA DE MINERALES DE FIERRO, 1., 1982. Anais.
- 14 - RODRIGUEZ, C.J.M.; FULLER, B.D. Processo ALPAR acero liquido por autoreduccion. In: SIMPOSIO CHILENO REDUCCION DIRECTA DE MINERALES DE FIERRO, 1., 1982. Anais.
- 15 - RODRIGUEZ, J.M. ROJAS, R.; SCANAVINI, A.; VIDAL, C. Obtención directa de acero a partir de briquetes autorreductoras. Revista de Metalurgia - Cenim, Madrid, 20(2):127-32, mar./abril, 1984.
- 16 - RODRIGUEZ, J.M.; DESCAZEUX, M.; ROJAS, R. Método de doble escoria para la obtención de acero a partir de briquetes autorreductoras en horno de inducción. Revista de Metalurgia Cenim, Madrid, 21(1):13-18, jan./fev. 1985.
- 17 - RIZZO, H.P. Alguns aspectos da obtenção de pré-reduzidos de minérios de ferro partindo de briquetes auto-redutoras e auto-fundentes. Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1971.
- 18 - BALDWIN, B.G. The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke. Journal of Iron and Steel Institute, London, pp. 30-36, jan. 1955.
- 19 - BOGDANDY, L. von; ENGELL, H.J. The reduction of iron ores. Berlin, Springer-Verlag, 1971.
- 20 - Sohn, H.Y.; SZEKELY, J. Reactions between solids through gaseous intermediates. - I - Reactions controlled by chemical Kinetics. Chemical Engineering Science, New York, 28:1789-1901. 1973.
- 21 - RAO, Y.K. A Physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates - I. Reduction of hematite by carbon. Chemical Engineering Science, New York, 29:1435-45, 1974.
- 22 - RAO, Y.K.; CHWANG, Y.K. A physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates - II - General solutions. Chemical Engineering Science, New York, 29:1933-38, 1974.
- 23 - TIEN, R.H.; TURKDOGAN, E. T. Mathematical analysis of reactions in metal oxide/carbon mixtures. Metallurgical Transactions B, Warrendale, 8(2):305-13, Jun. 1977.
- 24 - VILLEGAS, E.A.; SAAB, M.W. Evolução dos estudos da cinética de redução de óxidos de ferro. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 35.,

- 25 - TURKDOGAN, E.T. Physical chemistry of high temperature technology. New York, Academic Press, 1980. pp.303-325.
- 26 - MARTINS, L.C.B. Kinetics of reduction of iron ores by mixed gases under pressure. PhD Thesis, Carnegie-Mellon University, 1981.
- 27 - D'ABREU, J.C. Fenomenologia e cinética da redução de pelotas e sinteres no intervalo 900 - 1350°C em condições isotérmicas e simuladas do alto-forno. Tese de Doutorado, EPUSP, 1984. p.29-48.
- 28 - McKEWAN, W.H. Kinetics of iron oxide reduction. Trans. AIME, New York, 218(2):2-6, fev.1960.
- 29 - TRUSHENSKI, S.P.; LI, K.; PHILBROOK, W.O. Non-topochemical reduction of iron oxides. Metallurgical Transaction, Warrendale, 5:1149-58, 1974.
- 30 - SZEKELY, J. EVANS, J.W. Studies in gas-solid reactions: Part I: A structural model for the reaction of porous oxide with a reducing gas. Metallurgical Transaction, New York, 2:1691-8, 1971.
- 31 - PEPPER, M.W.; LI, K.; PHILBROOK, W.O. Solid structural changes during the reduction of iron oxides. Can. Met. Quarterly, 15(3):201-9, 1976.
- 32 - THEMELIS, N.J.; GAUVIN, W.H. A generalized rate equation for the reduction of iron oxides. Trans. AIME, New York, 227:290-300, 1963.
- 33 - LU, W.K. The general rate equation for gas-solid reactions in metallurgical processes. Transactions AIME, New York, 227:203-6, 1966.
- 34 - LU, W.K.; BITSIANES, G. The general rate equation for gas-solid reactions in metallurgical processes. II - With the restrictions of reversibility of chemical reaction and gaseous equimolar counterdiffusion. Transactions AIME, New York, 236:531-35, 1966.
- 35 - SPITZER, R.H.; MANNING, F.S.; PHILBROOK, W.O. Mixed-control reaction kinetics in the gaseous reduction of hematite. Transactions AIME, New York, 236:726-42, 1966.
- 36 - SPITZER, R.H.; MANNING, F.S.; PHILBROOK, W.O. Generalized model for the gaseous, topochemical reductions of porous hematite spheres. Transactions AIME, New York, 236:1715-24, 1966.

- 37 - TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Gaseous reduction of iron oxides: Part I Reduction of hematite in hydrogen. Metallurgical Transactions, New York, 2(11):3175-88, Nov. 1971.
- 38 - TURKDOGAN, E.T.; OLSSON, R.G.; VINTERS, J.V. Gaseous reduction oxides: Part II: Pore characteristics of iron reduced from hematite in hydrogen. Metallurgical Transactions, New York, 2(11):3189-96, nov. 1971.
- 39 - TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Gaseous reduction of iron oxides: Part III: Reduction-Oxidation of Porous and Dense Iron Oxides and Iron Met.Trans., New York, vol.3, pp.1561-1574, 1972.
- 40 - FUNÉS, F.; HEIZMANN, J.J. Réductibilité de boulettes d'hématite de synthèse. II - Cinétique de réduction de boulettes par un mélange gazeux CO/CO₂. Mémoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, Paris, 81(11):583-90, nov.1984.
- 41 - BENESCH, R.; JAMOWSKI, J.; JAWORSKI, M.; Ledzki, A. The kinetics of reducing pure hematite in a constant column. Scandinavian Journal of Metallurgy, Stockholm, 3(6):236-40, 1974.
- 42 - HAYNES, P.C. The kinetics of formation of H₂O and CO₂ during iron oxide reduction. Metallurgical Transactions B, 10(2):211-217, Jun.1979.
- 43 - EL-GEASSY, A.A.; RAJAKUMAR, V. Gaseous reduction of wustite with H₂, CO and H₂-CO mixtures. Transactions ISIJ, Tokyo, 25:449-58, 1985.
- 44 - RAO, V.K. Mechanism and the intrinsic rates of reduction of metallic oxides. Metallurgical Transactions B, New York, 10(2):243-55, Jun.1979.
- 45 - HAYNES, P.C.; GRIEVESON, P. The effects of nucleation and growth on the reduction of Fe₂O₃ to Fe₃O₄. Metallurgical Transactions B, New York, 12(2):319-26, Jun. 1981.
- 46 - BAGULEY, P.; ST. JOHN, D.H.; HAYNES, P.C. The conditions for the formation of lath and porous magnetite on reduction of hematite in H₂/H₂O gas mixtures. Metallurgical Transactions B, New York 14(3):513-4, Set.1983.
- 47 - WATTS, A.M.; ST. JOHN, D.H.; HAYNES, D.C. The composition of wustite under mixed chemical reaction/mass transport limitations. Metallurgical Transactions B, New York, 14(4):753-9, Dez.1983.
- 48 - EL MOUJAHID, S.; RIST, A. La germination du fer et la cinétique de réduction de ses oxydes. Mémoires Études Scientifiques de la Revue de Metalurgie, Paris, 81(6):285-93, Jun.1984.

- 49 - ST. JOHN, D.H.; MATTHEUS, S.P.; HAYNES, P.C. Establishment of product morphology during the initial stages of wustite reduction. Metallurgical Transactions B, New York, 15(4):709-17, dez.1984.
- 50 - MOON, J.T.; WALKER, R.D. Swelling of iron oxide compacts during reduction. Ironmaking & Steelmaking, London, 2(1):30-3, 1975.
- 51 - LU, W.K. The suppression and Revival of swelling of iron ore pellets during reduction. Scandinavian Journal of Metallurgy, Stockholm, 2(4):169-172, 1973.
- 52 - LU, W.K. On the mechanism of abnormal swelling during the reduction of iron ores pellets. Scandinavian Journal of Metallurgy, Stockholm, 3(2):49-55, 1974.
- 53 - SEATON, C.E.; FOSTER, J.S.; VELASCO, J. Structural changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions ISIJ, Tokyo, 23:497-503, 1983.
- 54 - WAGNER, C. Mechanism of the reduction of oxides and sulphides to metals. Journal of Metals, New York, 4(2):214-16, fev. 1952.
- 55 - NICOLLE, R.; RIST, A. The mechanism of whisker growth in the reduction of wustite. Metallurgical Transactions B, New York, 10(3):429-58, set. 1979.
- 56 - CHANG, M.; DE JOUGHE, L.C. Whisher growth in reduction of oxides. Metallurgical Transactions B, New York, 15(4):685-94, dec. 1984.
- 57 - WALKER, P.L.; RUSINKO, AUSTIN, L.G. Gas reactions of carbon. In: ADVANCES IN CATALYSIS AND RELATED SUBJECTS, 1959. v.11, p.133-221.
- 58 - GADSBY, J.; LONG, F.S.; SLEIGHTHOLM, P.; SYKES, K.W. The mechanism of the carbon dioxide-carbon reaction. Proceedings of Royal Society A, London, 193(1034):357-76, 1948.
- 59 - ERGUN S. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. Journal Phys. Chemical, 60:480-85, 1956.
- 60 - TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. Carbon, 8:39-53, 1970.
- 61 - RAO, Y.K.; JALAN, B.P. A study of the rates of carbon - carbon dioxide reaction in the temperature range 839° to 1050°C. Metallurgical Transactions, New York, 3:2465-77, set. 1972.

- 62 - STRANGE, J.F.; WALKER, P.L. Carbon - carbon dioxide reaction: Langmuir-Hinshelwood kinetics at intermediate pressures. Carbon, 14:345-50, 1976.
- 63 - ADERIBIGBE, D.A.; SZEKELY, J. Studies in coke reactivity: Part I Reaction of conventionally produced coke with CO-CO₂ mixtures over temperature range 850° - 1000°C. Ironmaking & Steelmaking, London, 8(1):11-19, 1981.
- 64 - BIEDERMAN, D.L.; MILES, A.J.; VASTOLA, F.S.; WALKER, P.L. Carbon-carbon dioxide reaction: kinetics at low pressures and hydrogen inhibitions. Carbon, 14:351-6, 1976.
- 65 - TAYLOR, H.S.; NEVILLE, H.A. Catalysis in the interaction of carbon with steam and with carbon dioxide. Journal Amer.Chem.Society, 43:2055-71, 1921.
- 66 - TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Catalytic oxidation of carbon. Carbon, 10:97-111, 1972.
- 67 - ALAN, M.; DEBROY, T. The effects of CO and CO₂ on the rate of Na₂CO₃ catalyzed Boudouard reaction. Metallurgical Transactions, New York, 15(2):400-3, jun. 1984.
- 68 - MCKEE, D.W.; CHATTERJI, D. The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. Carbon, 13:381-90, 1975.
- 69 - JALAN, B.P.; RAO, Y.K. A study of the rates of catalyzed Boudouard reaction. Carbon, 16:175-84, 1978.
- 70 - RAO, Y.K.; ADJORLOLO, A.; HABERMAN, J.H. On the mechanism of catalysis of the boudouard reaction by alkali-metal compounds. Carbon, 20:207-12, 1982.
- 71 - RAO, Y.K. Catalysis in extractive metallurgy. Journal of Metals, Warrendale, 35(7):46-50, jul. 1983.
- 72 - RAO, Y.K.; HAN, H.G. Catalysis by alkali carbonates of carbothermic reduction of magnetite concentrates. Iron and Steelmaking, 11(6):308-18, 1984.
- 73 - BICKNESE, E.; CLARK, R. Carbon monoxide reduction of FeO in the presence of carbon. Transactions AIME, New York, 236:2-8, jan. 1966.
- 74 - GHOSH, P.C.; TIWARI, S.N. Reduction of pellets of iron ore plus lignite coke. JISI, London, 208(3):255-7, mar. 1970.

- 75 - RAO, Y.K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions, New York, 2:1439-47, maio 1971.
- 76 - FRUEHAN, R.J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical Transactions B, New York, 8(2):279-86, jun. 1977.
- 77 - TRUESDALE, E.C.; WARRING, R.K. Relative rates of reactions involved in reduction of zinc ores. In: AIME TECHNICAL PUBLICATION Nº 1295, 1941.
- 78 - PADILLA, R.; SOHN, H.Y. The reduction of stannic oxide with carbon. Metallurgical Transactions B, New York, 10(1):109-15, mar. 1979.
- 79 - LIN, I.J.; RAO, Y.K. Reduction of lead oxide by carbon. Inst. Min.Met. Section C, pp.C76-C82.
- 80 - SEATON, C.E.; FOSTER, J.J.; VELASCO, J. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. Transactions ISIJapan, Tokyo, 23:490-6, 1983.
- 81 - SRINIVASAN, N.S.; LAHIRI, A.K. Studies on the reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions B, New York, 8(1): 175-8, mar. 1977.
- 82 - ABRAHAM, M.C.; GHOSH, A. Kinetics of reduction of iron oxide by carbon Ironmaking & Steelmaking, London, 6(1):14-23, 1979.
- 83 - BRYK, C.; LU, W.K. Reduction phenomena in composites of iron ore concentrates and coals. Ironmaking & Steelmaking, London, 13(2):70-4, 1986.
- 84 - BRYK, C.; LU, W.K. Continuous reduction of iron ore with coal in an electrically heated furnace. Canadian Metallurgical Quarterly, Toronto, 25(3):241-6, 1986.
- 85 - AJERSCH, F. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, Toronto, 26(2):137-144, 1987.
- 86 - SZEKELY, J.; EVANS, J.W.; SOHN, H.Y. Gas-solid reactions. Academic Press, 1976.
- 87 - SOHN, H.Y. Gas-solid reactions in extractive metallurgy, em Metallurgical Treatises, Tien, J.K.; Elliott, J.F., ed Met. Society of AIME, Warrendalé, 1981. pp.23-39.

- 88 - NASCIMENTO JUNIOR, R.C. Estudo experimental da pelotização de finos de minérios de manganês. Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1983.
- 89 - SANSONOV, G.V., ed. The oxide handbook. New York, IFI/Plenum, 1973.
- 90 - ALLEN, T. Particle size measurement. Chapman and Haal, 1968. p.23.
- 91 - TURKDOGAN, E.T.; OLSSON, R.G.; VINTERS, J.V. Pore characteristics of carbons. Carbon, 8:545-64, 1970.
- 92 - DUTTA, S.; WEN, C.Y. Rates of coal pyrolysis and gasification reactions. In: WEN, C. Y.; LEE, E.S., ed. Coal Conversion Technology. Addison Wesley, 1979. p.119-28.
- 93 - MOURÃO, M.B.; AMIRATO JUNIOR, R.; BOLOTA, J.R. Redução de cassiterita por carvão vegetal na forma de pelotas auto-redutoras. Metalurgia ABM, São Paulo, 42(341):249-52, 1986.
- 94 - GOKSEL, M.A. Fundamentals of cold bond agglomeration processes. In: Agglomeration 77, vol. 2, p.887-900
- 95 - NICOLLE, R. Influence des éléments en traces sur les phénomènes liés à la réduction (alcalins, soufre, chaux...). Mémoires Études Scientifiques de la Revue de Metallurgie, Paris, 79(6):273-284, jun.1982.
- 96 - OSÓRIO, E.; RUPP, H. Influência de um agente gaseificante adicional na redução direta de minério de ferro com redutor sólido. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 40., Rio de Janeiro, 1985. Anais. São Paulo, ABM, 1985, v.1, p. 456-72.
- 97 - YANG, R.T.; WONG, C. Fundamental differences in the mechanisms of carbon gasification by Steam and by dioxide. J. of Cataysis, 82:254-51, 1983.
- 98 - RIOS, C.A.; MATOS, M.; SAAB, M.W.; ARAUJO W.P. Estudos de desvolatização do carvão vegetal de madeira. Parte II: composição da fase gasosa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 39., Belo Horizonte, 1984. Anais. São Paulo, ABM, 1984. v.1, p.93-102.
- 99 - CALDEIRA Filho, J.G. Teoria de coqueificação. In: MASSUDA, H. Carvão e coque aplicado à metalurgia. São Paulo, ABM, 1983. v.1, p. 375-442.
- 100 - WEN, C.Y. Non - catalytic heterogeneous solid - fluid reaction models. Ind. Eng. Chem., 60(9):34-54, 1968.

- 101 - MOOKHERJEE, S.; RAY, H.S.; MUKHERJEE, A. Isothermal reduction of iron ore fines surrounded by coalchar fines. Ironmaking and Steel Making, London, 13(5):229-35, 1986.
- 102 - KORTMANN, H.A.; BURGHARDT, O.P. Moyens d'action sur la qualité des boulettes de minerai de fer utilisées dans le lit de fusion du haut fourneau. Revue de Metallurgie, Paris, 73(9):625-36, set. 1976.
- 103 - EL KASABGY, T.; LU, W.K. The influence of calcia and magnesia in wustite on the kinetics of metallization and iron whisker formation. Metallurgical Transactions B, Warrendale, 11(3):409-14, set.1980.
- 104 - RAO, N.M.; LÓPEZ, J.R. Precipitación del carbono y formación de carburos en el hierro esponja durante el proceso de reducción directa. Revista Latinoamericana Met.Mat., 5(1):53, 1985.
- 105 - KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C.B. Metallurgical thermochemistry. 5. ed. Oxford, Pergamon, 1979.
- 106 - PITTS, D.R.; SISSOM, L.E. Fenômenos de transporte. Schaum, McGraw-Hill, 1981.
- 107 - BENNETT, C.O.; MYERS, J.E. Fenômenos de transporte. São Paulo, McGraw-Hill, 1978.
- 108 - BRANDES, E.A., ed. Smithells metals reference book. 6.ed. London, Butterworths, 1983.
- 109 - SMITHSONIAN. Physical tables. 8.ed. p. 273, 1934.
- 110 - CLARLE, S.P. Thermal conductivity. In: HANDBOOK of PHYSICAL CONSTANTS, p.461-82, 1966.
- 111 - GEIGER, G.H.; POIRER, D.R. Transport phenomena in metallurgy. Massachusetts, Addison-Wesley, 1973.