

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA  
DEPTO. DE METALURGIA E DE MATERIAIS

*TRABALHO DE FORMATURA 1994*  
*PMT 594*

**ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE  
MINÉRIOS DE FERRO COMERCIAIS POR  
CARBONO DISSOLVIDO EM BANHO**

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004101

**Aluno:** Cássio Amizabalaga Rodrigues Nº USP - 1586692  
**Orientador:** Marcelo Breda Mourão

*dez. 1994*

## **SUMÁRIO:**

<b>1. RESUMO:</b>	<b>01.</b>
<b>2. INTRODUÇÃO:</b>	<b>02.</b>
2.1. Histórico:	03.
2.2. Pesquisas em Desenvolvimento:	03.
2.3. O que são os processos de Fusão-Redução?	08.
2.4. Objetivos do Trabalho:	10.
2.5. Introdução sobre Cinética de Reações em Fusão-Redução:	10.
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>13.</b>
3.1. Minérios e Reagentes Utilizados:	13.
3.2. Confecção de pelotas de Minérios Comerciais:	17.
3.3. Experiências Preliminares:	19.
3.3.1. Equipamentos para experiências preliminares:	19.
3.3.2. Materiais Auxiliares:	20.
3.3.3. Experiência I:	20.
3.3.4. Experiência II:	21.
3.4. Equipamento Experimental:	22.
3.4.1. Constituíntes:	22.
3.4.2. Montagem: problemas e soluções	24.

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES:</b>	.31.
<b>4.1. Experiências preliminares:</b>	31.
<b>4.2. Experiências com o Novo Equipamento:</b>	33.
<b>5. CONCLUSÕES:</b>	39.
<b>6. COMENTÁRIOS FINAIS:</b>	43.
<b>7. BIBLIOGRAFIA:</b>	44.

## **1. Resumo:**

As reações de redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ferro líquido são de fundamental importância nos novos processos de fusão-redução em desenvolvimento para obtenção de ferro e aço.

Neste trabalho, foi construído equipamento experimental para medir-se a velocidade de reações entre óxidos de ferro e carbono em solução em ferro líquido, e estudou-se a cinética destas reações na faixa de temperaturas 1720-1973 K, empregando-se como fonte de óxidos de ferro pelotas obtidas a partir de minérios brasileiros (das minas de Cauê e Carajás) bem como hematita pura, para fins de comparação. Foram determinadas as velocidades e energias de ativação aparentes para as diferentes pelotas. Observou-se que a velocidade de reação é função da massa da pelota, e que depende do tipo de óxido, sendo mais lenta para pelotas obtidas com minério Carajás.

## 2. Introdução:

Na década de 80, a Indústria Mundial entrou em um período crítico, no qual Siderúrgicas obsoletas e ineficientes foram desativadas ou reestruturadas. As indústrias, cada vez mais, procuram um aumento na qualidade de seus produtos, aumento de demanda e melhorias em seus produtos e serviços, visando a competição internacional.<sup>(1)</sup>.

Tendo em vista o exposto anteriormente, várias Empresas e Centros de Pesquisas Mundiais têm se esforçado muito para pesquisar e implantar novos processos de obtenção de ferro e aço, como redução direta, refinos a vácuo, etc.

A figura 1<sup>(1)</sup> ilustra os processos que essas novas tecnologias estão alterando. Vale ressaltar que os Altos Fornos poderão ser substituídos por novos processos de redução direta, laminação de chapas por produtos laminados próximos aos produtos finais, dentre outros avanços que estão sendo estudados.

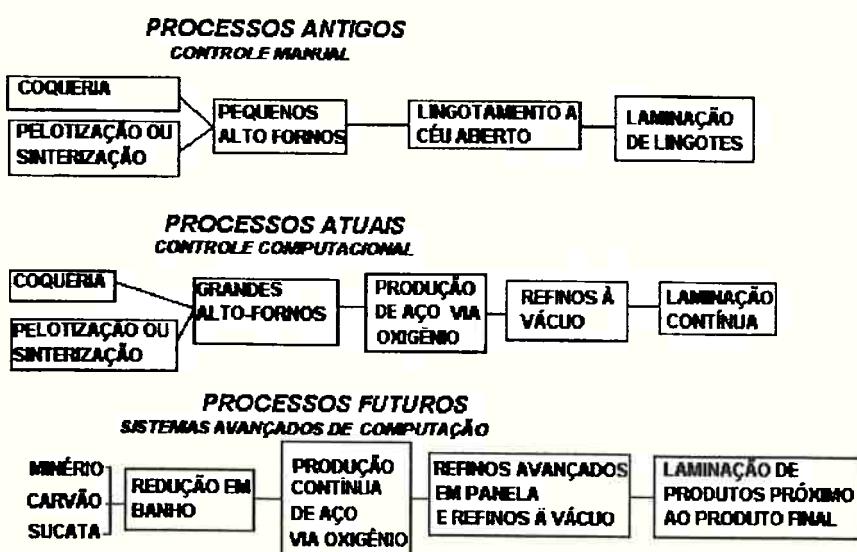


Figura 1 - Novas Tecnologias de Obtenção de Ferro e Aço

## **2.1. Histórico:**

Ferro tem sido produzido em Altos Fornos a mais de 500 anos. Durante este tempo, os Altos Fornos foram evoluindo para reatores de alta eficiência. Entretanto, requerem coque (carvão mineral desvolatilizado), coquerias são complexos caros, e possuem vários problemas ambientais associados a essas plantas. Também, para um alto forno ser eficiente, deve possuir grandes dimensões, o que torna muito cara a sua implantação.

## **2.2. Pesquisas em Desenvolvimento:**

Processos baseados na tecnologia de fusão-redução para a obtenção de ferro e aço estão sendo estudados/desenvolvidos em diversos países. O objetivo destes processos é serem uma alternativa aos processos clássicos em termos de custo de capital, rendimento energético, produtividade, flexibilidade e interações com o ambiente. Os aspectos críticos deste tipo de processo são: altas velocidades de reação, alto grau de pós-combustão dos gases gerados, alta eficiência de transferência do calor gerado na pós-combustão e habilidade de remover gás eficientemente sem excessiva espumação da escória<sup>(15)</sup>.

As tecnologias propostas diferem em vários aspectos, mas têm como ponto comum a adição dos insumos (minério de ferro, pré-reduzido ou não, carvão, fluxantes, oxigênio ou ar) em reator contendo banho de ferro líquido e escória.

As mudanças que estão ocorrendo nas Siderúrgicas, com relação aos atuais processos de obtenção de ferro e aço são para desenvolver um processo que não dependa exclusivamente de coque. Há muitos projetos internacionais em

desenvolvimento nos Estados Unidos, Austrália, Japão e Europa, como por exemplo o **AISI DOE**, desenvolvido nos EUA, o processo **HISmelt (High Intensity Smelting)**, desenvolvido na Austrália e o **DIOS (Direct Iron Ore Smelting)**, desenvolvido no Japão.<sup>(1)</sup>.

No processo **HISmelt**, no qual participam as empresas *CRA* e *Midrex*, o minério parcialmente reduzido e carvão são injetados em banho de ferro líquido, e o gás de saída é pós-queimado pelo ar. Neste processo, os minérios e carvão podem ser adicionados sob a forma de finos. A partir dos conhecimentos e experiência adquiridos, o HISmelt anunciou um investimento de US\$ 100 milhões em uma unidade de pesquisa e desenvolvimento, em construção na Austrália e com conclusão prevista para 1993. A capacidade nominal na instalação é de 14 ton/hora.

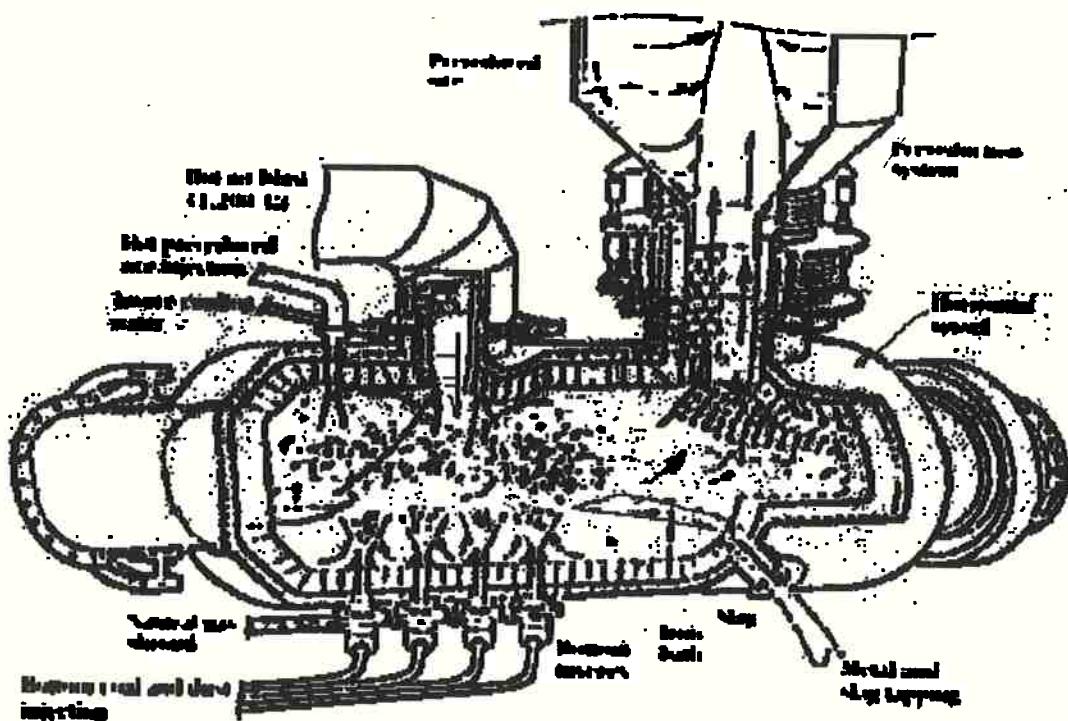
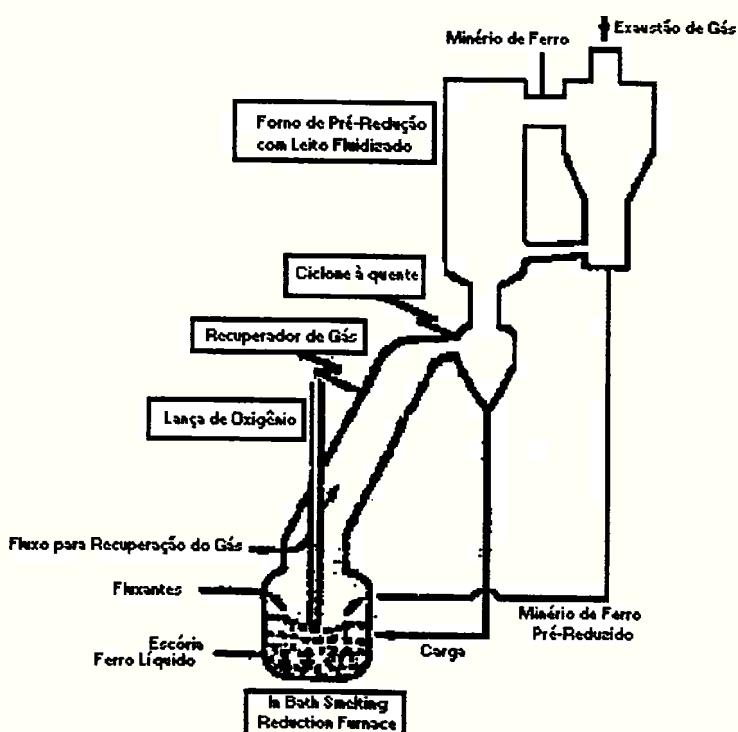


Figura 2 - Processo HISmelt (Austrália)

Suas principais características são: reator cilíndrico horizontal, injeção por baixo de finos de minério, carvão, fluxantes e gases ( $N_2$ , ar, metano) injeção superior de ar quente para pós combustão, e pré-redução de finos de minério em leito fluidizado usando o gás de saída do reator de fusão-redução (1,4).

O programa DIOS, desenvolvido por uma cooperação entre as indústrias Siderúrgicas (Nippon Steel, Kawasaki, NKK, entre outras) e o governo japonês (por inter-médio do *Coal Mining Research Center*) está desenvolvendo um processo de Smelting Reduction com pré-redução em leito fluidizado. Esse projeto também possui outro critério fundamental, de que o processo deve gerar um excesso de gases para ser usado como fonte de energia em outros setores de uma siderúrgica integrada. Deste modo, o desenvolvimento japonês ambiciona realmente a substituição dos altos-fornos das usinas.(1,10).



*Figura 3 - Processo DIOS (Japão)*

A indústria siderúrgica Norte Americana também está com um processo de produção de ferro, por intermédio de uma cooperativa de investigação e desenvolvimento de um projeto patrocinado pela *American Iron and Steel Institute (AISI)* e o *US. Department Of Energy (DOE)*.

Várias Siderúrgicas americanas e canadenses e Universidades estão cooperando com o **DOE** no projeto **AISI-DOE Direct Steelmaking**. O cérebro do programa é uma planta-piloto nas proximidades de Pittsburgh, PA, onde ferro, ou semi-aço, são produzidos em uma variedade de reatores em uma taxa de várias toneladas por hora<sup>(1)</sup>.

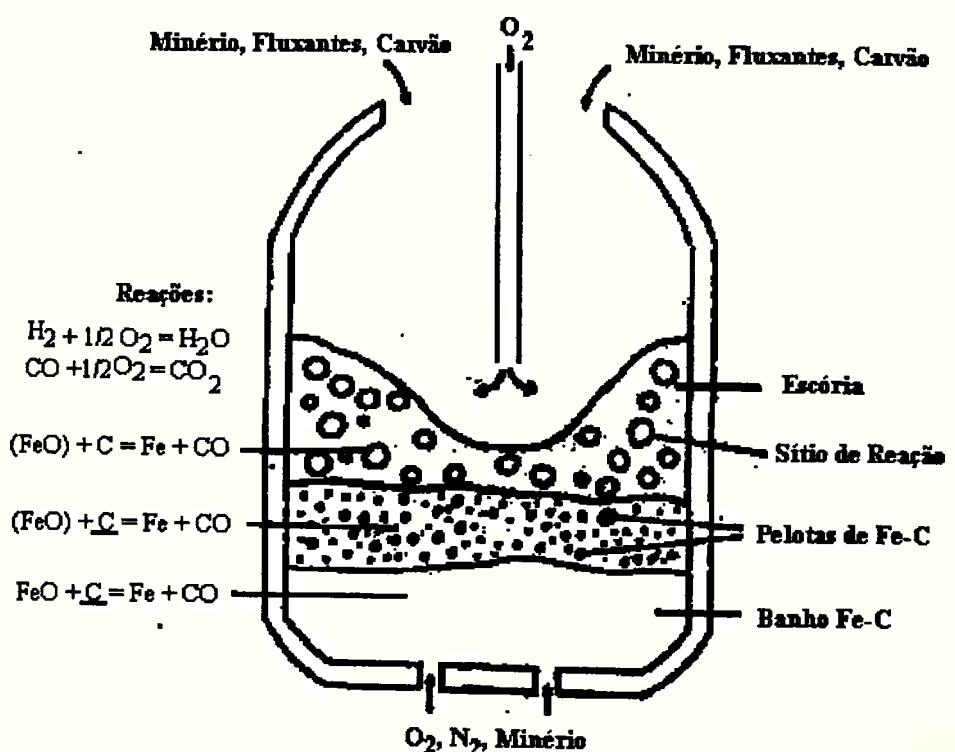


Figura 4 - Processo AISI-DOE (USA)

O processo *Direct Steelmaking* consiste em adicionar carvão, minério parcialmente reduzido (FeO) e oxigênio em metal líquido e banho de escória, no qual o minério é reduzido e o carvão queimado para suprir de energia necessária para a redução e fusão dos materiais. A chave para o suprimento de energia é a pós-combustão dos gases de saída ( $H_2$  e CO) para  $H_2O$  e  $CO_2$ .

Esta pré-redução é feita em um forno poço convencional. A fusão é onde muitas das mudanças existem e onde o desenvolvimento é necessário (Fig. 4). As maiores mudanças que serão introduzidas pelos novos processos de fabricação de aço são:

- Alta produtividade: A meta é produzir 10 toneladas de ferro/ $m^3$ /dia, algo como três ou quatro vezes mais do que a produção dos altos fornos.
- Alta pós-combustão e transferência de calor: A maior parte da energia necessária para a fusão é suprida pela pós combustão, e essa energia terá que ser eficientemente transferida para o sistema de fusão.
- Refratários: Devido a alta quantidade de energia produzida e a alta exposição à escória, novos refratários e métodos de contenção de metal devem ser desenvolvidos.

### **2.3. O que são os processos de Fusão-Redução ?**

Os processos de Fusão-Redução visam no futuro substituir a atual tecnologia de obtenção de ferro e aço (Coqueria - Sinterização - Alto-Forno - Conversor a Oxigênio).

Tem como objetivo operar de maneira inversa ao Alto-Forno, isto é, efetuar a redução na etapa  $C \rightarrow CO$  (carbono dissolvido no banho) e usar a combustão do CO a  $CO_2$  para gerar calor, em um único reator, ou seja, em condições de não equilíbrio. A necessidade de efetuar a combustão do CO no mesmo reator decorre da alta endotermicidade das reações de redução pelo carbono.

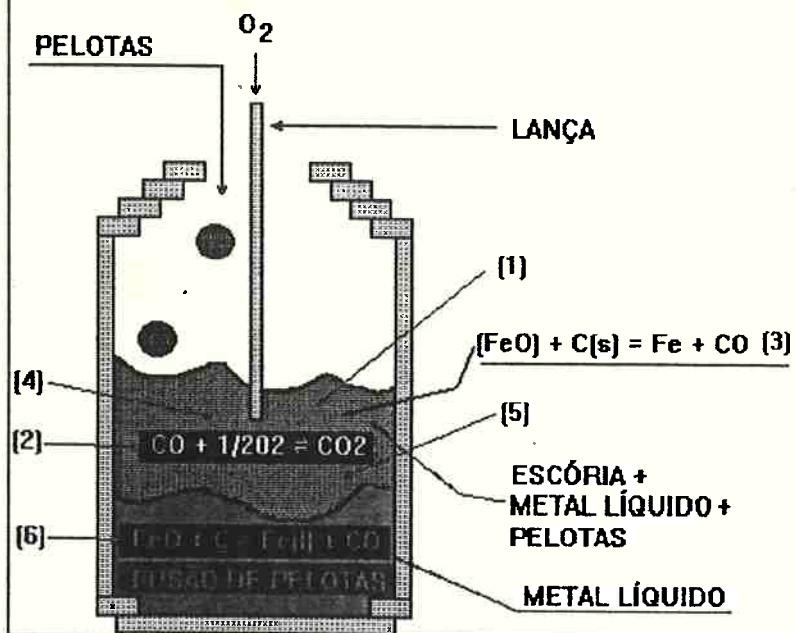
O termo fusão-redução tem sido usado para designar de maneira geral aqueles processos de redução nos quais o produto é líquido, exceto o alto-forno. Para que um processo seja classificado como fusão-redução, de acordo com os critérios aqui expostos, é necessário que o calor gerado na combustão do CO a  $CO_2$  seja diretamente aproveitado para promover as reações de redução, que são fortemente endotérmicas<sup>(10)</sup>.

Consiste em usar diretamente qualquer tipo de carvão e minério em um único reator para a obtenção de metal líquido substituindo as quatro operações convencionais por uma única operação.

Baseiam-se em que os óxidos de ferro sejam reduzidos a ferro metálico pelo carbono dissolvido no ferro líquido, sendo que todas as reações necessárias devem ocorrer no mesmo reator, envolvendo sólidos, líquidos e gases.

### ESQUEMA DE PROCESSO DE FUSÃO-REDUÇÃO

### ESQUEMA DE UM REATOR DE FUSÃO-REDUÇÃO



*Figura 5 - Reações na Fusão-Redução*

A produtividade esperada é de três a quatro vezes maior que o Alto-Forno, dependendo da velocidade das reações, sendo que é essa mesma velocidade que vai determinar a viabilidade do processo.

Outra característica de um processo de fusão-redução em banho líquido é que toda, ou a maioria das reações de redução ocorrem em estado líquido.

As reações que podem ocorrer no processo são: Dissolução de Minério, Redução dos Óxidos, Dissolução do Carvão , Geração de Calor (queima do Carbono sólido e dissolvido por Oxigênio, queima do CO a CO<sub>2</sub> ).

## **2.4. Objetivos do trabalho:**

O objetivo deste trabalho é estudar a fenomenologia e a cinética da reação de redução por carbono dissolvido em ferro líquido quando são empregados minérios de ferro brasileiros como fonte de óxidos (pureza comercial).

## **2.5. Introdução sobre Cinética de Reações em Fusão-Redução:**

Dancy<sup>(16)</sup> estudou a cinética de redução de óxidos de ferro por carbono dissolvido em ferro líquido a temperaturas na faixa 1700-2100 K. Empregou o método de aumento de pressão interna do reator para medir a velocidade de reação; o cadrinho contendo o metal líquido era submetido a rotação (400 rpm) a fim de formar superfície côncava, na qual o óxido era adicionado, evitando-se o contato do óxido líquido com o refratário. Concluiu que a redução de óxido ferroso puro pelo carbono contido em ferro saturado em carbono é muito rápida, obtendo tempos totais de reação entre 3 e 10 s para amostras de óxido em torno de 0,5g adicionadas a 50g de banho Fe-C; à mesma temperatura a redução de magnetita é mais lenta, o efeito da temperatura é similar para ambos materiais, e a energia de ativação aparente obtida apresentou valores entre 155,9 e 180,1 kJ/mol.

Segundo análise deste autor, a redução de óxido ferroso tem cinética de primeira ordem até 80% de redução ao passo que a redução de magnetita segue cinética de primeira ordem apenas até 30% de redução.

Mac Rae<sup>(17)</sup> estudou a cinética e mecanismo da redução de óxidos de ferro sólidos em banhos de ferro-carbono entre 1200 e 1500°C A velocidade de

redução foi medida a partir do aumento de pressão em função do monóxido de carbono como produto da reação. Empregou amostras de 3g em banhos de 600g. A pressão interna do sistema variou entre 4 e 500 torr. Verificou que acima de 1400°C a velocidade aumenta com o aumento de pressão, ao passo que a 1240°C a velocidade diminui com o aumento da pressão. A energia de ativação aparente determinada foi de 112,8 kJ/mol a 183,9 kJ/mol dependendo da pressão do sistema (maiores valores para maiores pressões).

Lloyd et al<sup>(15)</sup> estudaram a reação entre amostras de óxidos de ferro sólidas ou líquidas com banhos de ferro-carbono puro, com os teores de carbono variando de 0,06 a 4,17 %, na faixa de temperaturas 1300-1600 C. A velocidade de reação foi medida também pelo método de aumento de pressão do reator, as pressões variando entre 83 e 557 mmHg. Usou ainda fotografia de alta velocidade para observar a reação. A velocidade da reação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sólido e Fe-C líquido puro a 1873K foi determinada como sendo  $4,92 \times 10^{-3}$  átomos-grama de Carbono por  $\text{cm}^2$  por segundo.

Estes autores propuseram que para teores de carbono do banho inferiores a 2% em peso a velocidade é controlada por difusão de carbono, ao passo que para teores maiores do que este, o controle é misto, sendo que difusão de carbono e reação química (decomposição do FeO) são os fatores limitantes. A energia de ativação aparente determinada foi de 234 kJ/mol.

Krishna Murthy e Elliot<sup>(19)</sup> determinaram velocidades de reação entre pelotas de óxidos de ferro e banhos ferro-carbono através de medidas de aumento de pressão no reator ou por medição da vazão do gás gerado. A superfície do banho durante a reação foi visualizada através de fotografias obtidas com o uso de

equipamento de raio-X, observando-se a formação de emulsão metal-gás durante a redução. Observaram que o tempo de reação depende da massa da pelota, mas é independente do tipo de pelota (wustita ou hematita). Notaram ainda que variações na forma ou no pré-aquecimento das pelotas também não influenciam o tempo de reação, ao passo que pelotas parcialmente reduzidas reagem mais rapidamente. A energia de ativação aparente obtida por estes autores foi de  $76,2 \pm 27,7$  kJ/mol, menor que as relatadas em trabalhos anteriores, nos quais empregaram-se reagentes puros no processo.

No presente trabalho, foi estudada a reação entre óxidos de ferro contidos em minérios comerciais e banhos ferro-carbono puros.

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1. Minérios e Reagentes Utilizados:**

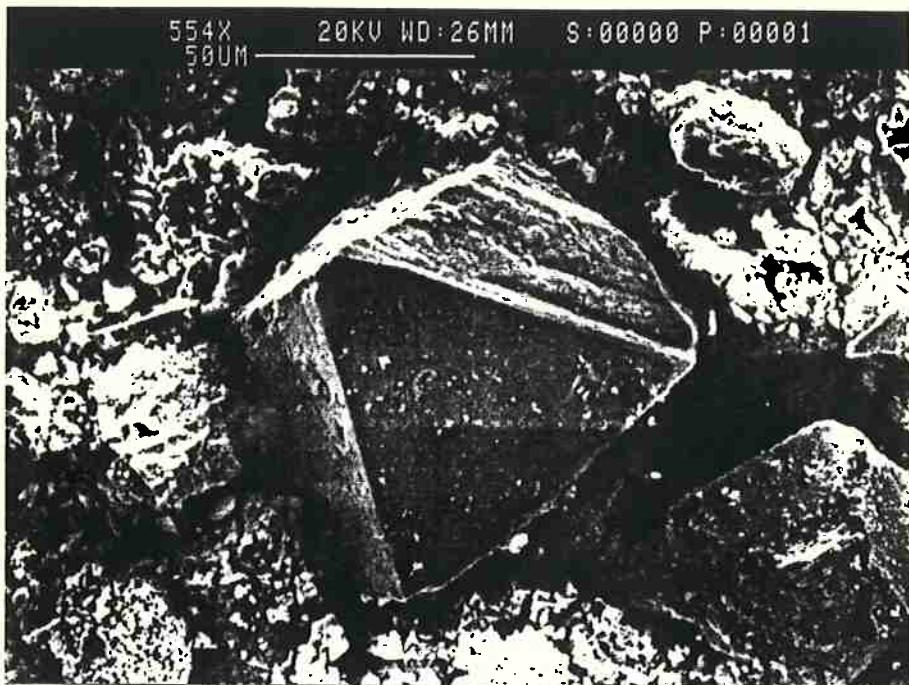
Os minérios utilizados foram os das minas de Cauê e Carajás. Esses minérios foram analisados por Difração de Raios-X, no Departamento de Engenharia de Minas, da E.P.USP. Também foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, também da E.P.USP. As análises por difração revelaram a existência de uma quantidade maior de ganga no minério de Cauê (quartzo), enquanto que o minério de Carajás só apresentou minério de ferro (hematita, goetita e magnetita).

A tabela I mostra as composições químicas dos minérios utilizados:

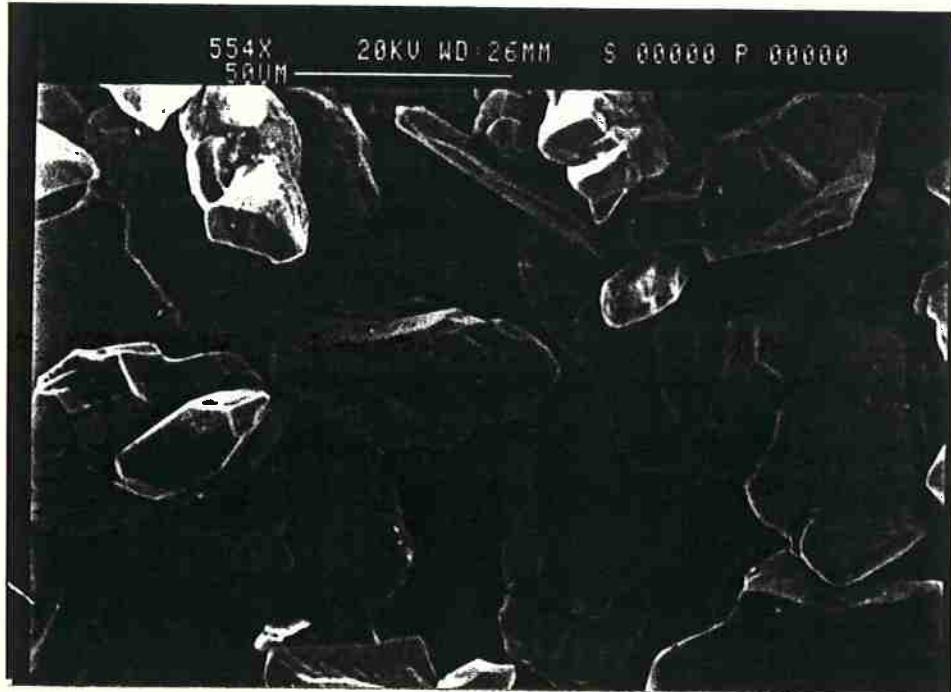
	Fe (t)	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	Mn
Cauê	64,3	0,22	5,58	1,15	0,01	0,01	0,03	0,84
Carajás	67,9	0,85	0,68	0,57	0,01	0,01	0,04	0,16

Tabela I - Composição química dos minérios utilizados.

As análises feitas no Microscópio de Varredura revelaram uma sensível diferença na morfologia de partículas: o minério de Carajás apresenta grãos ortogonais (partículas com clivagem definida), e o minério de Cauê não apresenta uma clivagem definida, com grãos bem menores que do primeiro.



6a)



6b)

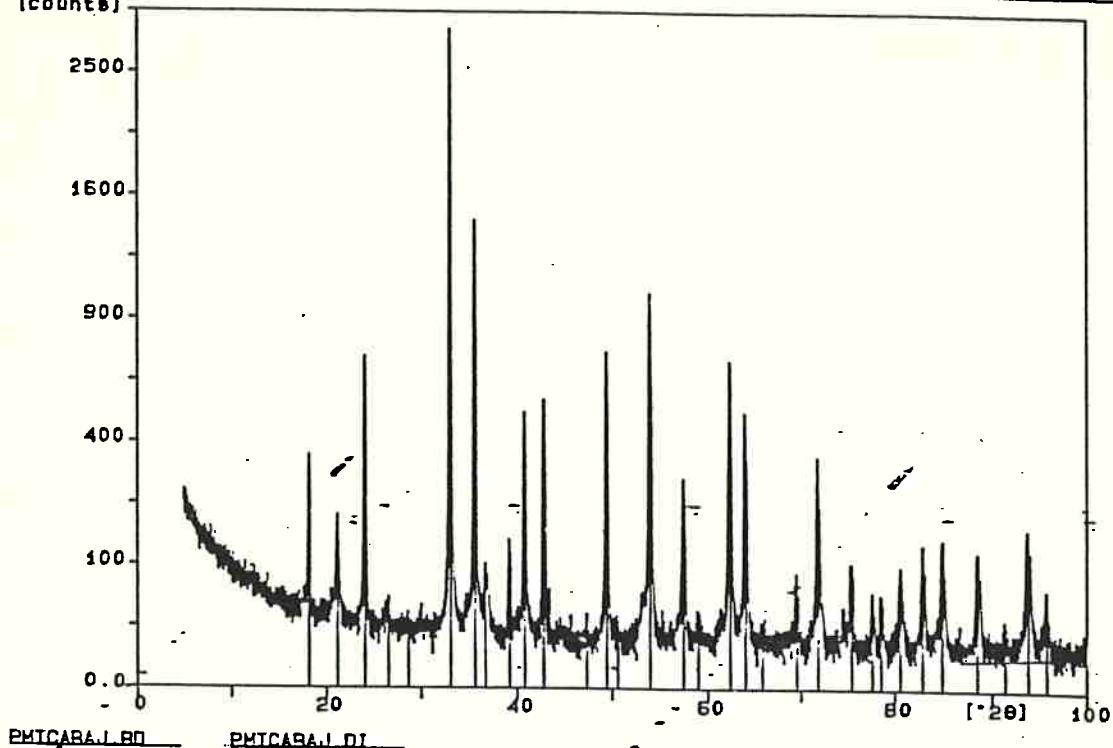
*Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura -*

*6a) - Minério de Carajás*

*6b) - Minério de Cauê*

Sample identification PMT-MINERRO/CARAJAS  
[counts]

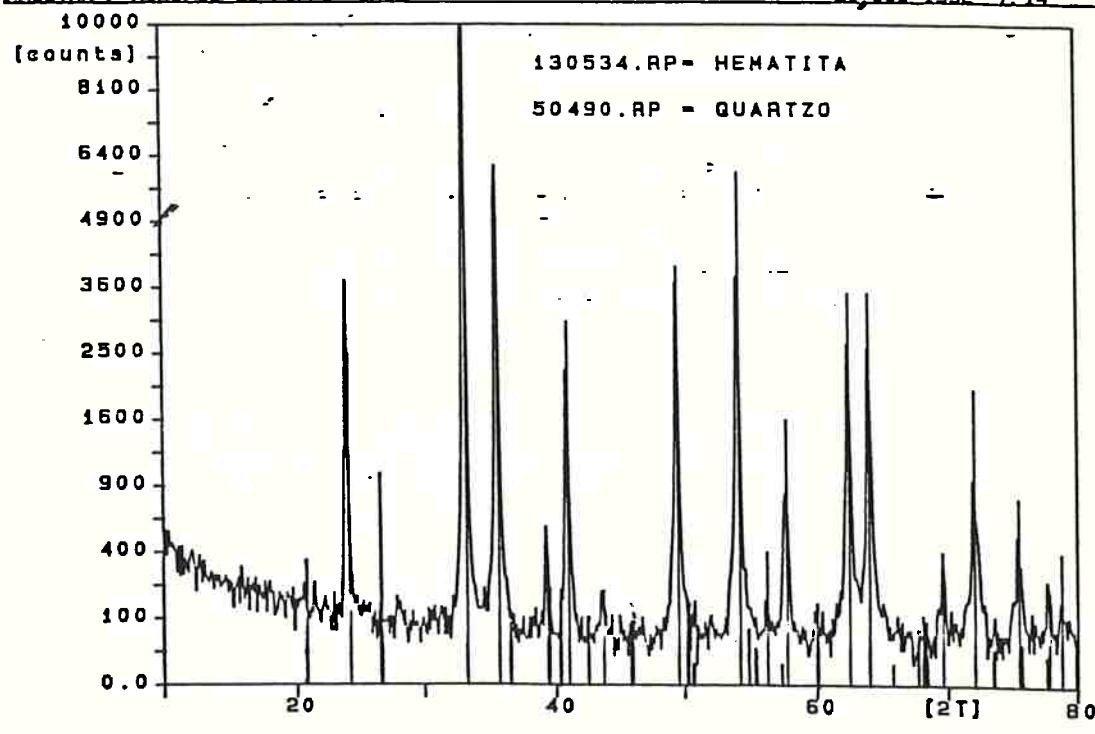
3-Sep-1992 7:34



7a)

AMOSTRA : Minério de Ferro CAUÉ

21-sep-1992 7:14



7b)

Figura 7- Difração de Raios - X

7.1. - Minério de ferro proveniente de Carajás

7.2. - Minério de ferro proveniente de Caué

Com os minérios de ferro foram produzidas pelotas, sem qualquer tipo de aglomerantes (apenas foi adicionada água) Essas pelotas foram queimadas a temperatura de 1250°C, por cerca de 2 horas.

Também foram adicionadas pelotas auto-redutoras nos banhos de ferro líquido (pelotas auto-redutoras são pelotas que produzem seu próprio gás necessário para sua redução).

Como sítio de reação das experiências foram utilizados briquetes fundidos de ferro metálico (ferro ARMCO), com 4,5 a 5,0% de grafita (pó de eletrodo), suficientes para a saturação do banho. Os estudos foram realizados com base nas reações do carbono dissolvido nesse banho e as pelotas de minério adicionadas à ele.

Foi conseguido a obtenção de wustita a partir de minério de ferro de Carajás e ferro metálico aquecidos a 1273K, sob atmosfera controlada de argônio. Também foi conseguido a obtenção de hematita a partir de ferro metálico aquecido a 1473K (ferro oxidado).

### **3.2. Confecção de pelotas de Minérios Comerciais:**

Para as experiências de fusão-redução em banho, foram utilizados dois tipos de minérios comerciais: Carajás e Cauê. Foi encontrado no Hall tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgico da Escola Politécnica da USP, um tambor que continha minério de Ferro de Carajás (pedras de aproximadamente 5 cm) e outro tambor de Pellet Feed de Cauê (já cominuído e preparado). Ambos os tambores continham identificações e estavam fechados.

O minério de Carajás passou por um processo de moagem a seco em moinho de bolas (do Departamento), o qual não foi necessário para o minério de Cauê. Ambos os minérios foram peneirados em peneira de 150 malhas (para ambos os casos foram separados cerca de 5000g de minério peneirado).

Para a confecção das pelotas, os minérios foram quarteados e tratados um quilo por vez, da seguinte forma: (ambos os tipos de pelotas foram feitas à mão, e depois acertadas as formas esféricas em esmeril, depois de calcinadas)

- *Carajás*: em 1100g, foi utilizado 27% de água (adicionada pouco a pouco, à medida que era preciso, até que a massa formada apresentasse uma consistência adequada para a fabricação de uma "bolinha", e que esta conservasse sua forma). Como foi um processo manual, muita água foi perdida, restando na pelota final cerca de 10% de umidade.

As pelotas foram secadas por 2 dias (a resistência a verde da pelota de Carajás é alta, possibilitando que as pelotas pudessem ser carregadas até o forno, sem que se desmansassem), e depois queimada em forno globar: o forno foi levado a 1523K por 3 horas.

- *Cauê*: Foram utilizados também 300g de água em 1100g de Minério (também adicionados pouco a pouco), e a confecção das pelotas seguiu o mesmo procedimento.

As pelotas foram também secadas por 2 dias (a resistência a verde da pelota de Cauê é bem baixa - as pelotas se desmangkanham ao toque, sendo difícil até o transporte das pelotas ao forno) e calcinadas em forno de resistências a 1423K por 3 horas.

Foram preparadas pelotas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro (preparado no Departamento), utilizando-se de aglomerantes (carboximetil celulose, em torno de 0,2% em peso) - a resistência a verde das pelotas também é extremamente baixa, mesmo com aglomerante. As pelotas foram calcinadas a 1423K.

Também foram preparadas pelotas de FeO partindo-se de minério de Carajás e Fe puro, em forno de atmosfera de Argônio (temperatura de 1373K por 4 horas), e depois foram resfriadas rapidamente (atmosfera de Argônio) - Foi utilizado 200g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 70 g de Fe. Como efeito de comparação, as pelotas de FeO não são atraídas por ímã, o que revela a não existência de Magnetita, o que seria uma evidência do fracasso da produção de FeO sintético.

### **3.3. Experiências Preliminares:**

Foram realizadas duas experiências preliminares para determinação de parâmetros de controle do processo (cinética de reação de redução) e observação de tempo de reação das pelotas (observação apenas visual).

#### **3.3.1. Equipamentos para experiências preliminares:**

Para a realização dos experimentos preliminares foram utilizados os seguintes equipamentos:

- um forno tipo poço, de resistências de Carbeto de Sílicio (atingindo 1673K), para queima de pelotas de minérios e realização da primeira experiência preliminar;
- um forno para tratamento térmico, tipo Five-3 (atingindo 1373K), para produção de wustita. Este equipamento possui entrada para gás, a qual foi utilizada com argônio, para que a atmosfera do forno fosse a mais pura possível;
- um forno tipo poço, com aquecimento à resistências, utilizado a 1473K, para obtenção de hematita pura;
- um forno de indução, para a realização da segunda experiência preliminar, a temperatura de 1773K;

### **3.3.2. Materiais Auxiliares:**

Para a primeira experiência preliminar foi utilizado um tubo de aço série HK 40, resistente ao calor, com uma tampa preparada com tijolo refratário. Dentro do tubo foi colocado um cadiño de magnedan (socado).

Para a segunda experiência, realizada em forno de indução, foi utilizado um cadiño de grafita, para contenção do metal líquido.

### **3.3.3. Experiência I :**

A experiência 1 foi realizada com pelotas de hematita de Carajás, pelotas auto-redutoras e briquetes de ferro puro e pó de grafita (na proporção de 22:1), em atmosfera controlada (argônio).

Os objetivos da experiência foram de determinação da velocidade de reação por meio de análises dos gases gerados (para tanto foram utilizados analisadores de CO e CO<sub>2</sub> a infravermelho), e a comparação da cinética de reação das pelotas de hematita e auto-redutoras.

A experiência foi realizada em forno tipo poço, a 1523K, em uma retorta de aço HK-40 resistente ao calor (montada para a experiência).

Durante a experiência, as pelotas foram jogadas uma a uma no banho de ferro-carbono líquido e os gases de saída foram analisados. O tempo de reação foi determinado segundo um gráfico levantado com os dados de pressão parcial

### **3.3.4. Experiência II:**

A experiência 2 foi realizada com pelotas de Carajás, Cauê e auto-redutoras, ao ar (com ferro-carbono).

Os objetivos desta experiência foram de determinar o tempo de dissolução das pelotas no banho de ferro-carbono líquido, sem se importar com a análise dos gases gerados (observação apenas visual). Para tanto, a experiência foi realizada em forno de indução a temperatura de aproximadamente 1798K, com cadinho e susceptor de grafita. A temperatura da reação também foi monitorada por meio de pirômetro ótico.

Como no experimento anterior, as pelotas foram jogadas uma a uma, e o tempo de dissolução foi cronometrado. Ao término do procedimento, foram jogadas duas pelotas de minério de Carajás, a fim de se obter uma escória, a qual foi analisada por Difração de Raios-X.

### **3.4. Equipamento Experimental:**

O principal equipamento do estudo foi projetado e montado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EP USP, e consistiu da primeira parte do projeto, a qual levou cerca de um ano para ser concluída, desde a cotação dos materiais (importados e nacionais), até a realização de uma experiência confiável, ou seja, a realização de uma experiência com estanque de gases controlada e uma coleta de dados em computador.

#### **3.4.1. Constituintes:**

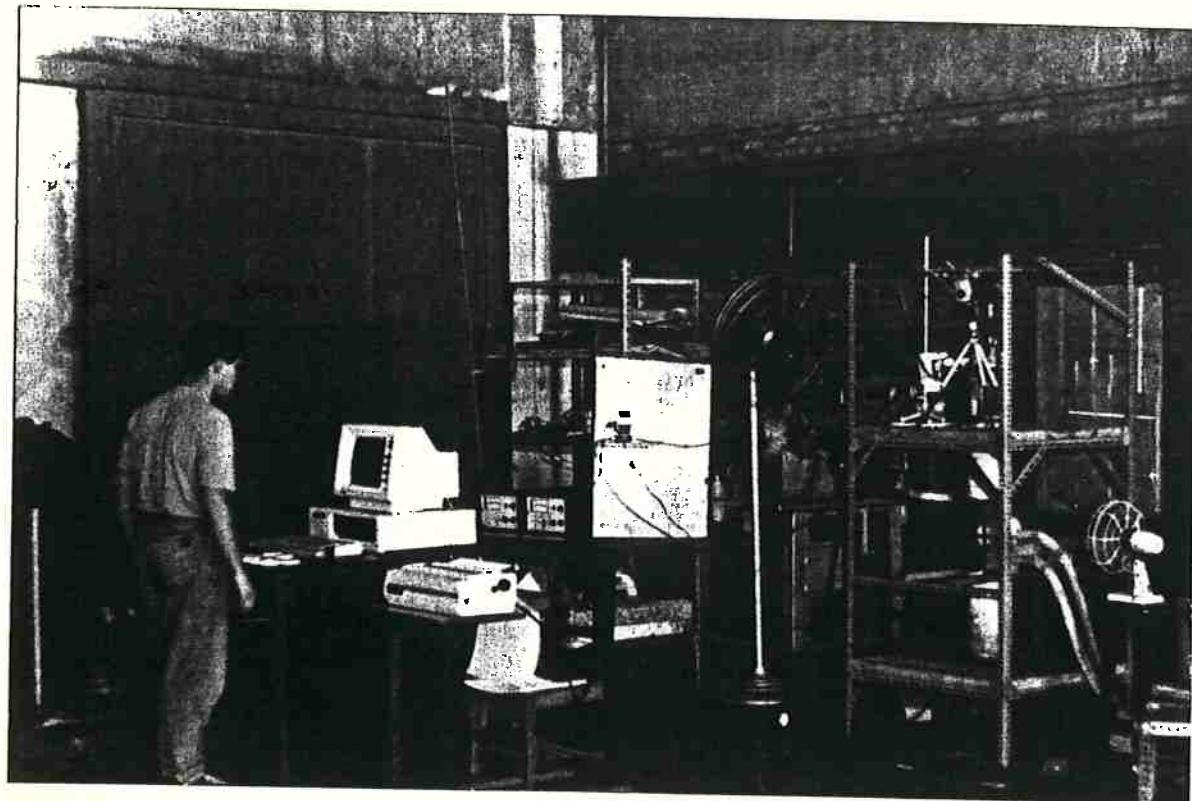
O forno montado consiste de :

- Bobina de Indução de cobre refrigerada a água;
- Tubo de Sílica de 1 metro de comprimento;
- Susceptor de Grafita (interno ao tubo), com tampa ;
- Cadiño de Grafita;
- Manta refratária (de Grafita), e outra, chamada Grafoil
- Tampas superior e inferior do tubo de latão ;
- Tubos de grafita internos ao forno ;
- Tubos de cobre soldados à tampa superior de latão;
- Analizadores a infravermelho de CO e CO<sub>2</sub>, marca Beckman;
- Pirômetro ótico importado (Minolta), com faixa de análise de 600°C a 3000°C;
- Transdutor de pressão importado;
- Medidor de Vazão importado (marca Minolta);
- Argônio gasoso, para evitar contaminação do banho;
- Rotâmetro

- Filtro de gases a seco;
- Termopar de Platina - Platina/Ródio

A cabine de controle do forno ganhou uma torre de resfriamento, marca DANFRIO, com grande capacidade de resfriamento, substituindo o precário sistema de resfriamento, anteriormente instalado.

A Figura 8 apresenta uma foto do equipamento experimental em pleno funcionamento, montado no Hall Tecnológico do Depto. de Metalurgia da E.P.USP. Nas próximas páginas, o equipamento será mais detalhado.



*Figura 8 - Foto do Equipamento Experimental*

### **3.4.2. Montagem: problemas e soluções**

Inicialmente, houve uma cotação de preços dos materiais, a qual durou até meados de dezembro de 1992. Em janeiro de 1993, com a chegada do tubo de sílica, importado, e a bobina de indução (montada pela INDUCTOTHERM, fabricante da cabine de controle do forno, com capacidade para duas bobinas e potência de 30 KVA), começou-se a montagem do equipamento.

A estrutura do forno é feita de cantoneiras de ferro, parafusadas umas à outras, com uma distância suficiente para que não haja indução de corrente na estrutura. Para suporte do tubo de sílica na vertical, foram usados duas placas de madeira, com 4 centímetros de espessura, com um furo central, cerca de um centímetro e meio maior que o diâmetro externo do tubo.

Para que houvesse uma vedação dos gases que porventura fossem utilizados, foram usinadas duas placas de latão (uma circular e uma quadrada), ambas com chanfros usinados em uma face, para que pudesse ser colocado anéis de borracha (com a finalidade de estanque dos gases e evitar que haja um lascamento no tubo de sílica, pois este é muito frágil). A espessura do chanfro das tampas é cerca de meio centímetro maior que a maior espessura do tubo, já que ele não possui um diâmetro interno - nem externo - constante.

Um dos problemas encontrados na montagem do equipamento, foi a colocação da bobina de indução à uma altura ideal, o qual foi resolvido com a colocação de uma estrutura de madeirite (compensado resistente à altas temperaturas) apoiada à placa inferior de madeira, e posicionada praticamente à meia distância das placas de madeira da estrutura do equipamento

A fixação do tubo de sílica à estrutura montada foi conseguida com a colocação da tampa inferior (quadrada) apoiada na placa inferior de apoio, com o chanfro virado para cima. A tampa superior é provida de seis furos para a colocação de parafusos, passantes à placa superior de madeira. O tubo de sílica avança cerca de dez centímetros na placa de madeira, para que, por intermédio de molas, a tampa de latão possa pressionar o tubo para baixo (assim além da pressão que o tubo exerce nas borrachas de vedação das tampas é maior que se a tampa fosse apenas colocada sobre o tubo, as molas colocadas ajudam a fazer com que a pressão seja praticamente uniforme em toda o diâmetro do tubo)

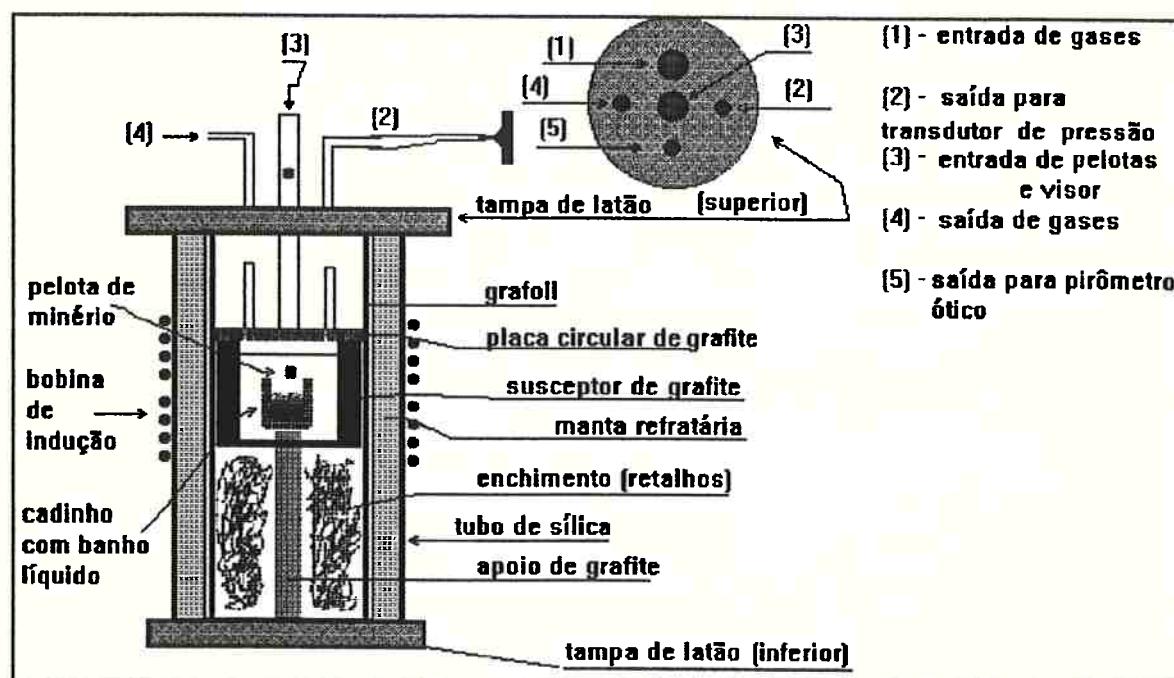
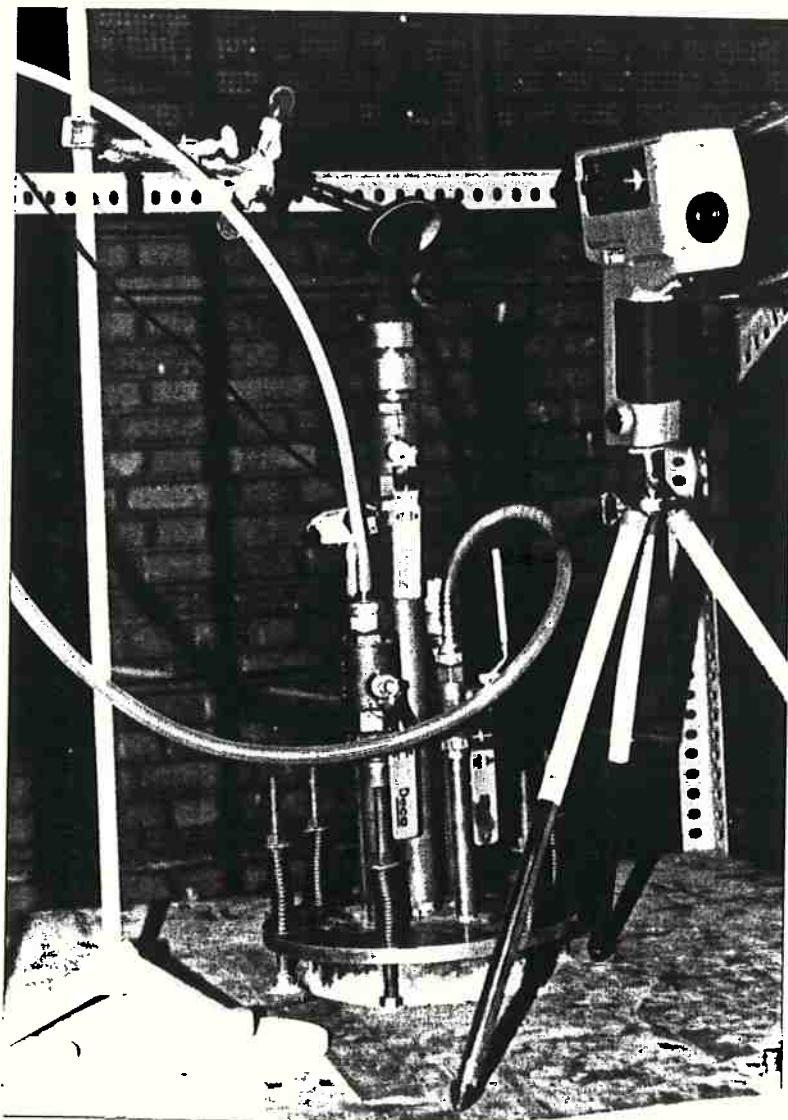


Figura 9 - Equipamento Experimental - Esquema

Outro ponto complicado da estrutura do equipamento experimental foi a tampa superior. Essa tampa é provida de quatro furos dispostos em forma de losango

(um furo em cada vértice), e um quinto furo, central à placa. Cada furo possui finalidades definidas, como será mostrado a seguir: o central serve para observação do sítio de reações, além de servir para entrada de pelotas e futuramente adição de outros materiais; os outros quatro furos são para entrada de gases (foi colocado um tubo de grafita, interno ao tubo de sílica, para guia dos gases de entrada, sendo que esse gás é adicionado quase na boca do cadinho), saída de gases para transdutores de pressão e analisadores a infravermelho. À saída de gás para os analisadores foram acoplados um filtro para partículas e um medidor de vazão.



*Figura 10 - Foto Detalhando a Tampa do Equipamento*

No quinto tubo, foi acoplado um pirômetro ótico, para coleta de temperatura por radiação emitida dentro de um tubo postado ao lado do cadrinho (entre o cadrinho e o susceptor). A radiação gerada dentro do tubo é refletida em um espelho, montado acima do tubo, e é analisado pelo pirômetro, como é mostrado na figura 10.

A cada furo foi soldado um tubo de cobre, com válvulas tipo esfera rosqueadas à adaptadores soldados às extremidades de cada tubo. Foram montados dois visores de latão usinados na oficina mecânica do Departamento, e para que não houvesse distorção, foram usados dois pedaços cilíndricos de vidro ótico. Esses visores foram encaixados nas extremidades dos tubos de entrada de pelotas (observação) e pirômetro ótico. Para os demais tubos (gases), foram usinados adaptadores para mangueiras, (também no Departamento), já que não foi possível a aquisição dos mesmos na praça.

Cada rosca recebeu um filme de pasta de silicone, para que não houvesse vazamentos. O mesmo acontecendo com cada anel de vedação das tampas, para que o estanque dos gases dentro do tubo fosse o melhor possível já que as experiências dependem diretamente das análises dos gases gerados. Uma vez que haja vazamentos, as medições não podem mais serem confiáveis. Com isso, a tampa demorou cerca de um mês para ser montada.

Após a preparação da tampa superior, foi iniciado o processo de proteção interna do tubo de sílica: foi feita uma cotação de preços de mantas de grafite, filmes de grafite maleáveis (grafoil), e mantas refratárias. As utilidades do grafoil no equipamento são: recobrimento interno e externo do susceptor de grafita (esse susceptor teve origem de um cilindro de grafita importado, usinado no

Departamento), para que a vida útil do susceptor seja aumentada; e proteção do tubo de sílica, para evitar um trincamento por alta temperatura.

Entre o tubo de sílica e o susceptor, além da manta de grafita, foi colocada uma manta refratária, desde a parte inferior do susceptor até quase a tampa de latão.

Para que o susceptor ficasse na mesma altura da bobina, foi montado um "pilar" de tijolos isolantes, colados com massa refratária. Posteriormente, esse pilar foi substituído por um tubo oco de grafita (eletrodo), para melhor sustentação e para possibilitar uma modificação na entrada de gás e entrada de termopar (por baixo da estrutura).

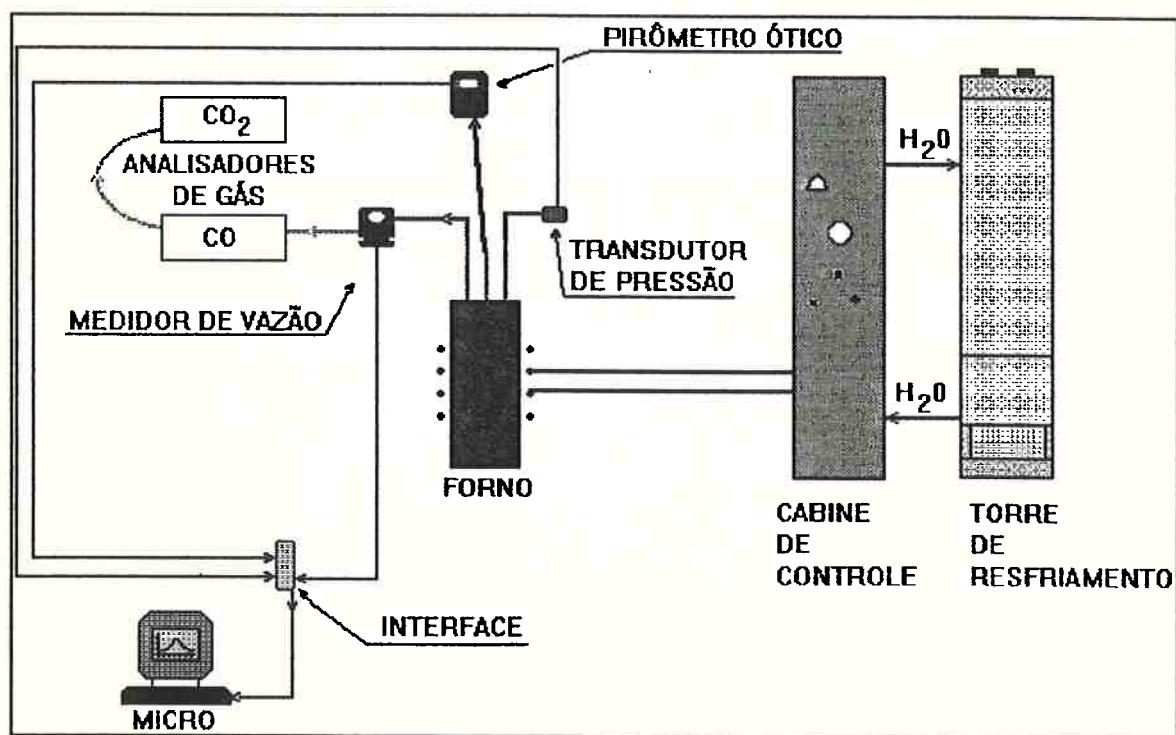
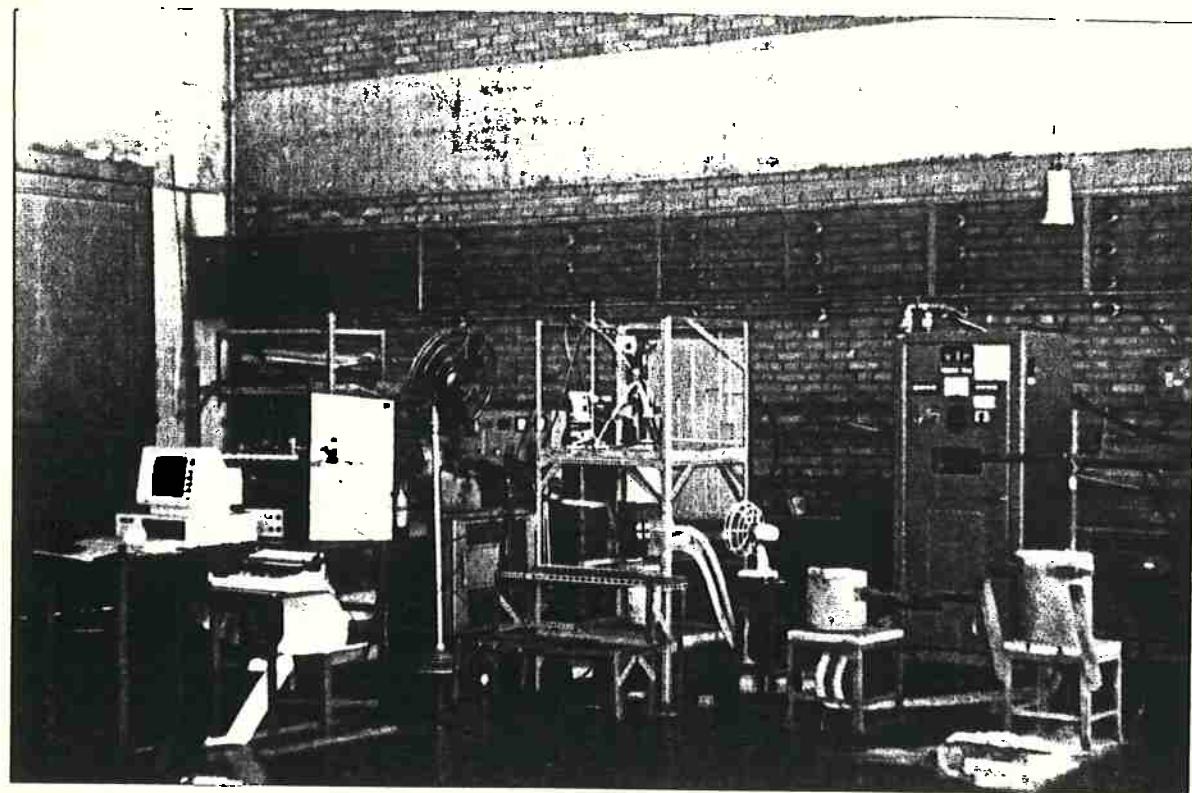


Figura 11 - Esquema da aparelhagem externa

Outro ponto delicado na montagem é o ajuste do tubo nas placas de latão: justamente para que o tubo possa ter um certo grau de liberdade, a tampa de latão está apenas apoiada na placa de madeira inferior. Assim, a concentricidade é a melhor possível.



*Figura 12 - Visão Geral do Equipamento Experimental, com a cabine de controle (verde) à direita, e o sistema de coleta de dados à esquerda. Nota-se também o cilindro de argônio ao lado do equipamento.*

O sistema de gases funciona da seguinte forma: O argônio é injetado o cadiño e sua vazão de entrada é controlada por um rotâmetro (pelo medidor de vazão tem-se uma medida precisa da vazão dos gases de saída). Tais gases são coletados no filtro a seco - algodão - o qual possui a finalidade de proteger o medidor e os analisadores contra partículas expelidas pelo banho, passam pelo medidor de vazão e por fim são analisados pelos Analisadores a Infravermelho. Em uma outra saída, há um transdutor de pressão, para medir a variação da pressão no decorrer de um experimento.

Com todos os problemas decorrentes da montagem inicial do equipamento sanados, partiu-se para a realização do projeto propriamente dito, como será detalhado no próximo capítulo.

## **4. Resultados e Discussões:**

Nesta parte serão discutidos os resultados experimentais tanto das experiências preliminares quanto das experiências com o equipamento desenvolvido. As conclusões tiradas das experiências preliminares serviram para um direcionamento dos esforços.

As experiências preliminares serviram como um primeiro contato com os fenômenos envolvidos nos processos de fusão-redução.

### **4.1. Experiências preliminares:**

Em face às observações dos fenômenos ocorridos nas experiências preliminares realizadas no início do projeto, algumas conclusões puderam ser levantadas:

À temperatura do primeiro experimento (1523K), a velocidade da reação é lenta, devido ao fato de à temperatura do ensaio, o óxido de ferro (wustita) é sólido. Mas a curva encontrada (pressão parcial de CO X Tempo de reação - fig. 13) é coerente com a literatura consultada<sup>(2)</sup>, embora as experiências realizadas por *Krishna* e *Elliot* tivessem sido realizadas com reagentes puros (hematita, wustita , ferro e carbono, e a temperaturas ligeiramente menores). Neste experimento foi observado também que as pelotas auto-redutoras possuem uma velocidade de reação menor que as pelotas de minério, com uma emissão maior de gás CO.

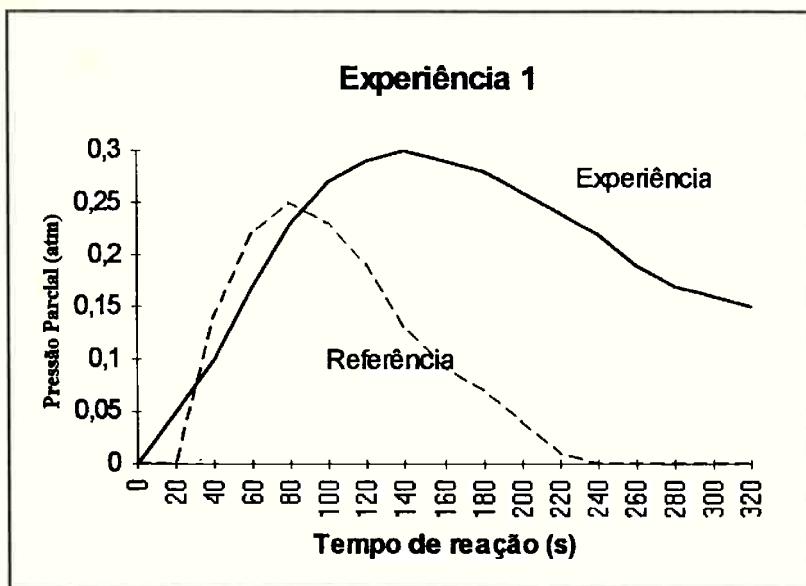
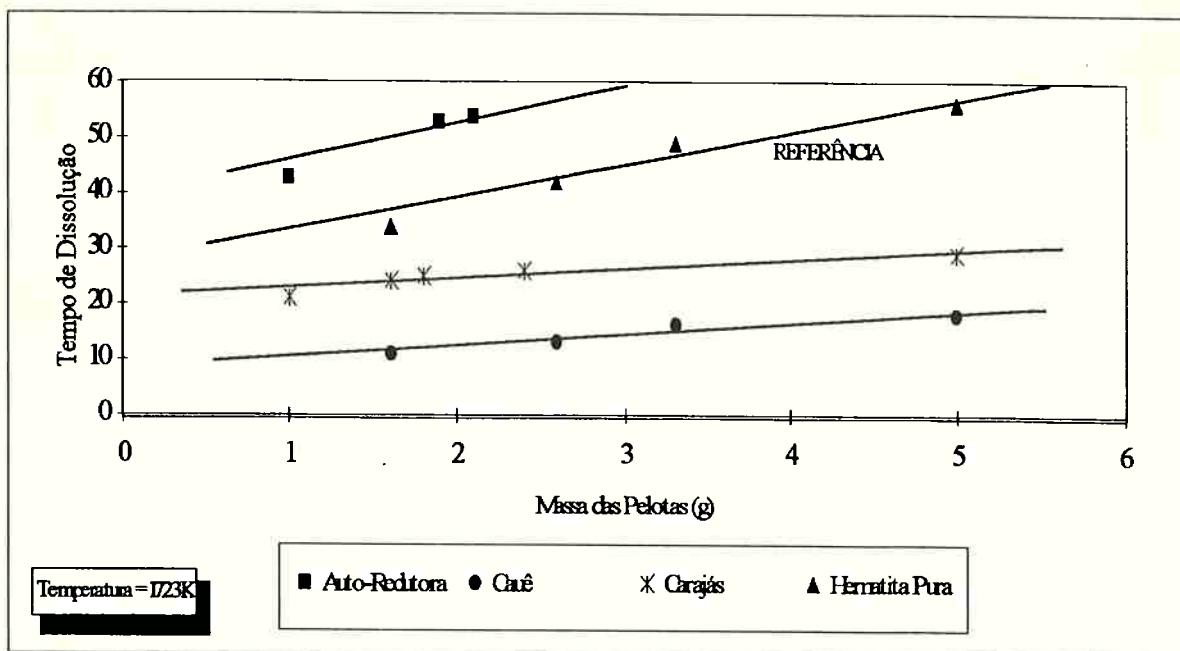


Figura 13- Gráfico da Reação Observada no Experimento 1

Mediante as observações feitas com relação à segunda experiência preliminar, pode-se concluir que:

- à temperatura do ensaio, a velocidade de dissolução das pelotas é muito mais rápida (da ordem de 20s) e o tempo de reação (medido por meio de observação de fagulhamento do banho), é da ordem de 1 minuto. O fagulhamento é produto da emissão de gás CO;
- o minério de Carajás possui um tempo de dissolução maior que o minério de Cauê, devido ao fato das pelotas deste último minério serem mais compactas;
- as massas das pelotas influem diretamente no tempo de dissolução das pelotas, como esperado e observado na literatura<sup>(2)</sup> - Fig. 14;
- como as pelotas não submergem no banho líquido, dissolvendo-se na escória foi concluído que a maioria das reações de redução ocorrem na interface metal líquido-escória.



*Figura 14 - Gráfico comparativo da Experiência Preliminar N°02*

#### 4.2. - Experiências com o Novo Equipamento:

Foram realizadas ao todo quinze experiências com o equipamento desenvolvido, sendo que as três primeiras foram para resolver os problemas decorrentes da montagem, tais como vazamentos em soldas, mal posicionamento da manta refratária, colocação da manta de grafita (a importação demorou mais tempo do que o previsto), dentre outros.

Nesta segunda parte do trabalho, estão sendo mostrados os dados obtidos no novo equipamento, com as discussões e conclusões provenientes da análise das experiências.

A tabela II fornece os resultados obtidos em experiências efetuadas a 1858 K, com o intuito de verificar o efeito da massa da pelota na velocidade de reação

Os resultados obtidos foram analisados calculando-se a velocidade de reação fazendo-se as seguintes hipóteses:

- a- o tempo de reação medido corresponde ao tempo em que todo o oxigênio combinado da pelota foi removido por reação com o carbono dissolvido no banho;
- b- a velocidade é definida em termos de MOLS de oxigênio removido por área da superfície da pelota por unidade de tempo;
- c- a área da pelota pode ser calculada a partir de sua massa e densidade;
- d- o número de MOLS de oxigênio contido na pelota pode ser calculado a partir da massa da pelota e de sua composição química

Carajás		Cauê		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
massa (kg)	tempo (s)	massa (kg)	tempo (s)	massa (kg)	tempo (s)
0,0025	48	0,0025	18	0,0016	21
0,0051	70	0,0051	34	0,0039	35
0,0074	99	0,0080	47	0,0048	33
0,0081	121	0,0082	48	0,0060	45

*Tabela II Resultados obtidos em experiências a 1858 K, com pelotas de massas variáveis*

Os resultados mostrados na Tabela III indicam que a velocidade de reação é bastante rápida, com tempos variando de 19s (pelota Cauê de 5,0g a 1973K) a 130s (pelota Carajás de 5,2g a 1768K).

A Tabela III fornece valores de velocidade de reação obtidos em trabalhos anteriores juntamente com alguns dos valores obtidos neste trabalho.

	Dancy	MacRae	Lloyd et Al		Krishna et al		Este Trabalho		
material	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cauê	Carajás	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
temp. (K)	1863	1723	1673	1873	1723	1723	1973	1768	1858
massa (g)	0,5	3,0	0,71	0,71	5,32	6,52	5,0	5,0	4,8
tempo (s)	3	28	34,5	50	63	78	19	130	33
vel (mol/m <sup>2</sup> s)	33,1	3,02	7,13	49,2	2,03	2,61	6,37	1,06	3,81

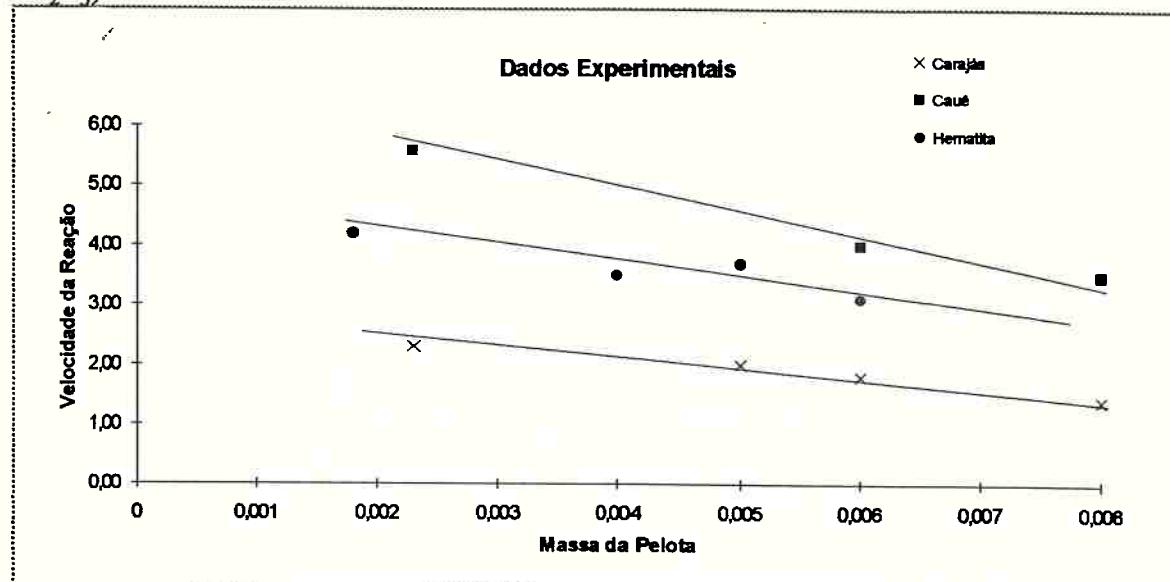
Tabela III - Comparaçāo entre resultados prévios com obtidos no presente trabalho.

Observa-se que há certa discrepância entre os resultados, e que existe uma tendência de pelotas menores apresentarem maiores velocidades de reação. Isto fica mais evidente quando os valores de velocidade obtidos neste trabalho são plotados contra a massa da pelota, como mostra a Fig. 15.

A variação da velocidade com a massa da pelota foi também observada por Krishna Murty et al<sup>(20)</sup>, que no entanto não ofereceram explicação para o fenômeno.

A variação da massa implica uma variação na área de reação e, para testar o efeito da área na cinética da reação, foram efetuadas experiências nas quais uma mesma massa de óxido foi adicionada ao banho, mas uma vez na forma de uma única pelota, e na outra na forma de três pelotas, portanto com maior área de superfície para uma mesma massa.

De três experiências deste tipo realizadas, observou-se que a velocidade de reação manteve-se praticamente a mesma, isto é, o tempo de reação para três pelotas é menor, mas o numero de mols de oxigênio liberados por unidade de área da pelota por unidade de tempo é a mesma para uma mesma massa, na forma de uma ou três pelotas. Em outras palavras, a velocidade como definida não é função da área da pelota, mas da massa adicionada. Este fator induz a cogitar que a velocidade de reação está sendo afetada pelo aporte técnico à zona de reação. A reação de redução é fortemente endotérmica, necessitando de aporte térmico elevado (553,4 kJ/mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



*Figura 15 - Velocidade de reação em função da massa da pelota*

Lloyd<sup>(18)</sup> e Krishna Murthy & Elliott<sup>(19)</sup> realizaram experimentos nos quais a pelota foi pré-aquecida antes de ser adicionada ao banho, e verificaram que isto não alterava a velocidade de reação; Lloyd argumenta que isto é uma indicação de que transporte de calor não é etapa limitante. Entretanto, deve-se notar que o aquecimento da pelota até a temperatura de reação requer menos de 30% do calor total requerido pelo processo. A tabela IV fornece os resultados obtidos em experiências

nas quais a massa das pelotas foi mantida aproximadamente constante e variou-se a temperatura do ensaio.

Com a velocidade calculada de maneira descrita anteriormente, pode-se construir curvas de Arrhenius para as pelotas fabricadas a partir de minérios de Cauê e Carajás, como mostra a figura 16.

Carajás			Cauê		
temp. (K)	massa (Kg)	tempo (s)	temp. (s)	massa (Kg)	tempo(s)
1768	0,00518	130	1720	0,00487	110
1803	0,00542	120	1768	0,00514	50
1836	0,00530	118	1836	0,00498	37
1858	0,00510	70	1859	0,00510	34
1871	0,00526	86	1859	0,00520	35
1883	0,00501	80			
1883	0,00507	70	1894	0,00479	23
1913	0,00475	90			
1918	0,00475	65			
1923	0,00509	77	1973	0,00480	23
1973	0,00524	67	1973	0,00500	19

Tabela IV - Tempo de reação em função da temperatura de ensaio e do tipo de pelota

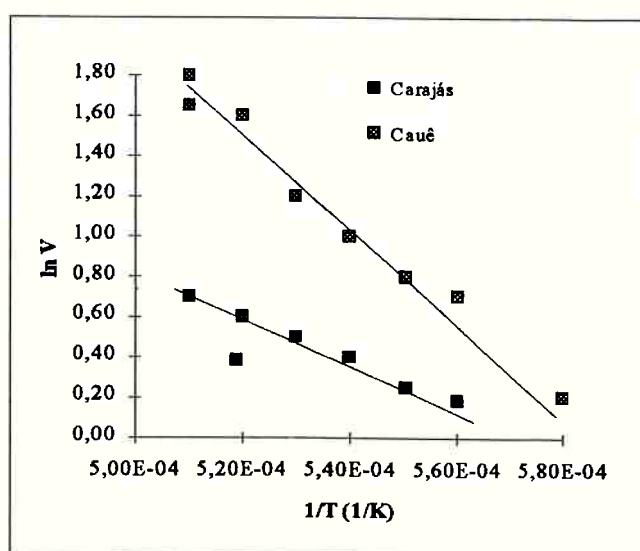


Figura 16 - Curvas de Arrhenius para pelotas de Carajás e Cauê

Observa-se que há sensível diferença entre as velocidades de reação para pelotas fabricadas com minérios diferentes. Além da diferença nos valores absolutos das velocidades, observa-se ainda que a variação da velocidade com a temperatura é diferente para os dois tipos de pelotas. Isto pode ser quantificado calculando-se a energia de ativação aparente para o processo, assumindo comportamento que segue a lei de Arrhenius. Obteve-se para pelotas fabricadas com minério Cauê o valor de 168,4 kJ/mol, enquanto que para pelotas fabricadas com minério Carajás o valor obtido para a energia de ativação aparente foi de 99,8 kJ/mol, indicando que a velocidade de reação é mais sensível a variações de temperatura para pelotas Cauê. A Tabela V mostra resultados de energia de ativação aparente, bem como outros parâmetros experimentais importantes dos principais trabalhos anteriores.

autor	faixa temp (K)	material	massa pelota (g)	energia ativação aparente (kJ/mol)
DANCY	1700-2100	óxido puro	0,5	155,9-180,1
Mac Rae	1473-1773	óxido puro	3	112,8-183,9
LLOYD	1573 - 1873	óxido puro	0,71	234,0
KRISHNA	1723 - 1923	óxido puro	1,0 - 7,0	76,2
Este Trabalho	1720 - 1973	Min Cauê	2,5-8,2	168,4
	1720 - 1973	Min Carajás	2,5-8,2	99,8

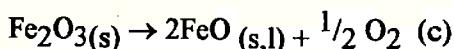
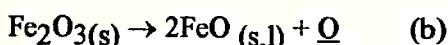
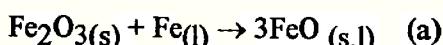
*Tabela V: Comparação entre energias de ativação aparente obtidas em diferentes trabalhos.*

## **5. Conclusões:**

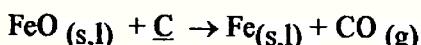
Processos controlados por transporte de calor podem ter energias de ativação aparente entre 80 e 120 kJ/mol. Como se pode observar na Tabela V, alguns dos valores obtidos estão nesta faixa, e mesmo para aqueles com valores maiores não é possível descansar controle ao menos parcial por transporte de calor. No entanto, a diferença observada entre as velocidades obtidas com minérios diferentes não pode ser explicada por transporte de calor, e deve estar ligada a outros mecanismos de reação.

As possíveis etapas da redução são:

### **1 - Redução no Estado Sólido de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{FeO}$ :**



### **2 - Redução do $\text{FeO}$ por Carbono Dissolvido no Banho:**



### **3 - Redução do $\text{FeO}$ pelo CO Gerado: $\text{FeO}(\text{s,l}) + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{s,l}) + \text{CO}_2$**

### **4 - Dissociação do $\text{FeO}$ : $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \underline{\text{O}}$**

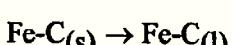
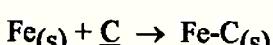
### **5 - Reação do $\text{CO}_2$ com Carbono Dissolvido no Banho: $\text{CO}_2(\text{g}) + \underline{\text{C}} \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$**

### **6 - Reação do Carbono Dissolvido com Oxigênio Dissolvido: $\underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} \rightarrow \text{CO}(\text{g})$**

### **7 - Difusão de Carbono e Oxigênio no Banho.**

### **8 - Nucleação, Crescimento e Desprendimento de Bolhas de CO Formadas na Amostra ou na Superfície do Banho.**

### **9 - Dissolução de Fe no Banho Através das Reações:**



Destas etapas, as que podem ser afetadas pelas características do óxido são as de 1 a 4. As pelotas ensaiadas neste trabalho diferem entre si em relação a composição química e características estruturais. Em relação à composição química, observa-se na tabela I que pelotas Carajás apresentam teor de ganga menor que pelotas de Cauê e, evidentemente, maior que as de hematita pura. Como a velocidade de pelotas de hematita pura apresenta valores intermediários entre as de Carajás e Cauê, não fica evidenciada a correlação entre a quantidade de ganga e a velocidade de reação. Deste modo, a diferenças entre as velocidades de pelotas diferentes deve estar ligada a aspectos estruturais.

As densidades medidas das pelotas foram: Carajás:  $3074\text{kg/m}^3$ ; Cauê  $2753\text{ kg/m}^3$ , hematita  $2800\text{ kg/m}^3$ . Estes valores sao baixos quando comparados com a densidade teórica da hematita, que é de  $5240\text{ kg/m}^3$ , indicando que as pelotas têm alta porosidade. As fotos mostradas na figura 17 mostram as micrografias óticas das pelotas de Carajás e Cauê utilizadas nos experimentos. Nota-se que há muito mais poros ou vazios na pelota de Cauê do que na de Carajás.

Não se acredita que a etapa 1 tenha peso significativo na determinação da velocidade de reação pois, como colocado por Lloyd<sup>(18)</sup>, se isto fosse verdade a velocidade de redução de hematita deveria ser significativamente menor que a de wustita, o que não ocorre, como pode ser evidenciado na tabela III.

A etapa 2, redução do FeO por carbono dissolvido no banho, ocorre na região de contato entre o FeO e o metal líquido. Observação visual de pelotas durante a redução indica que estas se mantém aparentemente sólidas, mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão da wustita (1651 K), o que provavelmente é devido a absorção de calor pela reação.



Fig 17a - Micrografia da pelota de Carajás (aumento 400X)

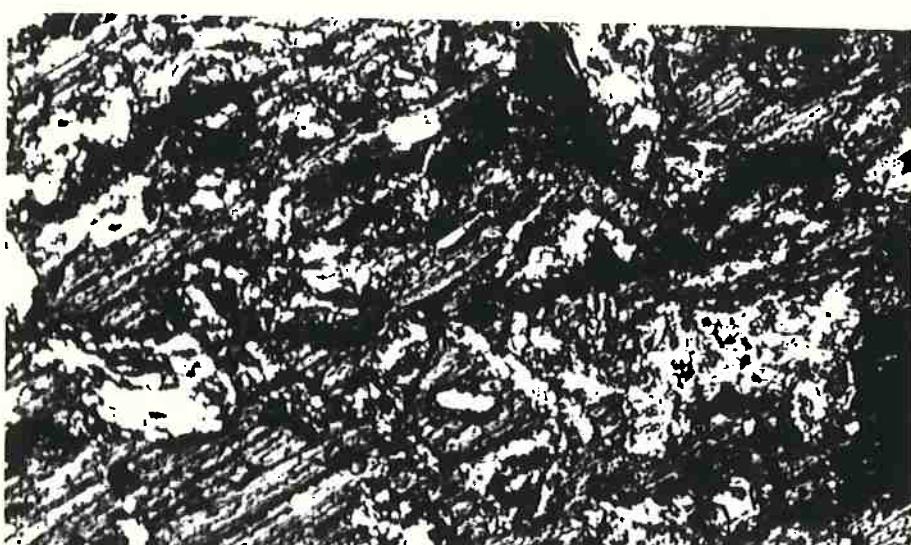


Fig 17b - Micrografia da pelota de Cauê (aumento 400X)

Pelotas Carajás nunca se quebraram durante a redução, ao passo que se observou freqüentemente a quebra de pelotas Cauê em dois ou três pedaços, no terço inicial do período de redução; isto leva a um aumento da área de contato entre o FeO e o banho, e pode ser responsável pelo menor tempo de reação para pelotas deste tipo. Entretanto, não são todas as pelotas Cauê que se quebram, mas os tempos de reação são sistematicamente menores; assim, não é provável que a etapa 2 seja a responsável pela diferença entre as velocidades de reação de pelotas feitas a partir de minérios diferentes.

A etapa 3, redução do FeO por CO, pode ser aterada por características estruturais das pelotas. Em uma pelota mais porosa, a difusão do monóxido de carbono pelos poros é facilitada. Pelotas Cauê apresentaram densidade sensivelmente inferior às pelotas Carajás, e este poderá ser um dos motivos para apresentarem maior velocidade de reação. Lloyd et al<sup>(4)</sup> constataram que a velocidade é independente da pressão total, e além disso a presença de atmosfera de CO no reator, ao invés de argônio, não afeta a cinética. Com base nisto, rejeitaram a etapa 3 como importante na determinação da velocidade global do processo. Estes autores propuseram que a reação tem controle misto, sendo que as duas etapas importantes são difusão de carbono no banho (etapa 7 no presente trabalho) e dissociação do FeO (etapa 4). Como a difusão de carbono não é afetada pelas características da pelota, então, se aquelas forem de fato as etapas controladoras do processo, a dissociação do FeO é afetada pelas características do óxido e/ou da pelota. Assim é provável que pelotas de minérios diferentes apresentem diferentes velocidades de dissociação no banho líquido.

## **6. Comentários Finais:**

Foi estudada a reação de redução de pelotas de minério de ferro comerciais pelo carbono dissolvido em banho Fe-C líquido, na faixa de temperaturas 1720-1973 K. Constatou-se que a reação é bastante rápida, com velocidades entre 1,06 e 6,37 mols de oxigênio/m<sup>2</sup>/s. A velocidade depende da temperatura do ensaio, e foram obtidas energias de ativação aparente na faixa 99,8 a 168,4 kJ/mol, para pelotas Carajás e Cauê, respectivamente. A velocidade de reação depende ainda da massa e do tipo de pelota, sendo maior para massas menores e para pelotas Cauê. Provavelmente a diferença de velocidades entre pelotas diferentes está associada a velocidade da etapa de dissociação do FeO.

Este trabalho possui muitas incógnitas, ainda sobre as diferenças entre os dois tipos de minérios estudados, como a influência das densidades das pelotas na velocidade das reações ocorridas, e também sobre a interação entre pelotas/escória e escória/banho. Tais "ganchos" estão começando a ser estudados o Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP, reforçando a importância deste trabalho, além da importância do equipamento projetado e executado (descrito neste trabalho), pois o equipamento serve, não só para estudos em minérios de ferro, quanto estudos em outros tipos de minérios, tais como manganês e cromo.

Esta pesquisa, fruto de dois anos de trabalho, gerou ao todo seis trabalhos de Iniciação Científica (CICTE, PIBIQ e COREEQ), além de um trabalho apresentado no Congresso Internacional da ABM (1994), e possui ainda um potencial incrível que deve ser explorado, tanto para continuação da divulgação dos processos envolvidos, quanto do incentivo para continuação dos esforços na pesquisa.

## **7. Bibliografia:**

1. Fruehan, R.J.; Carnegie Mellon University; "*Challenges and Opportunities in the Steel Industry*", JSM, march 1993, pg 64-59.
2. Murty, G.G. Krishna, Elliot; John F.; "*Reduction Rates of Oxide Pellets in Contact with Fe-C alloys : Part I - Investigation of Effects of Process Parameter*".
3. Xu Shang, "*Study of some Essential Problems of Iron Bath Smelting Reduction Process*", Laboratory of Metallurgy; TKK, 2.3.1991.
4. Mourão, Marcelo Breda; "*Processos de Fusão-Redução em Banho Líquido para Obtenção de Ferro e Aço*", in 11<sup>a</sup> Reunião da PROSID, São Paulo, junho de 1992;
5. Tarby, S.K. and Philbrook, W.O., "*The Rate and Mechanism of the Reduction of FeO and MgO from silicate and Aluminate Slags by Carbon-Saturated Iron*", in Transaction of the Metallurgical Society of AIME, volume 239, july 1967, pg 1017-1005;
6. Sommerville, I.D., Grieverson, P. and Taylor, J.; "*Kinetics of Reduction of Iron Oxide in Slag by Carbon in Iron - Part I - Effects of Oxide Concentration*", in Ironmaking and Steelmaking, nº1, pg 32-25, 1980;
7. Upadhyay, K., Sommerville, I.D., Grieverson, P.; "*Kinetics of Reduction of Iron Oxide in Slag by Carbon in Iron - Part II - Effects of Carbon Content of Iron and Silica Content of Slag*", in Ironmaking and Steelmaking, nº1, pg 36-33, 1980;

8. "Annual Report on Research on Bath Smelting Reaction", MIT
9. Griscom, Frank N.; Kopfle John T. and Wood, David F.; "Direct Reduced Iron... An Economical Alternative for Latin American Steelmakers", by presented to ABM, in Raw Materials for Eletric Steelmaking Conference, São Paulo, Brazil;
10. Rodrigues, Cássio A. e Mourão, Marcelo B.; "Estudo de Reação de Redução de Minério de Ferro por Carbono Dissolvido em Ferro Líquido", in CICTE 92, São Carlos, dezembro, 1992;
11. Fine, Alan; Fruehan, Richard J., Janke, Dieter and Steffen, Relf; "Conclusions on the Development of Smelting Reduction", Steel Research 60 (1989), nº 3+4, pg 190-188;
12. Upadhyā, K; "Innovative Iron and Steelmaking", Journals of Metals, march 1986, pg 51-46
13. Hayashi, Yooichi, Nakamura, Masakazu and Tokumitsu, Naoki; "Development of Smelting Reduction Process Using an Iron Bath", Proc. <sup>th</sup> Process Technology Conference, Book 3, ISS, 1986, pg 1064-1057;
14. Steinmetz, Eberhard; Steffen, Rolf and Thielmann, Rainer; "Present State and Development Potential of Processes for the Direct Reduction and Smelting Reduction of Iron Ores", Metallurgical Plant and Technology, 3/1986, pg 39-24;

15. Fruehan, R. J.; "Iron Bath Smelting-Current Status and Understanding Proceedings". The Elliott Symposium. 1990, pg. 1-10.
16. Dancy, T. E. "Kinetics of Reduction of Iron-Oxide above 1400°C". J. Iron and Steel Institute, vol. 169, parte 1, 1951, pg. 17-24
17. MacRae, D. R.; "Kinetics and Mechanism of the Reduction of Solid Iron Oxides in Iron-Carbon Melts from 1200 to 1500°C"; J.of Metals. vol. 17, no 12, pg. 1391-1395.
18. Lloyd, G. W.; Young D. R. e Baker, L. A.; "Reaction of iron oxide with iron-carbon melts"; Ironmaking & Steemlaking, no 1, 1975, pg. 49-55.
19. Krishna Murthy, G. G. e Elliott, J. F. "Reduction of  $FexOy$  Pellets with Liquid Fe-C Melts and Determination of Rate Mechanisms"; Proceedings, EPD Congress 1992, TMS, pp. 867-884.
20. Rodrigues, C. A. & Mourão, M. B.; "Redução de Minérios de Ferro Brasileiros por Carbono Dissolvido no Ferro Líquido"; in 49º Congresso da ABM - São Paulo, SP, outubro, 1994.
21. Rodrigues, C. A. & Mourão, M. B.; "Redução de Minérios de Ferro por Carbono Dissolvido em Ferro Líquido", in 1º Congresso Regional de Engenharia Química - COREEQ-SUL, Blumenau, julho, 1994.