

PMT - 594: TRABALHO DE FORMATURA II

**ANÁLISE DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE
“FeO” POR CARVÃO MINERAL DESVOLATILIZADO
NA FORMA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS**

ALUNO: ANTONIO MARCO KIRA

ORIENTADOR: PROF. HENRIQUE AKIRA ISHII

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004066

SÃO PAULO - 1995

ERRATA:

1. na página 24 substitua-se:

“Fe-O e Fe-C-O (15)” por “Fe-O (15) e Fe-C-O (16)”;

2. na página 30 inclua-se a referência:

16. DARKEN, L. S.; GURRY., R.W. Physical chemistry of metals, McGraw-Hill,
p.351, 1953.

1. INTRODUÇÃO:

1.1. OBJETIVO:

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de redução de pelota auto-redutora de "FeO" e carvão mineral. A matéria-prima foi preparada em laboratório, quanto à síntese ("FeO") e desvolatilização (carvão mineral). Utilizou-se a técnica experimental de termogravimetria, enquanto que a análise dos resultados experimentais foi feita por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e comparação com cálculos teóricos de perda de massa. Analisou-se o efeito da temperatura no processo de redução, tomando-se o mesmo tamanho (diâmetro) de pelota.

1.2. JUSTIFICAÇÃO:

Este trabalho insere-se numa das linhas de pesquisa (Auto-redução) desenvolvidas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. A série de outros trabalhos relativos a este assunto, levados a cabo por diversos pesquisadores demonstra a importância deste tema, tanto em nível acadêmico, como principalmente em relação ao aspecto tecnológico.

Ressalta-se o fato de que pelotas auto-redutoras representam uma alternativa viável quanto à produção de ferro e aço, em relação aos métodos tradicionais, que se baseiam na utilização de altos-fornos.

2. REVISÃO TEÓRICA:

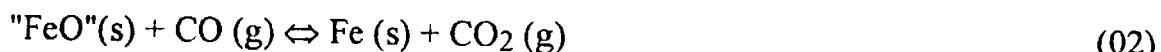
2.1. REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE "FeO":

De acordo com as conclusões de diversos autores (1,2,3), a redução carbotérmica de óxidos de ferro (e, portanto, de "FeO" também) processa-se não apenas na forma de reação sólido-sólido, mas com a presença de intermediários gasosos, CO e CO₂, produzidos durante a redução do óxido em questão. Além desta reação, ocorre ainda o processo de gaseificação do carbono sólido (reação de Boudouard), responsável pela efetiva manutenção da atmosfera redutora (reações 01 a 03).

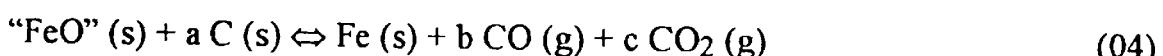
- reação sólido-sólido:



- reações sólido-gás:



Verifica-se que a reação global caracterizadora do processo de redução, dada pela soma das reações (02) e (03), corresponde à (01). Entretanto, como a velocidade da reação global de redução depende da velocidade das reações (02) e (03), ela (a reação) é representada da seguinte maneira:



O valor dos coeficientes a, b e c pode ser determinado de duas formas:

- análise conjunta da perda de massa durante o processo de redução e da atmosfera CO/CO₂ produzida;
- análise do diagrama Fe-C-O (Anexo 1), em função da temperatura.

No caso da alternativa b) há dois conjuntos de valores a, b e c possíveis, em função do equilíbrio químico atingido no processo de redução, ou da redução do “FeO” a Fe, ou da reação de Boudouard. A determinação de qual dos conjuntos corresponde ao que efetivamente ocorre não pode ser determinada a partir do diagrama Fe-C-O, uma vez que este não fornece dados a respeito da velocidade das reações envolvidas. Deve-se lembrar que o equilíbrio químico está diretamente relacionado à velocidade das reações, sendo ele atingido no caso da reação mais rápida. Conclui-se ainda que a reação mais lenta controlará o processo químico. Os valores dos coeficientes a, b e c foram calculados, estando colocados no Anexo 1.

2.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA:

A Tabela 1 apresenta os valores de ΔG° correspondentes às reações (02) e (03):

reação	ΔG° (cal)	faixa de validade (K)
“FeO” (s) + CO (g) \leftrightarrow Fe (s) + CO ₂ (g)	4 190-5,13 T	298 a 1642
C (s) + CO ₂ (g) \leftrightarrow 2 CO (g)	40 800-41,7 T	298 a 2000

Tabela 1: valores de ΔG°

Verifica-se que a reação global é endotérmica (valor de $\Delta H > 0$) e que, às temperaturas analisadas, ela é termodinamicamente viável. Tal viabilidade, para as reações (02) e (03), tomadas isoladamente, ocorre a 816 e a 978 K (543 e 705 °C), respectivamente.

A partir dos valores fornecidos na Tabela 1, calculou-se o valor de ΔG° , em função da temperatura, para a reação global (01), conforme mostrado na Tabela 2.

T (K)	ΔG° (cal)
1273	-14 624, 6
1323	-16 966, 1
1373	-19 307, 6
1423	-21 649, 1

Tabela 2: valores de ΔG° para as temperaturas estudadas

Os trabalhos realizados por vários autores (4,5,6,7,3,8,9) levam à mesma conclusão de que a reação (05), reação de Boudouard, é, entre as sólidos-gás, a mais lenta, sendo assim a etapa controladora da etapa química do processo. Estes mesmos trabalhos têm também em comum, o fato de se referirem a misturas de minério de ferro e carvão, ainda que de diferentes tipos e temperaturas, assim como métodos distintos de misturas (pelotas auto-redutoras, briquete, ou misturas acondicionadas em cadinho).

Os valores de energia de ativação aparente, das reações (02) e (03), são iguais a, respectivamente, 27,7 kcal/mol (2) e 86,0 kcal/mol (10).

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1. MATERIAIS:

Duas matérias-primas foram utilizadas no processo de pelotamento. Foram elas:

- a) óxido de ferro (“FeO”) preparado em laboratório;
- b) carvão mineral desvolatilizado.

As etapas de preparação do “FeO” e de desvolatilização do carvão mineral foram efetuadas no próprio Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, estando descritas detalhadamente no item 3.2, colocado a seguir.

3.2. MÉTODOS:

3.2.1. PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO (“FeO”):

O “FeO” utilizado foi obtido através da reação:



A matéria-prima consistiu de Fe (com pureza mínima de 99%) e Fe₂O₃ (com pureza acima de 98%), ambos na forma de pó. Pelotas feitas com misturas destes materiais foram preparadas e aquecidas em um forno tubular a 1373 K, por aproximadamente 6 horas. Fez-se uso de injeção de argônio, para evitar que o “FeO” formado se oxidasse. Efetuou-se, então, um processo de resfriamento até

953 K (680 °C) dentro do próprio forno. Em seguida as pelotas foram retiradas e resfriadas rapidamente, ainda com argônio, para evitar a reversão da reação.

A quantidade de Fe e de Fe_2O_3 utilizada na mistura, ou seja, a relação Fe/O usada, foi baseada no diagrama Fe-O (Anexo 1). Diferentes teores de mistura foram testados para obter-se somente “FeO”, verificando-se o resultado por meio de análise por difração de raios-X. A relação adotada foi a correspondente à razão Fe/O igual a 0,26, ou seja, 26 % de oxigênio. Desta forma, o cálculo da quantidade de Fe e Fe_2O_3 necessária para a obtenção de “FeO” puro é feito da seguinte maneira, a partir da relação Fe/O e da expressão (05):

A porcentagem estequiométrica de oxigênio (em massa) presente na mistura para um mol de Fe e Fe_2O_3 é obtida a partir da análise da composição dos três mols de “FeO” produzidos:

$$\% \text{O} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{Fe}}} \quad (06)$$

Assim, chega-se à seguinte expressão:

$$0,26 = \frac{3,16}{3,16 + m_{\text{Fe}}} \quad (07)$$

Portanto, deve-se ter 136,6 g de ferro na mistura, por mol de reagente. Como já há 112,0 g no Fe_2O_3 , a quantidade de ferro a ser colocada na mistura representará a diferença entre estes valores. Então, para produzir-se “FeO” com esta metodologia, são necessários 112,0 g de Fe_2O_3 e 24,6 g de ferro metálico.

3.2.2. DESVOLATILIZAÇÃO DO CARVÃO MINERAL:

Este processo de beneficiamento foi realizado inicialmente passando-se o carvão por uma etapa de moagem (granulometria abaixo de 325 #: 44 μm). Em seguida o material foi colocado numa retorta (forno tubular), sendo aquecido, a 1373 K (1100 °C), durante três horas, sob fluxo de argônio.

3.2.3. FABRICAÇÃO DAS PELOTAS:

Antes do pelotamento tanto o “FeO” como o carvão mineral desvolatilizado foram moídos, tomando-se a fração passante pela malha 325 #. Estas duas matérias-primas foram misturadas e homogeneizadas num bêquer com bagueta de vidro, de forma manual. As Tabelas 3 e 4 ilustram a composição química do carvão utilizado, após o processo de desvolatilização.

A composição (em massa) de matérias-primas na preparação das pelotas está colocada a seguir. Os valores utilizados correspondem à relação (molar) “FeO”:C igual a, aproximadamente, 1:1:

- a) óxido de ferro (“FeO”): 80,67%;
- b) carvão mineral desvolatilizado: 19,33%.

A etapa de pelotamento também foi realizada manualmente, utilizando-se água como elemento ligante. A quantidade de água adicionada foi correspondente, aproximadamente, a 10 % (em massa) do total da mistura “FeO”-carvão mineral desvolatilizado.

As pelotas foram secadas em estufa a 423 K (150 °C), durante 2 h e, em seguida, estocadas em dessecador.

elem. / composto	teor (%)
C _{fixo}	70,77
M. V.	1,78
cinzas	27,45

Tabela 3: análise imediata do carvão mineral desvolatilizado

elem. /composto	teor (%)
Fe ₂ O ₃	19,58
SO ₃	2,39
MgO	1,08
Al ₂ O ₃	22,01
SiO ₂	47,48
P ₂ O ₅	0,45
CaO	2,24
TiO ₂	1,88
K ₂ O	2,40
Na ₂ O	0,33

Tabela 4: composição química das cinzas do carvão mineral

3.2.3. APARATO EXPERIMENTAL:

O processo de redução foi realizado em equipamento de análise termogravimétrica. Esta estrutura foi constituída de um forno tubular (Lindbergh, temperatura máxima nominal: 1473 K - 1200 °C), instalado em posição vertical com uma balança, com precisão de 10⁻³ g, acoplada no topo (Figura 1).

Dentro do forno foi instalado um tubo de aço refratário ($\varnothing = 1$ pol), com camisa d'água na região superior (zona de resfriamento), para o resfriamento da pelota, após a redução. Injetou-se argônio para impedir reoxidação da pelota durante e após o processo, com vazão de 1,0 NL/min. Antes de ser injetado no aparato experimental, o gás passava por um processo de purificação com sílica-gel (para remover umidade) e pirogalol (para remover oxigênio).



Figura 1: equipamento de termogravimetria

A etapa de redução consistiu em, após medir o diâmetro e a massa inicial da pelota (previamente esferoidizada para padronização do tamanho), colocá-la no aparato experimental, utilizando-se suporte resistente às altas temperaturas estudadas neste trabalho. Ajustava-se o forno de tal forma que a pelota se

encontrasse na região cuja temperatura era a efetivamente indicada pelo equipamento (zona de reação) e iniciava-se o processo de redução. Após o término deste, a pelota ficava cerca de 15 min na zona de resfriamento. Em seguida ela era removida, classificada (quanto a diâmetro e massa) e colocada em dessecador.

As temperaturas estudadas foram 1273, 1323, 1373 e 1423 K (respectivamente 1000, 1050, 1100 e 1150 °C), para pelota de 12,5 mm. Analisou-se o caso correspondente a variação de massa igual a zero, em relação ao valor indicado pela balança no topo da estrutura. Os resultados obtidos foram comparados com os valores teóricos, calculados a partir do equilíbrio no sistema Fe-C-O.

A análise microestrutural das pelotas consistiu em estudo por intermédio de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), com obtenção de fotografias do material com o uso desta segunda técnica.

Em relação à difração de raios-X, utilizou-se o equipamento instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCT), do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP (modelo Phillips MPD 1880 - PW 1710). Toda a preparação das pelotas para a análise foi realizada no Laboratório supracitado.

A observação por microscopia eletrônica de varredura foi feita no próprio Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais (microscópio Cambridge 240). A preparação das pelotas foi montagem de amostras destas em suportes (porta-amostras) de alumínio e recobrimento com ouro.

4. RESULTADOS:

4.1. ANÁLISE CINÉTICA:

Um acompanhamento ao longo de todo o processo de redução (curva cinética) traduz-se no conceito de fração reagida, que é calculada dividindo-se a variação de massa em cada tempo (valor da massa inicial menos valor da massa no tempo t) pela variação total (valor da massa inicial menos valor da massa no tempo final). O tempo final é aquele que corresponde à variação de massa entre dois instantes consecutivos menor que um determinado valor-limite (por exemplo, menor que a última casa decimal registrada pela balança).

Ressalta-se que variação nula, caso não ocorram problemas (tais como insuficiente fornecimento de energia ou falta de material redutor), corresponde à redução total. Ou seja, todo o óxido de ferro terá sido reduzido a ferro metálico.

Tem-se, portanto,

$$F = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\text{total}}} \quad (08)$$

com: F : fração reagida; $\Delta m(t)$: variação de massa até o tempo t ; Δm_{total} : variação de massa total (no instante final).

Como hipótese, supôs-se que todo o oxigênio removido no processo de redução advém somente do "FeO", pela ocorrência das reações (02) e (03). Poderia ocorrer a seguinte situação: o material poderia não se reduzir totalmente, por falta de material redutor, ou insuficiente fornecimento de energia, por exemplo. Neste caso, não é possível determinar o valor de Δm_{total} pelos dados experimentais. Isto efetivamente ocorreu no presente trabalho (conforme descrito no item 4.2), a partir da comparação dos valores de Δm_{total} real (experimental) e teórico (calculado a

partir da reação (04) e coeficientes a, b e c, conforme colocado no Anexo 1). Assim, para o cálculo dos valores de F utilizou-se Δm_{total} calculado teoricamente, enquanto que $\Delta m(t)$ foi o efetivamente medido na balança do equipamento de análises termogravimétricas. Escolheu-se o conjunto de coeficientes relativos a controle pela reação de Boudouard, uma vez que, conforme citado no item 2.2, ela é a etapa química mais lenta (controladora).

As Figuras 2 a 5 ilustram as curvas cinéticas para as quatro temperaturas estudadas. Verifica-se que, à medida que a temperatura de forno era elevada, de maneira correspondente tinha-se aumento na velocidade de redução, caracterizado pelo menor tempo para que se atingisse o mesmo valor de F (fração reagida).

A abordagem das curvas cinéticas se deu no âmbito da possibilidade de linearização, através da equação:

$$G(F) = k \cdot t \quad (09)$$

com k: constante aparente de velocidade; t: tempo.

Diante dos dados experimentais obtidos escolheu-se a expressão cinética que melhor se ajustasse aos dados experimentais, dentre as colocadas a seguir (ambas as equações representam a situação onde o controle do processo é exercido por reações químicas):

$$1 - (1 - F)^{1/3} = k_1 \cdot t \quad (11) \quad (10)$$

$$- \ln(1 - F) = k_2 \cdot t \quad (4) \quad (11)$$

Os valores de F determinados experimentalmente foram substituídos nas equações acima. Posteriormente os respectivos gráficos $G(F) = k \cdot t$ foram obtidos, de modo a possibilitar a escolha da expressão à qual estava associado o maior valor

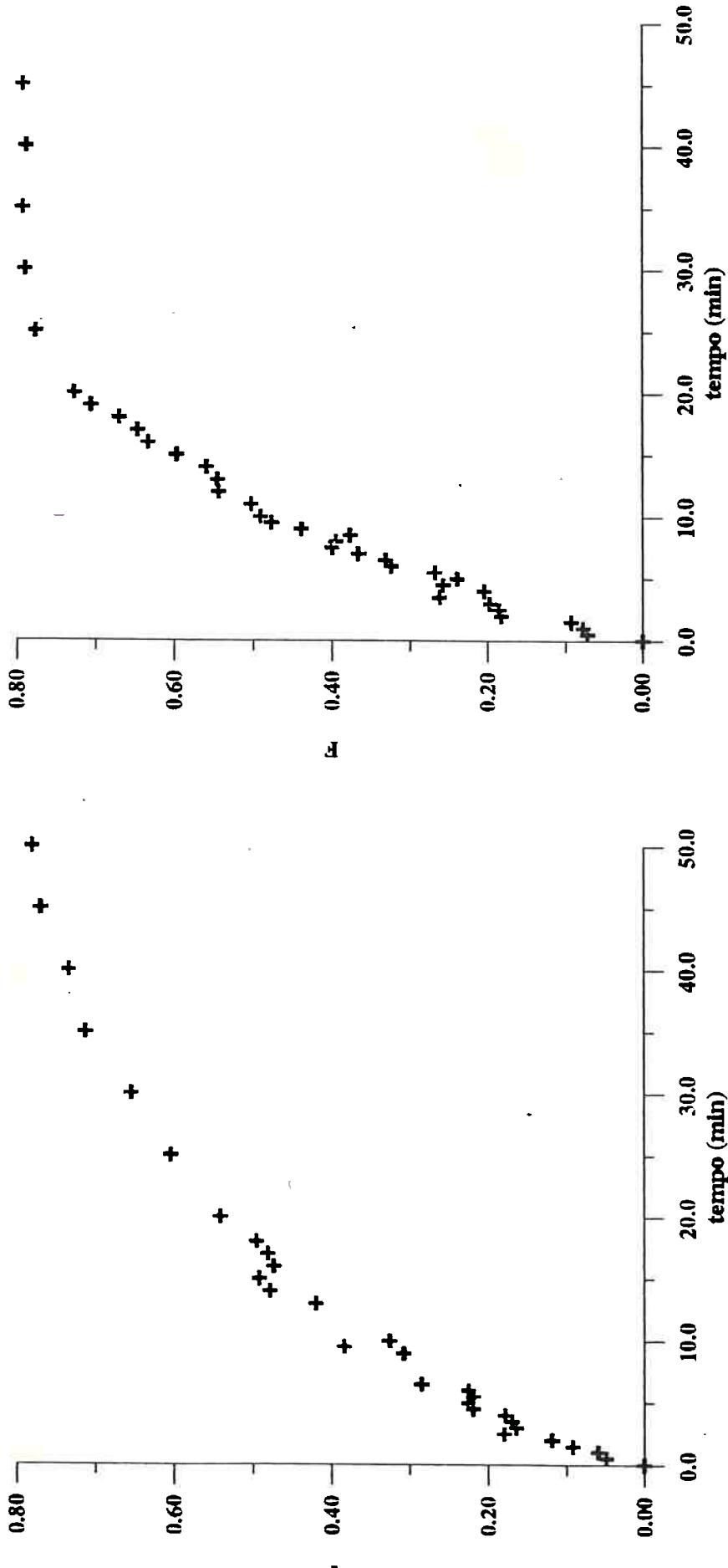


Figura 2: fração reagida de pelota reduzida a 1273 K (1000 °C)

Figura 3: fração reagida de pelota reduzida a 1323 K (1050 °C)

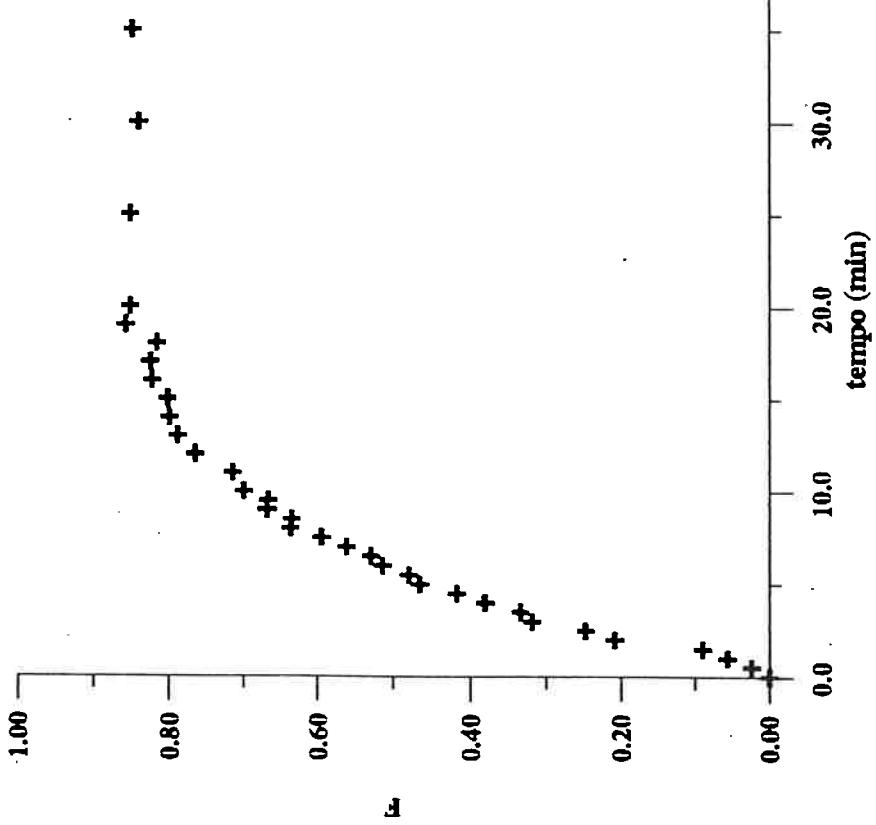


Figura 4: fração reagida de pelota reduzida a 1373 K (1100 °C)

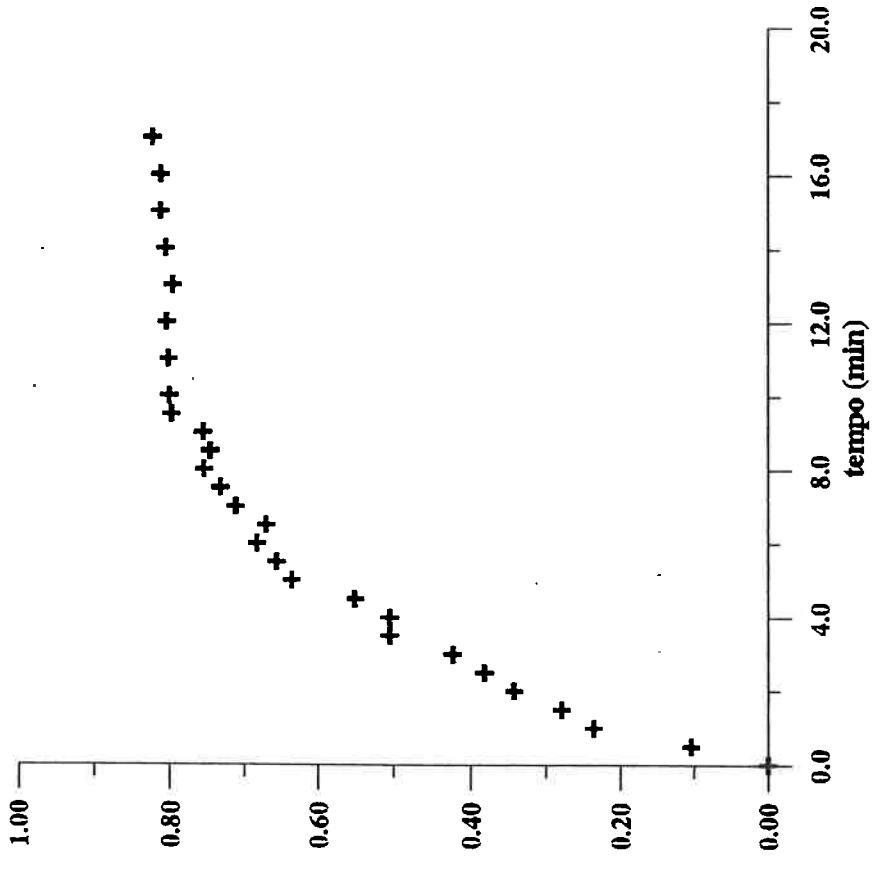


Figura 5: fração reagida de pelota reduzida a 1423 K (1150 °C)

do coeficiente de correlação R^2 (Figuras 6 a 9). Em seguida determinou-se o valor da energia de ativação aparente (Figura 10: $(\ln k) \times (1/T)$), conforme detalhado a seguir.

A energia de ativação aparente foi calculada usando-se a equação de Arrhenius:

$$K = A \cdot \exp(-E/RT)$$

com K : constante aparente de velocidade; A : constante; E : energia de ativação aparente; R : constante universal dos gases; T : temperatura absoluta.

Analizando-se as curvas $G(F) \times t$, verificou-se que a expressão que apresenta melhor ajuste é $-\ln(1-F)$. O valor da energia de ativação aparente, com o correspondente valor do coeficiente de correlação está colocado na Tabela 5.

energia (kcal/mol)	R^2
32,7	0,96

Tabela 5: energia de ativação aparente

O valor 32,7 kcal/mol está entre o relativo à redução de "FeO" por CO gasoso (27,7 kcal/mol) (2) e o à reação de Boudouard (86,0 kcal/mol) (10).

A comparação com trabalhos de outros autores (12,3,13,8,9) mostra grandes diferenças nos valores obtidos de energia de ativação aparente (Tabela 6). Deve-se notar, entretanto, que neste trabalho utilizou-se material ferroso já na forma de "FeO", ao passo que nos outros, partiu-se de Fe_2O_3 , ainda que a análise cinética tenha sido similar em todos (etapa "FeO"- Fe).

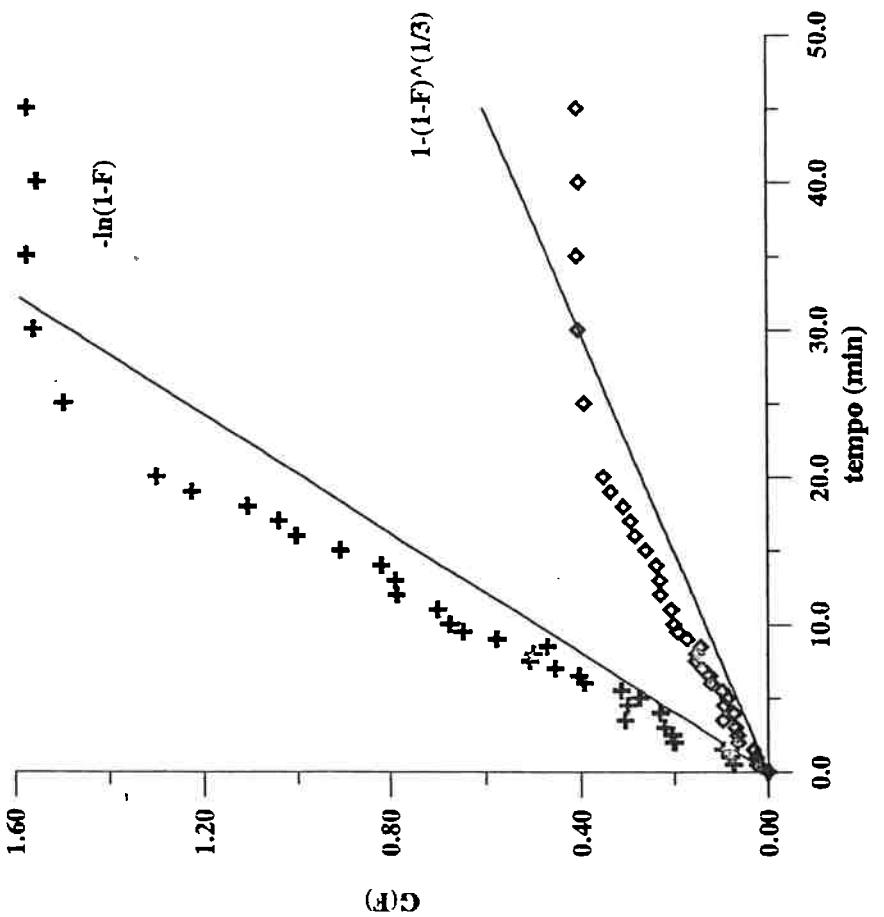


Figura 7: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1323 K (1050 °C)

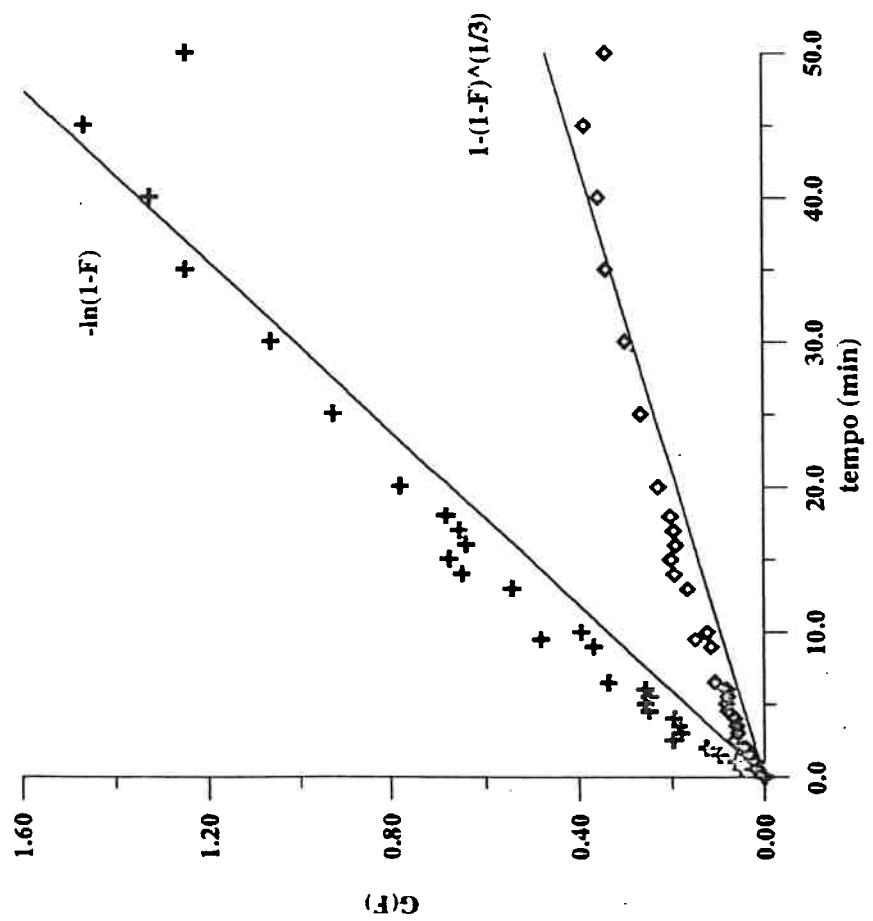


Figura 6: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1273 K (1000 °C)

Figura 9: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1423 K (1150 °C)

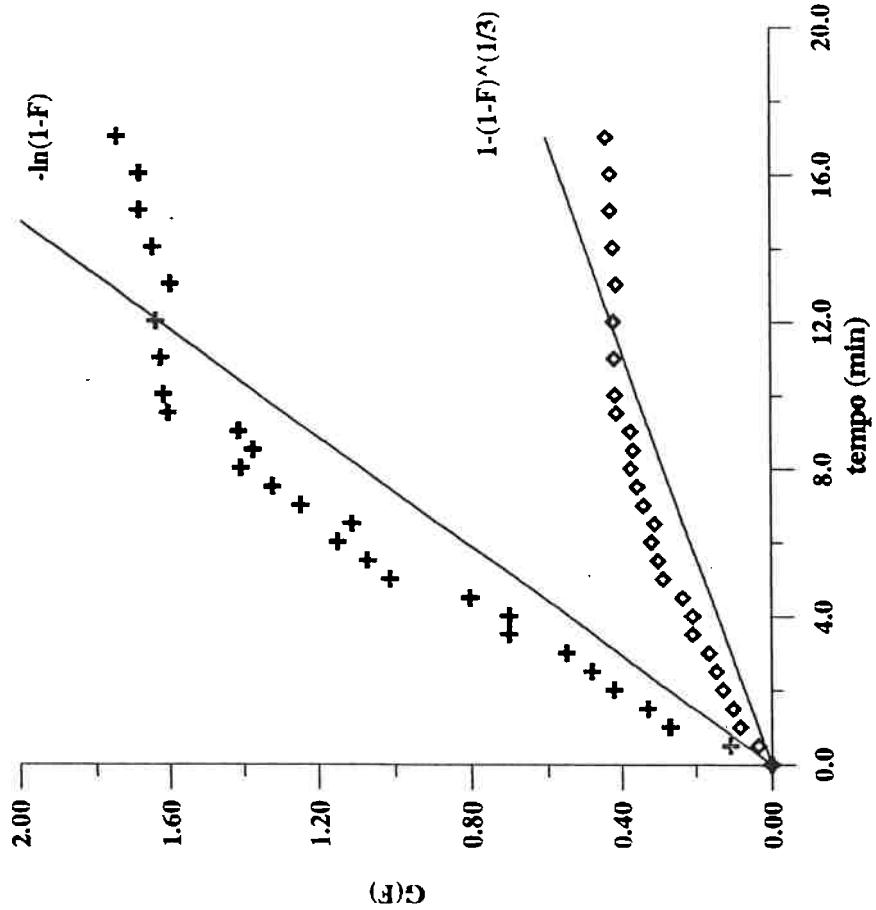
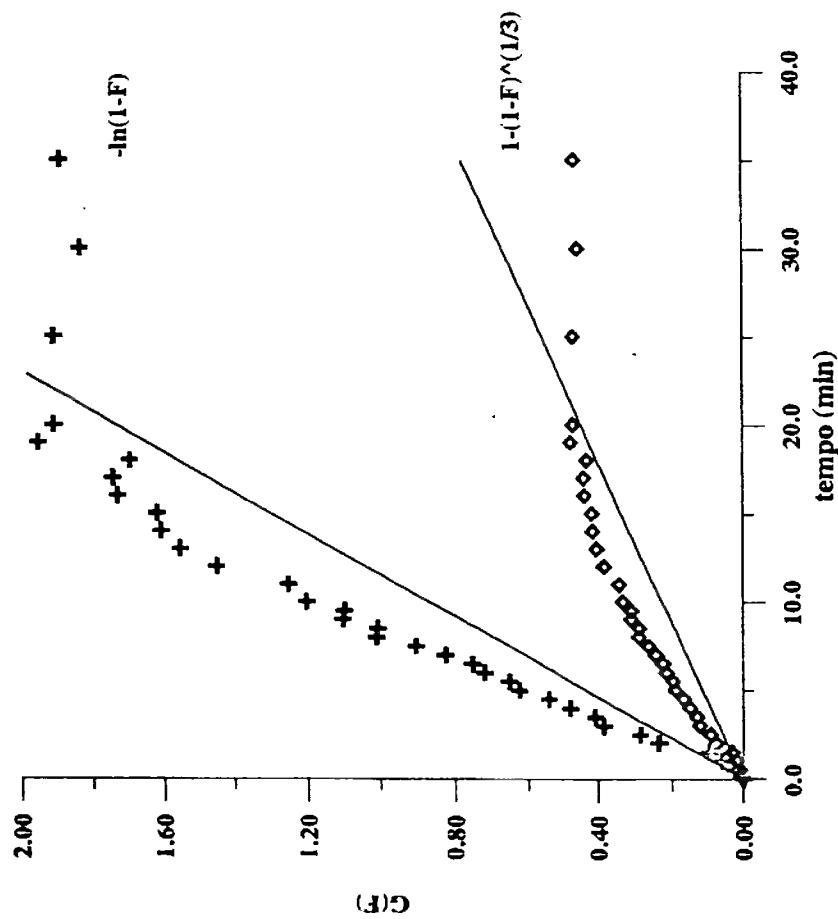


Figura 8: linearização de curva cinética de pelota reduzida a 1373 K (1100 °C)



Além das diferenças na matéria-prima propriamente dita, as características estruturais da pelota, tais como porosidade e tortuosidade também influenciam o processo de redução, quanto à transferência de calor e difusão dos intermediários gasosos. As propriedades físicas, específicas de cada matéria-prima, igualmente contribuem para a dispersão nos resultados. Isto se traduz, por exemplo, em diferenças na transferência de calor no interior da pelota, o que é importante pelo fato de afetar diretamente o processo de redução, que depende do fornecimento externo de energia (reação endotérmica).

autor	energia de ativação (kcal/mol)	controle
EL-GEASSY <i>et al</i> (12)	20,93 a 45,25	-----
MOURÃO (3)	43,9 a 95,3	Boudouard
MOURÃO <i>et al</i> (13)	54,1	Boudouard
NASCIMENTO Jr. (8)	21,8 a 34,9	Boudouard
ISHII (9)	53,9 ou 55,0	Boudouard

Tabela 6: energia de ativação aparente e mecanismo de controle

4.2. ANÁLISE MICROESTRUTURAL:

As amostras obtidas nos ensaios termogravimétricos foram também utilizadas na análise microestrutural, por meio de microscopia eletrônica de varredura. Em todas as microfotografias notou-se a presença de ferro metálico sinterizado, formando camadas. Não se verificou a presença de ferro filamentar ("whiskers"), responsável pelo inchamento catastrófico (14,3,8) (acima de 30 % em volume) das pelotas durante o processo de redução. As Figuras 11 a 14 correspondem a microfotografias de pelotas após o processo de redução, para as quatro temperaturas estudadas.

A análise por difração de raios-X mostrou que não se chegou à redução total. Ou seja, restou material ferroso (“FeO”) na forma de óxido, o que pode ser visualizado nos difratogramas de raios-X (Anexo 2). Isto se refletiu também na análise cinética, conforme detalhado no item 4.1.

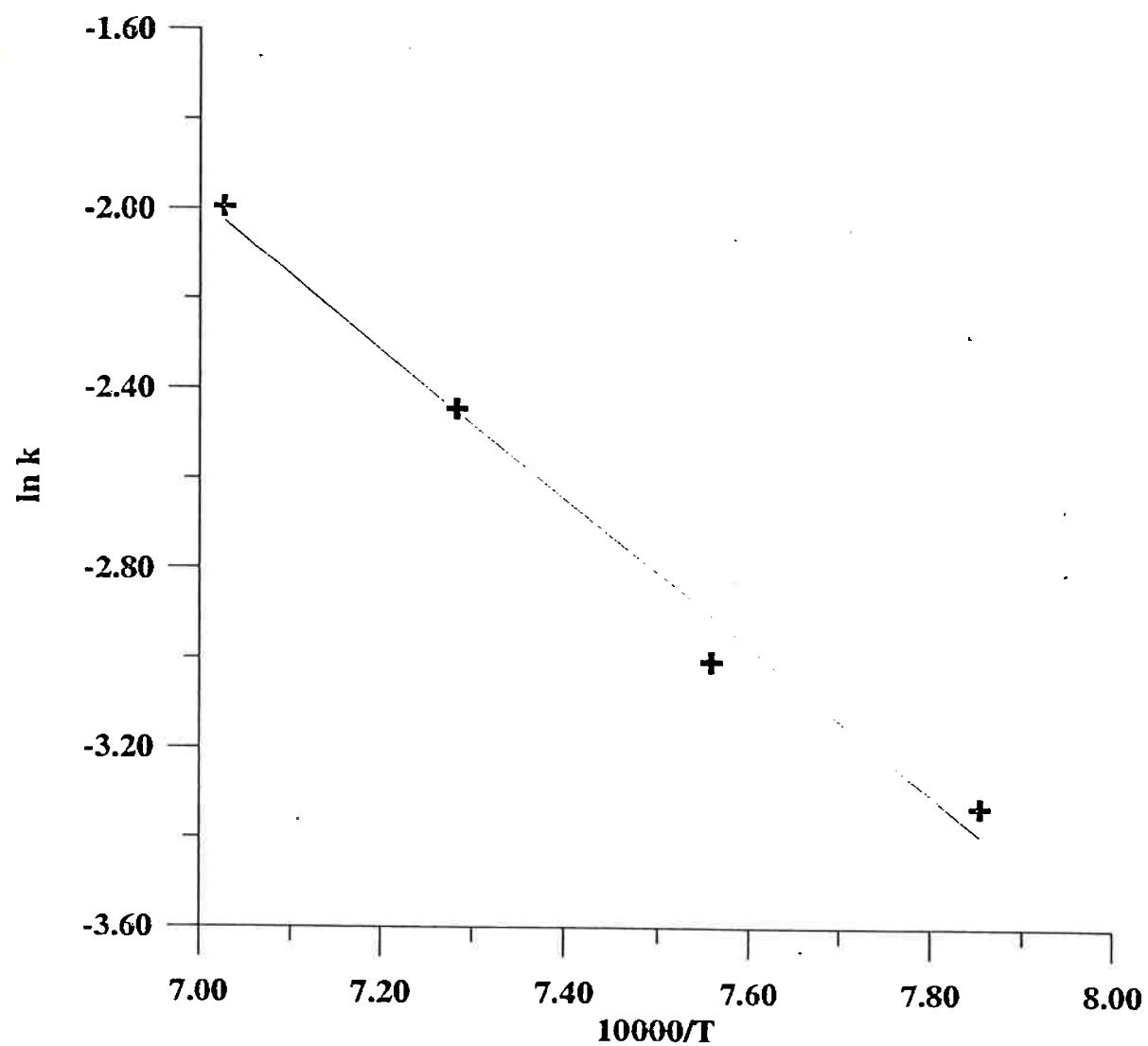


Figura 10: curva $(\ln k) \times (1/T)$

4.3. VARIAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS PELOTAS:

Com a finalidade de se verificar a variação volumétrica das pelotas, fez-se a medida do diâmetro antes e após o experimento, verificando-se a variação volumétrica relativa: valor final dividido pelo inicial (Tabela 7).

temperatura (K (°C))	V_f/V_i	ρ_i (g/cm ³)	ρ_f (g/cm ³)
1273 (1000)	0,66	2,13	2,51
1323 (1050)	0,69	2,02	2,28
1373 (1100)	0,71	2,17	2,54
1423 (1150)	0,45	1,94	3,18

Tabela 7: variação de volume e densidade de pelota

Durante o processo de redução nota-se que ocorreu contração da pelota (diminuição do diâmetro), o que é explicado pelo processo de sinterização do ferro metálico obtido nas pelotas. Os valores correspondentes ao caso da temperatura mais elevada (1423 K) podem ser creditados à variação na fabricação da pelota utilizada, em relação às demais. Seguiu-se, ainda assim, a tendência verificada às demais temperaturas, tendo ocorrido contração da pelota e aumento da densidade aparente do material, devido ao processo de redução (correspondendo à formação de material mais denso, Fe, em lugar de "FeO", com a remoção de oxigênio e carbono).

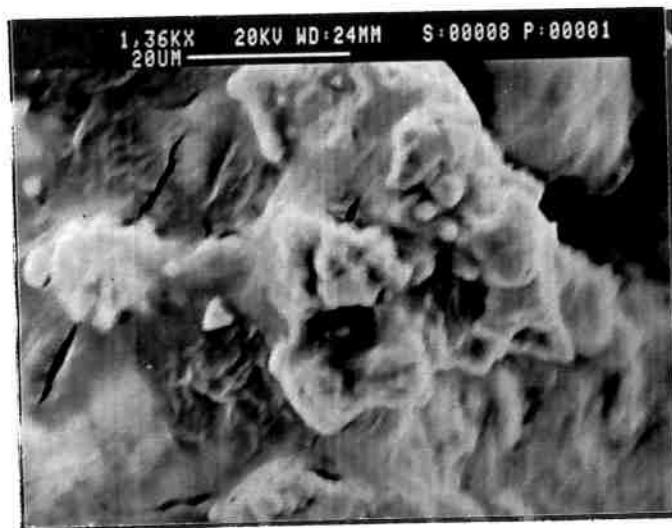


Figura 11: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de “FeO” (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1273 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1360 vezes.

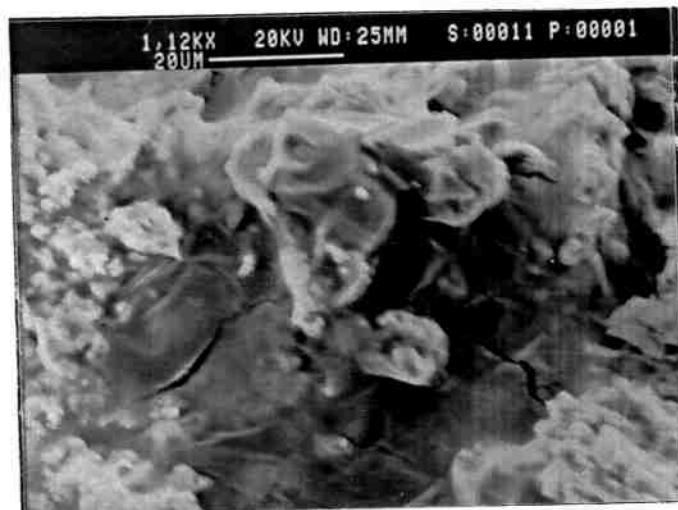


Figura 12: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de “FeO” (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1323 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1120 vezes.

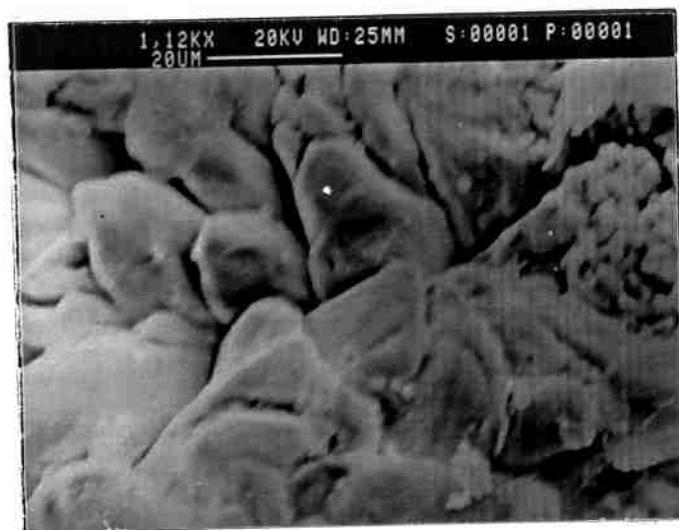


Figura 13: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de “FeO” (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1373 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1120 vezes.

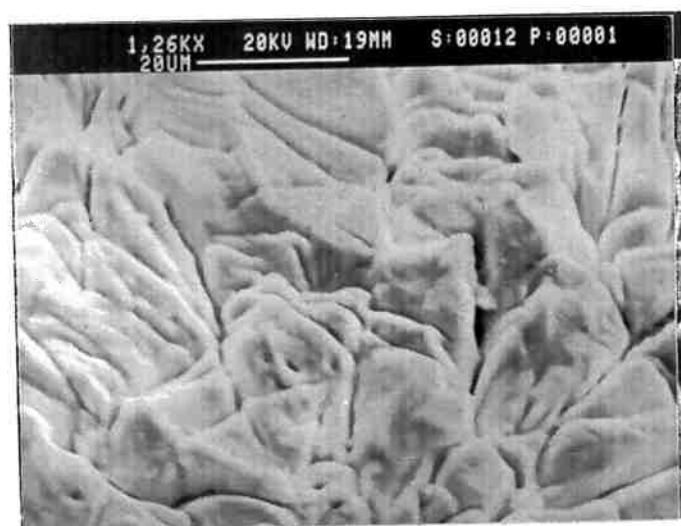


Figura 14: microfotografia (por MEV) de pelota composta inicialmente de “FeO” (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1423 K. Imagem de elétrons secundários, 20 kV. Recobrimento com ouro. Aumento: 1260 vezes.

5. CONCLUSÕES:

As seguintes conclusões foram tiradas, a partir da análise dos resultados experimentais:

1. aumentando-se a temperatura de forno na etapa de redução, mais rápido é o processo, ou seja, atinge-se o mesmo valor de F , para as mesmas variáveis experimentais, em tempos menores;
2. o ferro metálico reduzido apresentou-se na forma de camadas densas, em todas as temperaturas estudadas. Verificou-se a ocorrência de sinterização deste ferro;
3. não se atingiu fração reagida igual a 1. Ou seja, não se obteve redução total, em qualquer das temperaturas estudadas. Considera-se que isto foi devido à sinterização. O ferro metálico, ao passar pelo processo de sinterização, diminui a porosidade da pelota, dificultando a passagem do material gasoso (CO e CO_2);
4. a expressão cinética - $\ln (1 - F)$ foi a que teve melhor grau de aderência em relação aos dados experimentais (em termos de coeficiente de correlação R^2). Deve-se ressaltar, entretanto, que a análise foi efetuada em material correspondendo a valores de fração reagida entre 0,78 e 0,85. Isto ocorreu devido ao exposto na conclusão 3;
5. a partir dos dados experimentais determinou-se que a energia de ativação aparente é igual a 33,7 kcal/mol, ressaltando-se o exposto na conclusão 3;
6. as pelotas sofreram contração devido ao processo de redução. Isto está de acordo com o fato de não ter havido surgimento de ferro na forma filamentar ("whiskers"), que é considerado como sendo responsável pela ocorrência de inchamento catastrófico (acima de 30 % em volume).

ANEXO 1:

As Figuras 15 e 16 ilustram os sistemas Fe-O¹⁵ e Fe-C-O¹⁶, respectivamente.

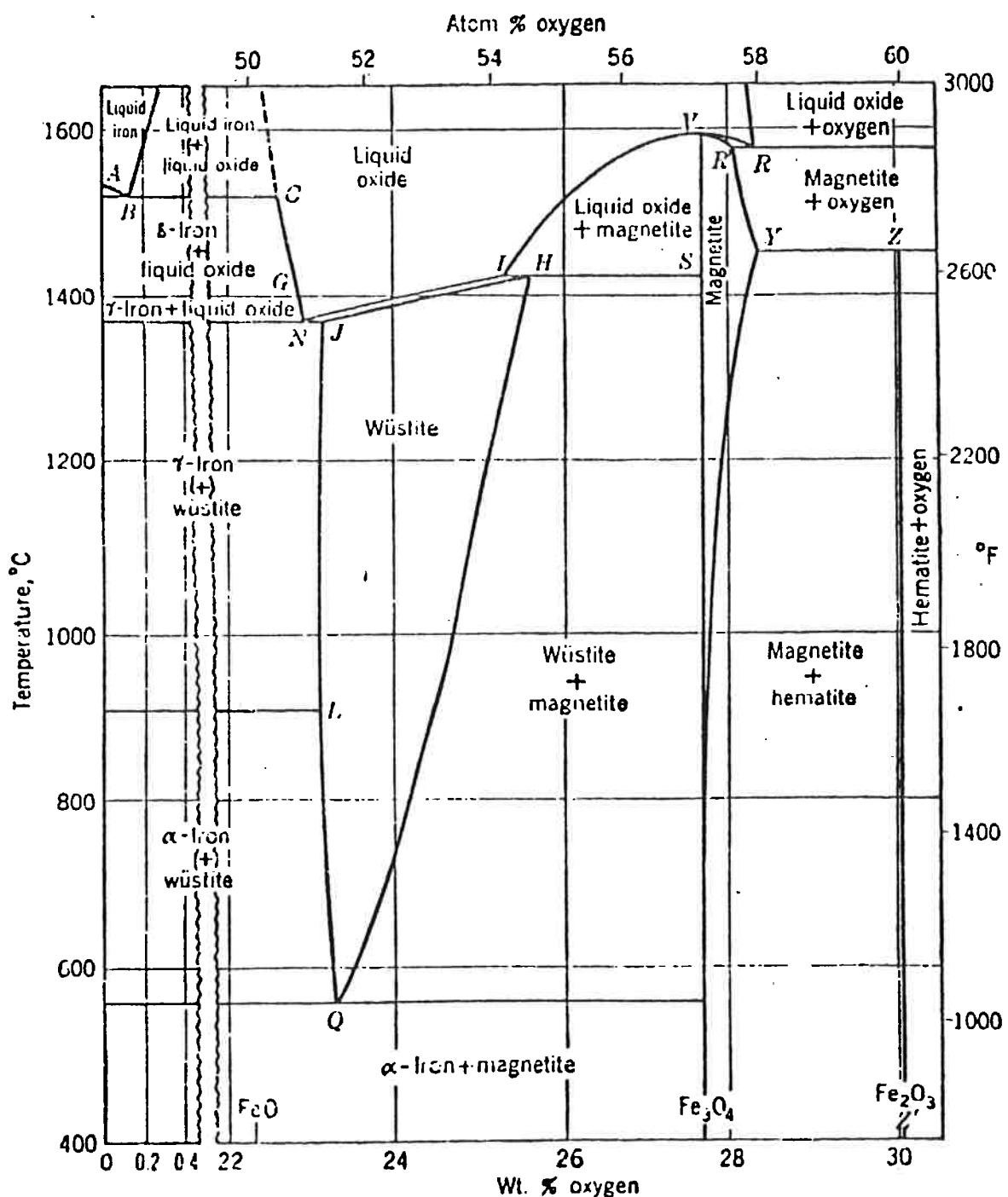


Figura 15: diagrama Fe-O

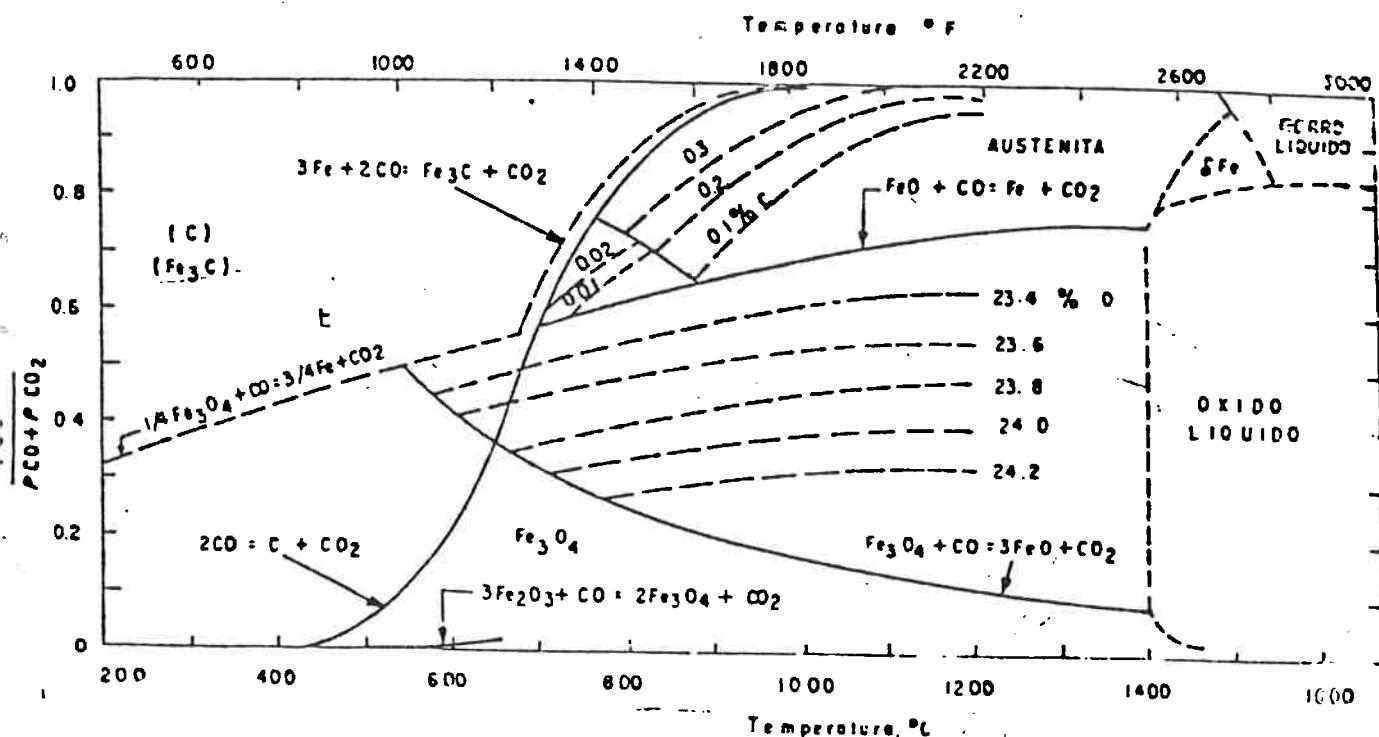
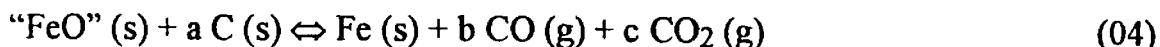


Figura 16: diagrama Fe-C-O

As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores dos coeficientes a, b e c, correspondentes à reação (04), para os dois tipos de controle (reação de Boudouard e de redução de "FeO" por CO gasoso), respectivamente. Estes valores foram calculados a partir da análise do sistema Fe-C-O (Figura 16).



temperatura (K (°C))	a	b	c
1273 (1000)	0,7609	0,5220	0,2389
1323 (1050)	0,7674	0,5349	0,2325
1373 (1100)	0,7770	0,5540	0,2230
1423 (1150)	0,7848	0,5698	0,2150

Tabela 8: controle pela reação de Boudouard

temperatura (K (°C))	a	b	c
1273 (1000)	1,0000	1,0000	0,0000
1323 (1050)	1,0000	1,0000	0,0000
1373 (1100)	1,0000	1,0000	0,0000
1423 (1150)	1,0000	1,0000	0,0000

Tabela 9: controle pela reação de redução de “FeO” por CO (g)

As Tabelas 10 e 11 apresentam, respectivamente, os cálculos de Δm_{total} teórico e real, utilizando-se a expressão (04) e os coeficientes a, b e c (Tabelas 8 e 9), para controle pela reação de Boudouard e pela redução de “FeO” por CO (g).

temperatura (K (°C))	Δm_{total}		fração reagida
	teórico	real	
1273 (1000)	0,6849	0,5347	0,78
1323 (1050)	0,6419	0,5065	0,79
1373 (1100)	0,7234	0,6150	0,85
1423 (1150)	0,6270	0,5174	0,83

Tabela 10: Δm_{total} para controle pela reação de Boudouard

temperatura (K (°C))	Δm_{total}		fração reagida
	teórico	real	
1273 (1000)	0,7633	0,5347	0,70
1323 (1050)	0,7096	0,5065	0,71
1373 (1100)	0,7999	0,6150	0,77
1423 (1150)	0,6909	0,5174	0,75

Tabela 11: Δm_{total} para controle pela redução de “FeO” por CO (g)

ANEXO 2:

As figuras 17 e 18 são difratogramas típicos de algumas condições experimentais.

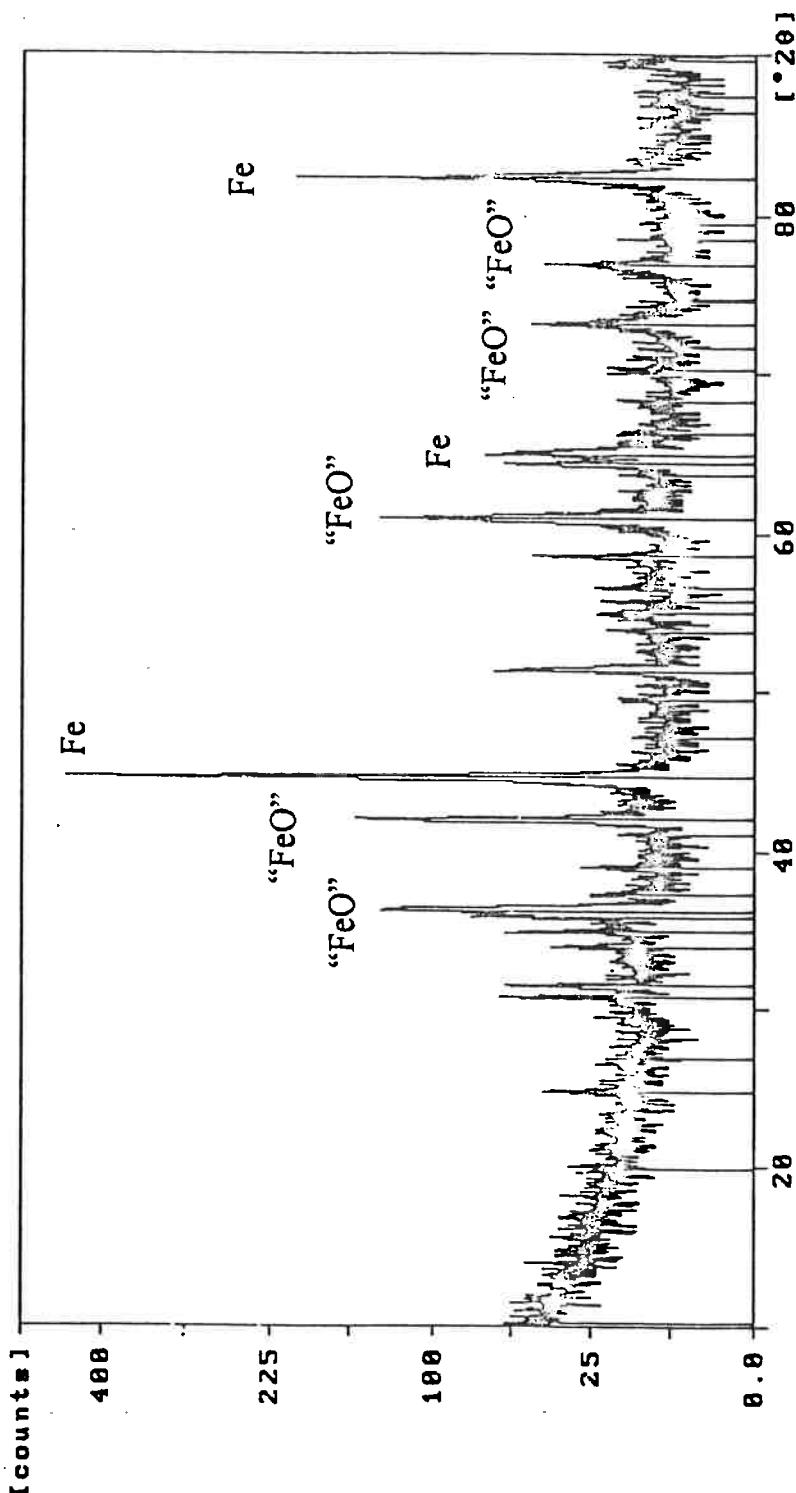


Figura 17: difratograma de raios-X de pelota composta inicialmente de "FeO" (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1273 K. Radiação CuK α .

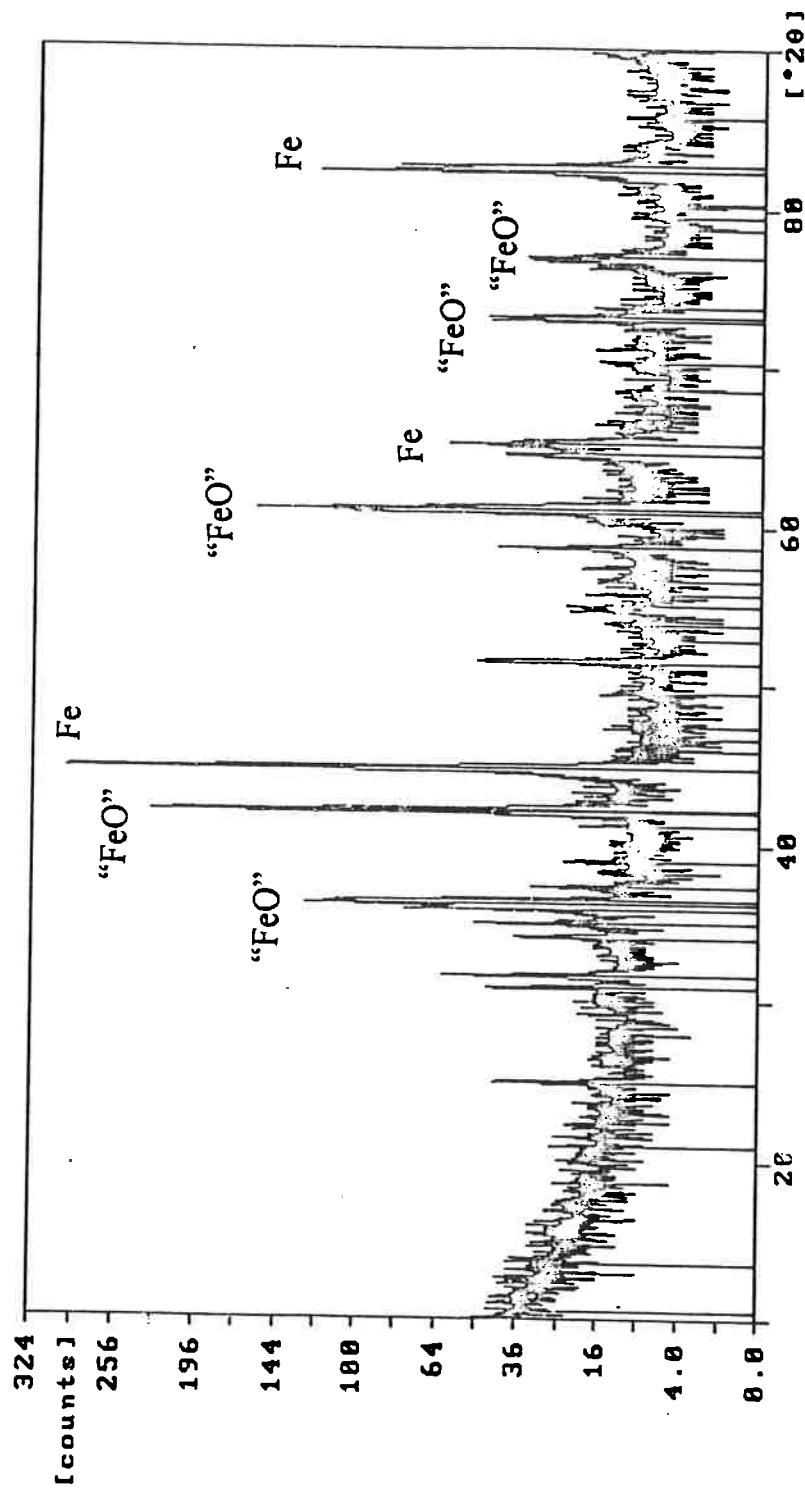


Figura 18: difratograma de raios-X de pelota composta inicialmente de “FeO” (80,67 % em massa) e carvão mineral desvolatilizado (19,33 % em massa). Diâmetro inicial: 12,5 mm. Redução a 1323 K. Radiação CuK α .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. BALDWIN, B. G. The mechanism of the reduction of iron oxides by solid coke. Journal of Iron and Steel Institute, p.30-6, 1955;
2. TRUSHENSKI, S. P.; LI, K.; PHILBROOK, W. O. Non-topochemical reduction of iron oxides. Metallurgical Transactions, v.5, p.1149-58, May 1974;
3. MOURÃO, M. B. Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. São Paulo, 1988. 191p. Tese (Doutoramento). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;
4. RAO, Y. K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions, v.2, p.1439-47, May. 1971;
5. FRUEHAN, R. J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical Transactions B, v.8B, p.279-86, June. 1977;
6. SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A. K. Studies on the reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions B, v.8B, p.175-8, Mar. 1977;
7. AJERSCH, F. Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, v.26, n.2, p.137-44, 1987;
8. NASCIMENTO Jr., R. C. Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras. São Paulo, 1994. 333p. Tese (Doutoramento). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;

9. ISHII, H. A. Análise cinética do processo de redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carvão mineral desvolatilizado. São Paulo, 1994. 102p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo;
10. WALKER, P. L.; RUSINKO, Jr., F.; AUSTIN, L. G. Gas reactions of carbon. Advances in catalysis and related subjects, v.11, p.133-221, 1959;
11. McKEWAN, W. M. Kinetics of iron oxide reduction. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.218, p.2-6, Feb. 1960;
12. EL GEASSY, A. A.; RAJAKUMAR, V. Influence of particle size on the gaseous reduction of wustite at 900~1100 °C. Transactions ISIJ, v.25, p.1202-11, 1985;
13. MOURÃO, M. B.; ISHII, H. A. CAPOCCHI, J. D. T. Reduction of iron ore in carbon-bearing pellets. In: TMS CONGRESS, San Francisco. 1994. Proceedings. TMS, 1994, p.1073-82;
14. NICOLE, R.; RIST, A. The mechanism of whisker growth in reduction of wustite. Metallurgical Transactions B, v.10, n.3, p.429-58, Sept. 1979;
15. RAO, N. M.; LÓPEZ, J. R. Precipitación del carbono y formación de carburos en el hierro esponja durante el processo de reducción directa. Revista Latinoamericana Met. Mat., v.5, n.1, p.53, 1985.