

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA

11786

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REDUÇÃO DE PELOTAS HEMATÍTICAS
COM REDUTOR SÓLIDO-CARVÃO, NA FAIXA DE 750°C A 1050°C

por

FLÁVIO ROBERTO SILVA DE AZEVEDO

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola
de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM

PORTO ALEGRE

1980

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REDUÇÃO DE PELOTAS HEMATÍTICAS
COM REDUTOR SÓLIDO-CARVÃO, NA FAIXA DE 750°C A 1050°C

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Me
talúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos
para a obtenção do

TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

POR

FLÁVIO ROBERTO SILVA DE AZEVEDO - ENGENHEIRO METALÚRGICO

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada, em sua forma final, pelo Orientador e pela Comissão Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Prof. Anildo Bristoti - Orientador

Prof^a Helena Leister - Orientador

Comissão Examinadora

Prof. Anildo Bristoti - Orientador

Prof^a Helena Leister - Orientador

Dr. Hartwigg Rupp (Technische Hochschule Aachen)
Aachen - República Federal da Alemanha.

Prof. João Carlos Friedrich (PPGEMM)

Prof. Anildo Bristoti
Doutor em Engenharia
Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Anildo Bristoti e à Professora Helena Leister pela sua orientação.

Ao Dr. Walker, Dr. F. Rose, Eng^o G. Muniz e Ing. H. Westemberger pelo auxílio no desenvolvimento das técnicas de preparo de amostras para microscopia e identificação dos componentes.

À Cia Aços Finos Piratini S.A. pela colaboração prestada, em especial, ao Laboratório de Análises Químicas na pessoa do Eng^o R. Vilanova.

À CAPES e FINEP pelos recursos oferecidos.

Ao Dr. H. W. Gudenau pelo grande incentivo e colaboração.

Agradeço, em especial, aos colegas engenheiros R. Gonzalez e A. Vilela pela participação efetiva que possibilitou a execução deste trabalho.

A ROSANE

Í N D I C E

| | Pag. |
|---|------|
| RESUMO..... | 07 |
| ABSTRACT..... | 09 |
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2 - OBJETIVOS..... | 12 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS | |
| 3.1 - MATÉRIAS-PRIMAS..... | 13 |
| 3.2 - EQUIPAMENTO..... | 14 |
| 3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | |
| 3.3.1 - Pré-testes..... | 17 |
| 3.3.2 - Sistemática Experimental..... | 20 |
| 3.3.2.1 - Redução com Perfil Rápido de Aque- cimento e Patamares Isotérmicos pa ra Diferentes Temperaturas..... | 20 |
| 3.3.2.2 - Redução com o Perfil Lento de Aque cimento..... | 22 |
| 3.3.2.3 - Coleta e Análise dos Gases de Redu ção..... | 23 |
| 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS, ANÁLISE E DISCUSSÃO | |
| 4.1 - REDUÇÃO DA PELOTA TIPO "A" PARA DIFERENTES TEMPERATU RAS..... | 24 |
| 4.1.1 - Resultados Experimentais..... | 24 |
| 4.1.2 - Análise e Discussão..... | 28 |
| 4.1.2.1 - Curvas de R, GM e Distribuição de Ferro Total nos Óxidos para as Di ferentes Temperaturas..... | 31 |
| 4.1.2.2 - Secções Polidas - Morfologia da Re dução..... | 38 |
| 4.1.3 - Resultados Cinéticos..... | 46 |

| | Pag. |
|--|------|
| 4.2 - ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS DA REAÇÃO | |
| 4.2.1 - Resultados Experimentais..... | 57 |
| 4.2.2 - Discussão dos Resultados..... | 57 |
| 4.3 - REDUÇÃO DAS PELOTAS TIPO "B" e "C" | |
| 4.3.1 - Resultados Experimentais..... | 63 |
| 4.3.2 - Análise e Discussão dos Resultados..... | 64 |
| 4.3.2.1 - Curvas de R, GM e Distribuição de Ferro Total nos Óxidos..... | 64 |
| 4.3.2.2 - Seções Polidas - Morfologia da Re- dução..... | 68 |
| 4.4 - ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO AO LONGO DE UM PERFIL LEN- TO DE AQUECIMENTO..... | 70 |
| 4.5 - EXTRAPOLAÇÃO DOS RESULTADOS..... | 74 |
| 5 - OBSERVAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES..... | 75 |
| 6 - SUGESTÕES..... | 77 |
| 7 - SÍMBOLOS E ABREVIACIONES..... | 78 |
| 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 82 |
| APÊNDICES | |
| 1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA REDUÇÃO E GASEIFICAÇÃO | |
| 1.1 - TERMODINÂMICA | |
| 1.1.1 - Sistema Fe/O..... | 85 |
| 1.1.2 - Termodinâmica da Redução de um Óxido Metálico pelo CO..... | 86 |
| 1.1.3 - Equilíbrio de Boudouard..... | 88 |
| 1.1.4 - O Diagrama Ferro-Oxigênio-Carbono..... | 90 |

| | |
|--|-----|
| 1.2 - CINÉTICA DA REDUÇÃO E GASEIFICAÇÃO | |
| 1.2.1 - Redução Direta: Reação no Estado Sólido <u>en</u> tre C e Óxidos de Ferro..... | 94 |
| 1.2.2 - A Redução como uma Sucessão de Reações..... | 95 |
| 1.2.3 - Difusão dos Gases na Camada Limite e Porosa. | 96 |
| 1.2.4 - Reação de Interface..... | 98 |
| 1.2.5 - Redução por Difusão no Estado Sólido..... | 99 |
| 1.2.6 - Controle Cinético da Reação..... | 101 |
| 1.2.7 - Cinética da Gaseificação do Carvão com CO ₂ .. | 106 |
| 1.3 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO DE NÚCLEO REAGIDO E TOPOQUÍMICO PARA A REDUÇÃO..... | 108 |
| 2 - OBSERVAÇÃO DE PELOTAS DE OXIDOS DE Fe EM MICROSCOPIA DE LUZ REFLETIDA | |
| 2.1 - INTRODUÇÃO..... | 113 |
| 2.2 - OBJETIVOS..... | 114 |
| 2.3 - TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA OBSERVAÇÃO SOB LUZ REFLETIDA..... | 114 |
| 2.3.1 - Embutimentos..... | 114 |
| 2.3.2 - Lixamento..... | 116 |
| 2.3.3 - Polimento..... | 116 |
| 2.4 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES..... | 117 |
| 3 - OBSERVAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO FÍSICO DAS PELOTAS DURAN <u>T</u> TE A REDUÇÃO | |
| 3.1 - TRINCAS..... | 119 |
| 3.2 - INCHAMENTO E RESISTÊNCIA MECÂNICA..... | 121 |
| 4 - TABELAS..... | 127 |
| 5 - FOTOGRAFIAS..... | 145 |

ÍNDICE DAS FIGURAS

| | Pag. |
|---|------|
| 01 - Desenho esquemático do equipamento..... | 15 |
| 02 - Perfis térmicos para a carga do reator..... | 18 |
| 03 - Perfil de aquecimento do forno e da carga..... | 18 |
| 04 - Curvas de redução: pelota tipo "A", 750°C..... | 29 |
| 05 - Curvas de redução: pelota tipo "A", 800°C..... | 29 |
| 06 - Curvas de redução: pelota tipo "A", 900°C..... | 30 |
| 07 - Curvas de redução: pelota tipo "A", 1.000°C..... | 30 |
| 08 - Graus de redução x t para diferentes temperaturas, pelota "A"..... | 32 |
| 09 - Graus de metalização x t para diferentes temperaturas, pelota "A"..... | 32 |
| 10 - Quantidade de ferro total (% peso) na forma de magnetita x tempo para diferentes temperaturas, pelota "A"..... | 33 |
| 11 - Quantidade de ferro total (% peso) na forma de Wustita x tempo para diferentes temperaturas, pelota "A"..... | 33 |
| 12 - Energia de ativação para a reação de interface e difusão nos poros..... | 45 |
| 13 - Gráfico de $\ln \bar{v}$ x $\ln (100-\bar{R})$ - determinação da ordem de reação, pelota "A"..... | 52 |
| 14 - Gráficos de $1 - (1 - R)^{1/3}$ x t para diferentes temperaturas pelota "A"..... | 52 |
| 15 - Gráficos de $\ln (100 - R)$ x t para diferentes temperaturas pelota "A"..... | 53 |
| 16 - Energia de ativação do sistema - Gráfico de $\ln K$ x $1/T$... | 53 |
| 17 - Gráficos comparativos de GM e R para as três pelotas a 900°C..... | 65 |
| 18 - Gráficos comparativos de GM e R para as três pelotas a 1.000°C..... | 65 |
| 19 - Gráficos comparativos das quantidades de ferro total na forma de óxidos para as três pelotas a 1.000°C..... | 66 |

| | |
|---|-----|
| 20 - Gráficos comparativos das quantidades de ferro total na forma de óxidos para as três pelotas a 1.000°C..... | 66 |
| 21 - Redução da pelota "A" em perfil lento de aquecimento..... | 72 |
| 22 - Diagrama Fe-O..... | 92 |
| 23 - Equilíbrio de Boudouard..... | 92 |
| 24 - Diagrama Baur-Glaessner..... | 93 |
| 25 - Representação da partícula mineral com seus grãos característicos..... | 95 |
| 26 - Comparação esquemática das etapas de reação com um circuito elétrico..... | 96 |
| 27 - Representação da variação da pressão parcial do componente redutor gasoso e do componente oxidado (ou a atividade) para diversos casos de controle cinético..... | 102 |
| 28 - Gráfico das resistências das subetapas da redução x tempo-normalizado..... | 105 |
| 29 - Equipamento utilizado na preparação de seções polidas de pelotas - impregnação à vácuo..... | 115 |

ÍNDICE DAS TABELAS

| | Pag. |
|--|------|
| 01 - Análise Imediata - carvão Butiá-Recreio..... | 13 |
| 02 - Composição química das pelotas empregadas nos ensaios de redução..... | 13 |
| 03 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 750°C..... | 128 |
| 04 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 800°C..... | 129 |
| 05 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 850°C..... | 130 |
| 06 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 900°C..... | 131 |
| 07 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 950°C..... | 132 |
| 08 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 1000°C..... | 133 |
| 09 - Resultados para a redução da pelota tipo A, a 1050°C..... | 134 |
| 10 - Análise Imediata para o char da redução da pelota A a diferenças temperaturas..... | 135 |
| 11 - Determinação da ordem da reação..... | 136 |
| 12 - Análise dos produtos gasosos da redução..... | 137 |
| 13 - Valores para pCO (%) no sistema e no equilíbrio..... | 61 |
| 14 - Comparação para a redução das pelotas A, B, C, a 800°C.. | 138 |
| 15 - Resultados para a redução da pelota tipo B, a 900°C..... | 139 |
| 16 - Resultados para a redução da pelota tipo C, a 900°C..... | 140 |
| 17 - Resultados para a redução da pelota tipo B, a 1000°C..... | 141 |
| 18 - Resultados para a redução da pelota tipo C, a 1000°C..... | 142 |
| 19 - Resultados para a redução da pelota tipo A, empregando-se um perfil lento de aquecimento..... | 143 |
| 20 - Inchamento: Variação do volume médio do lote de seis pelotas..... | 144 |

RESUMO

Estudou-se neste trabalho a influência da temperatura na redução direta de pelotas hematíticas com carvão, entre 750°C e 1.050°C.

As matérias-primas empregadas foram: carvão não coqueificável de elevado teor de cinzas, proveniente da mina Butiã-Recreio (RS), usado no processo SL/RN, e três diferentes tipos de pelotas comerciais. O equipamento pode ser descrito, basicamente, como constituído por um reator estático vedado a entrada de gases e aquecido externamente por um forno elétrico de aquecimento programável.

A granulometria dos materiais ensaiados foram:

- 2,0 - 3,36mm para o carvão e
- 10,0 - 12,70mm para as pelotas.

A relação $C_{\text{fixo}}/\text{Fe}$ foi mantida constante para todos os ensaios tendo seu valor sido fixado em 0,43.

O acompanhamento da redução ao longo do tempo foi feito por meio de ensaios de interrupção. Através da pesagem, análise química via úmida e difratometria de raio X dos constituintes traçaram-se as curvas de grau de redução, metalização e distribuição de Fe_{tot} nos óxidos, contra tempo. Paralelamente, com o auxílio de um aparelho de Orsat, analisaram-se os gases gerados no sistema durante a redução para as temperaturas de 800, 900 e 1.000°C.

A morfologia da redução, por sua vez, foi analisada através das observações microscópicas das seções polidas feitas para as pelotas reduzidas nos diversos ensaios.

A cinética do sistema minério-carvão foi estudada neste intervalo, testando-se alguns modelos. Os resultados adequaram-se bem ao modelo de reação de primeira ordem, evidenciando-se uma grande influência da temperatura na velocidade de redução, relacionada às características de reatividade do carvão. A etapa de gaseificação a presentou-se como limitante da cinética global, exceto para elevadas temperaturas e graus de redução. As três pelotas não apresentaram, portanto, nas condições experimentais, diferenças sensíveis em seus graus de redução e metalização para temperaturas inferiores à

1.000°C. Entretanto, as características físicas (grau de inchamento, resistência mecânica) apresentaram-se bastante discrepantes para os ensaios realizados. Estes resultados paralelos foram analisados e apresentados comparativamente.

ABSTRACT

The influence of temperature on Direct Reduction of Haematite pellets with coal has been studied within the range of 750°C to 1.050°C.

Raw materials were chosen from those utilized by the SL/RN process in Brasil. The selected coal, having a high ash content, was a non-coking coal from Butiá-Recreio mine (RS). The pellets used were three types of typical commercial Haematite pellets.

The equipment utilized was basically a static reactor (with no gas admittance), heated in an electric furnace having a controlled heating ratio.

The grain size was fixed in an operational range between 2.0-3.36mm for coal and 10.0-12.7mm for the pellets; and the fixed carbon/Iron ratio was fixed as 0.43.

Reduction was monitored by means of interruption tests. The degree of Metallization, Reduction and oxides distribution were determined by chemical analysis, and the morphology of reduction was studied by means of microscopical analysis of polished sections of pellets.

Kinetics of coal-ore system was studied within this range of temperature and some models were tested. Good agreement with a first order reaction type with respect to oxygen concentration was found. In addition, a great influence of temperature on the reduction rate was detected which is related to a great extent to coal's reactivity. It was postulated that that gasification step limitates kinetics of the system on a large range. Under these conditions, only at high temperatures and high degrees of metallization the reduction step was found to play an important role.

Although the amount of reduction was not very different for the pellets in many cases, a general distinct behaviour was noticed for physical properties (swelling index and resistance, mainly). These parallel data were collected and are briefly discussed.

1 - INTRODUÇÃO

A crise energética apresenta atualmente uma difícil barreira a ser vencida pelos países carentes de recursos ou de tecnologia de utilização, constituindo-se em fator determinante do aumento de sua dependência econômica externa.

O Brasil é um país privilegiado no que diz respeito as suas reservas de minério de ferro, tanto quantitativa, quanto qualitativamente. Entretanto, o desenvolvimento da siderurgia baseada no emprego de Altos Fornos está comprometido com a necessidade de importação de coque metalúrgico, que representa um importante item na nossa balança desfavorável de pagamentos. Por outro lado, as jazidas de carvão de características não coqueificáveis, de baixo grau de carbonificação, situadas ao sul do país constituem reservas energéticas apreciáveis.

Segundo Castelan¹⁾: "As reservas brasileiras de carvão mineral, mineráveis, são da ordem de 12 bilhões de toneladas, representando, aproximadamente, 90% do potencial energético fóssil do país".

As possibilidades de emprego deste carvão no desenvolvimento siderúrgico nacional, através da Redução Direta, assumem portanto grande importância do ponto de vista estratégico econômico. Neste particular, tem singular relevância o desenvolvimento, nos últimos anos, dos processos de redução direta em fornos rotativos, que empregam carvões não coqueificáveis de elevados teores de cinzas, como é o caso do processo SL/RN usado pela Companhia Aços Finos Piratini (RS).

Variados estudos tem sido desenvolvidos sobre a redução gasosa de minério de ferro. Paralelamente, a importância crescente assumida pelos carvões sul-brasileiros tem propiciado a realização de diversos estudos sobre suas propriedades, que vem a constituir-se em importante fonte de consulta para sua utilização na redução, principalmente aqueles que se referem às medidas de reatividade. A análise da redução do minério de ferro pelo carvão, entretanto, é bastante complexa, dependendo da inter-relação das propriedades individuais dos constituintes nas condições próprias impostas pelo sistema.

São relativamente poucos os trabalhos que se referem ao sistema minério-carvão conjuntamente, principalmente com relação às características de nossas matérias primas.

Este trabalho incorpora-se, portanto, aos estudos realizados sobre a redução direta com o carvão, procurando fornecer maiores - informações a respeito das matérias primas nacionais empregadas no processo SL/RN e suas implicações no sistema.

2 - OBJETIVOS

A motivação deste trabalho está relacionada com o desenvolvimento do uso de carvão não coqueificável na Redução Direta. Enquanto que os mecanismos de redução dos minérios de ferro por gases redutores tem sido amplamente estudados, relativamente poucos trabalhos sobre a redução direta, principalmente com carvões de elevado teor de cinzas, são encontrados.

Este trabalho tem por objetivos:

a) Estudar a influência da temperatura na cinética da redução para o sistema minério-carvão, na faixa de temperaturas compatível com os processos industriais de Redução direta.

b) Obter maiores informações sobre as matérias-primas tipicamente nacionais em uso nestes processos - pelotas hematíticas de fornecedores nacionais e carvão de Butiá-Recreio (RS).

c) Obter informações sobre os mecanismos da redução e suas implicações no sistema, através do estudo da morfologia das pelotas reduzidas.

Para cumprir estes objetivos serão executadas as seguintes tarefas:

a) Traçado das curvas de redução para diferentes temperaturas, empregando carvão Butiá-Recreio e três tipos de pelotas.

b) Análise dos produtos gasosos gerados na redução.

c) Desenvolvimento de técnicas de observações microscópica de pelotas reduzidas e estudo da sua morfologia nos diversos ensaios.

d) Teste de modelos cinéticos adequados.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATÉRIAS-PRIMAS

Como material redutor, empregou-se um carvão sub-betuminoso de elevado teor de cinza e voláteis, sem propriedades coqueificantes, utilizado no processo SL/RN. Este carvão foi amostrado no lavador da Aços Finos Piratini S.A., sendo proveniente da jazida Butiã-Recreio (RS). As amostras recebidas foram britadas e classificadas granulometricamente para a obtenção da fração desejada. Após quarteado, o material foi amostrado na estocagem e enviado para análise química imediata (tabela 1).

Para redução foram empregadas pelotas de minério de ferro hematítico, de origem comercial, provenientes de dois fornecedores distintos (sendo A e C distintas entre si, mas provenientes de uma mesma companhia). As amostras foram classificadas granulometricamente e analisadas quanto à sua composição (tabela 2).

TABELA Nº 1

| ANÁLISE IMEDIATA - Carvão Butiã - Recreio | | | | |
|---|--------------------------|-----------------|---------------|-----------|
| AMOSTRA Nº | C _{fixo} (bs) % | M.Volátil (bs)% | Cinzas (bs) % | Umidade % |
| I | 40,9 | 31,8 | 27,3 | 6,5 |
| II | 40,1 | 32,5 | 27,4 | 6,3 |
| III | 40,1 | 32,1 | 27,8 | 6,1 |
| IV | 39,7 | 32,6 | 27,7 | 6,1 |
| MÉDIA | 40,2 | 32,2 | 27,6 | 6,2 |

TABELA Nº 2

| COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PELOTAS EMPREGADAS NA REDUÇÃO | | | | | | | | |
|--|---------------------|--------------------|----------------------------------|-------|-------|-------------|-------|---------|
| TIPO | Fe _{tot} % | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | basicidade* | | Ganga % |
| | | | | | | bin. | quat. | |
| A | 67,6 | 2,08 | 0,76 | 0,84 | 0,10 | 0,40 | 0,33 | 3,8 |
| B | 67,7 | 1,45 | 0,85 | 1,20 | 0,08 | 0,83 | 0,56 | 3,6 |
| C | 65,4 | 3,15 | 0,47 | 3,08 | 0,10 | 0,98 | 0,88 | 6,8 |

* BASICIDADE-Binária $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$; Quaternária $\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$

3.2 - EQUIPAMENTO

O equipamento empregado para os ensaios de redução consiste basicamente de um forno vertical de aquecimento e um reator estático, semelhante ao usado por A. Chatterjee e P.K. Chakravarty²⁾. Equipamentos e acessórios estão representados esquematicamente na figura nº1.

O forno (1) utilizado tem aquecimento elétrico e pode trabalhar com até três reatores, simultaneamente. O resistor empregado em sua construção foi fio Kanthal DSD espiralado, colocado nas canaletas de uma peça refratária cilíndrica, de forma a irradiar diretamente para o interior, onde estão os reatores. A potência desenvolvida é de 3,6 kW em ligação bifásica e a temperatura máxima de projeto é 1.100°C. Para o isolamento foram empregadas duas camadas concentricas de pós isolantes diatomita e amianto, respectivamente, e uma manta de lã de vidro, sobre estes, para vedamento da tampa.

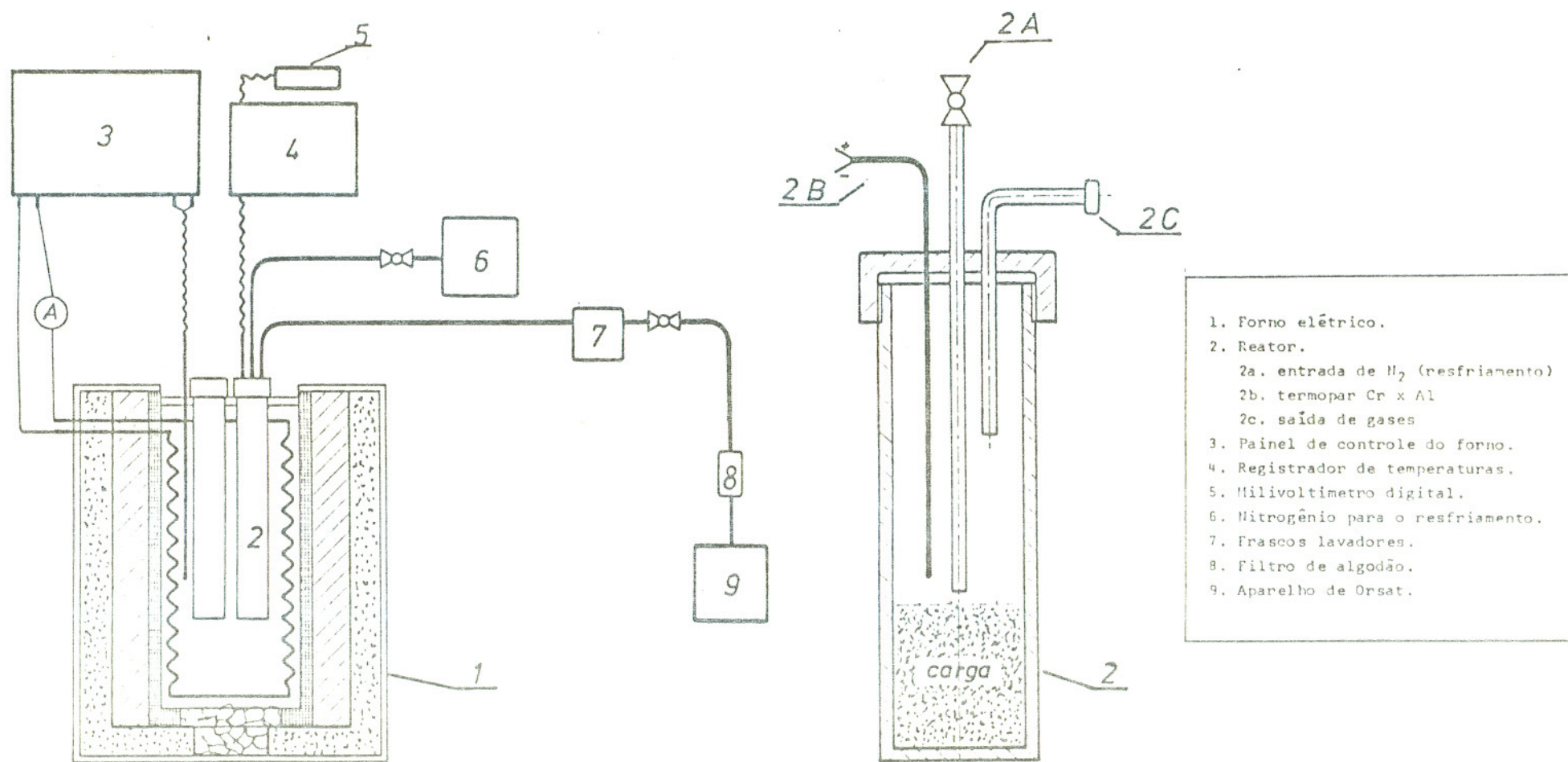
O comando do forno é feito por um termopar Cr x Al ligado a um programador-indicador Engro 900TC ou, opcionalmente, por um mini-controlador eletrônico Engro, da série 6.000 (tipo on-off), ambos no painel de controle (3). Programas de temperatura x tempo (perfil de aquecimento, por exemplo) são obtidos através de recorte de um perfil adequado no cames do programador. A temperatura do reator pode ser lida diretamente no mostrador do painel de controle ou registradas automaticamente contra tempo (4) em um Registrador de papel Engro 800TC de seis canais. O milivoltímetro digital (5) foi empregado nas aferições termométricas sistemáticas dos equipamentos.

O reator empregado nos ensaios está representado mais detalhadamente na figura. Constitui-se de um tubo metálico de 30cm de comprimento e 3,6cm de diâmetro interno, com tampa rosqueada também metálica. Na tampa estão:

- a canalização de N₂ para resfriamento, munida de válvula de fechamento (2a);

- a bainha do termopar Cr x Al juntamente com este e os plugs para o cabo de compensação (2b);

- a canalização de saída de gases, facilmente ajustável às



- 1. Forno elétrico.
- 2. Reator.
 - 2a. entrada de N_2 (resfriamento)
 - 2b. termopar Cr x Al
 - 2c. saída de gases
- 3. Painel de controle do forno.
- 4. Registrador de temperaturas.
- 5. Milivoltímetro digital.
- 6. Nitrogênio para o resfriamento.
- 7. Frascos lavadores.
- 8. Filtro de algodão.
- 9. Aparelho de Orsat.

Fig. 1 - Desenho esquemático do equipamento.

mangueiras, por meio de junção rosqueada para gases (2c).

Os frascos lavadores (7). Colocados entre o reator e a saída para chaminé permitem:

- reter os gases antes de serem analisados ou expulsos pela chaminé;

- vedar o sistema ao ingresso de ar atmosférico durante o resfriamento.

3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 - Pré-Testes - Parâmetros Experimentais

Uma série de experimentos preliminares foram realizados, com o intuito de aprimorar e dominar operacionalmente o equipamento a ser utilizado, bem como tomar contato com as características das matérias-primas disponíveis; definindo-se então os parâmetros experimentais e o procedimento a ser empregado na realização dos ensaios.

Primeiramente, testou-se um reator com diâmetro interno de 10cm e tampa flangeada. Após uma série de ensaios constatou-se a impossibilidade da homogeneização térmica da carga para os tempos de experiência e velocidades de aquecimento desejados; o que mascarava os efeitos da temperatura e resultava em estratificação do grau de redução no interior do reator. O reator teve então alteradas suas dimensões até aquelas apresentadas em 3.2. A tampa flangeada, por sua vez, foi substituída pelo tipo rosqueável, resultando maior facilidade operacional e diminuição dos problemas de vazamento.

Definida a seção do reator, mapeou-se termicamente o forno para estabelecer seu comprimento com vistas à colocação da carga na zona de maior homogeneidade térmica.

Para a determinação da altura de carga "h" no interior do reator, uma série de perfis foram traçados para "h" variáveis. Resultou a escolha de uma altura de carga "h" = 10cm para todos os experimentos, variando a temperatura da carga, nestas condições, de um valor inferior a $\pm 2,5\%$ - não sendo constatada estratificação de graus de redução para cargas homogeneamente distribuídas nesta altura. A figura nº 2 exemplifica os perfis obtidos para os 10cm de carga em três diferentes temperaturas.

Uma vez que a capacidade de carga de cada reator é pequena, a granulometria dos materiais foi rigorosamente mantida em uma faixa estreita com vistas à reprodutibilidade. Para a determinação destas granulometrias fizeram-se testes de redução nas temperaturas mais altas e mais baixas, escolhendo-se as faixas:

2,0 - 3,36mm para o carvão e

10,0 - 12,70mm para a pelota, como sendo as que melhor se adap

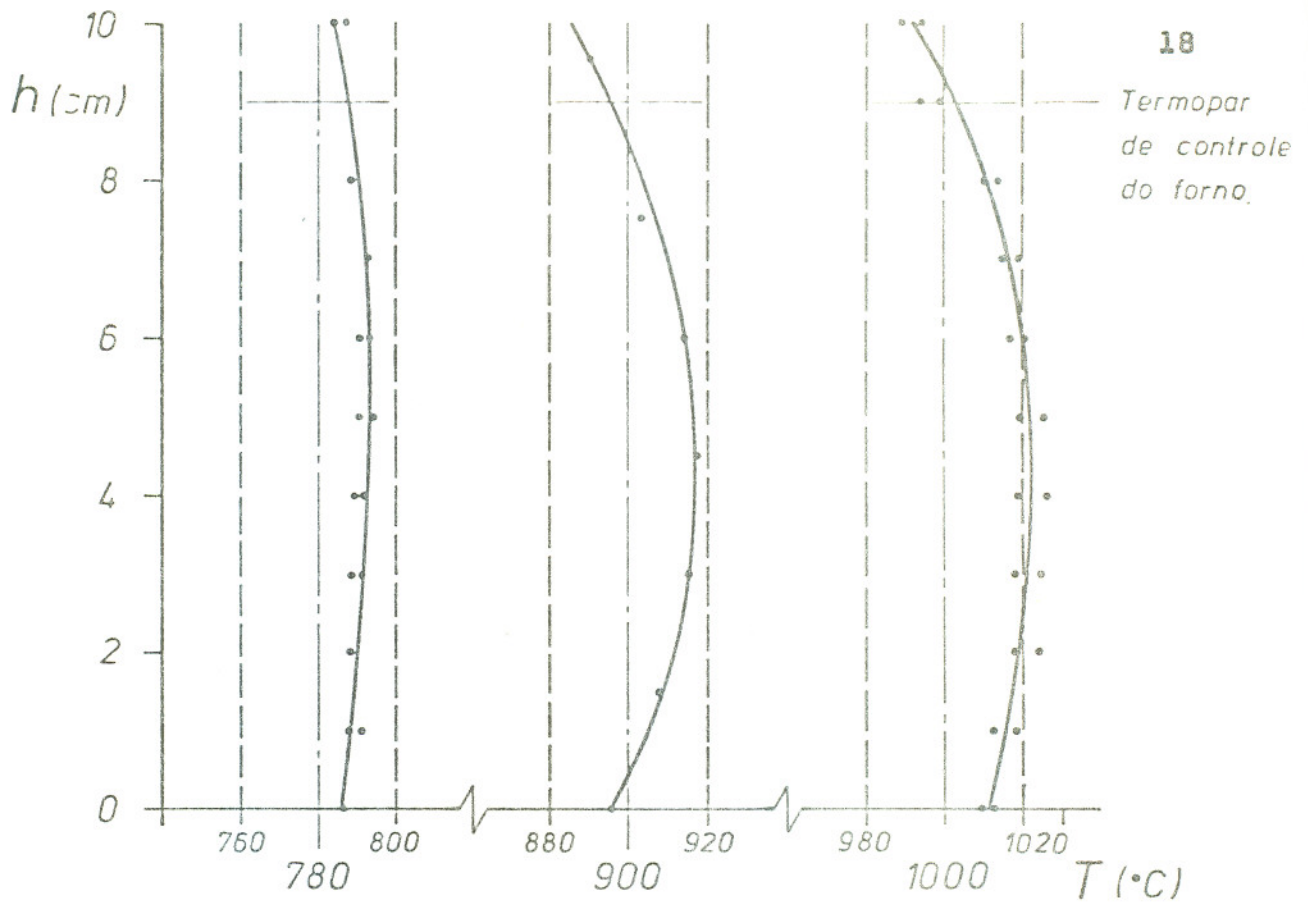


Fig. 2 - Perfis térmicos para a carga do reator.

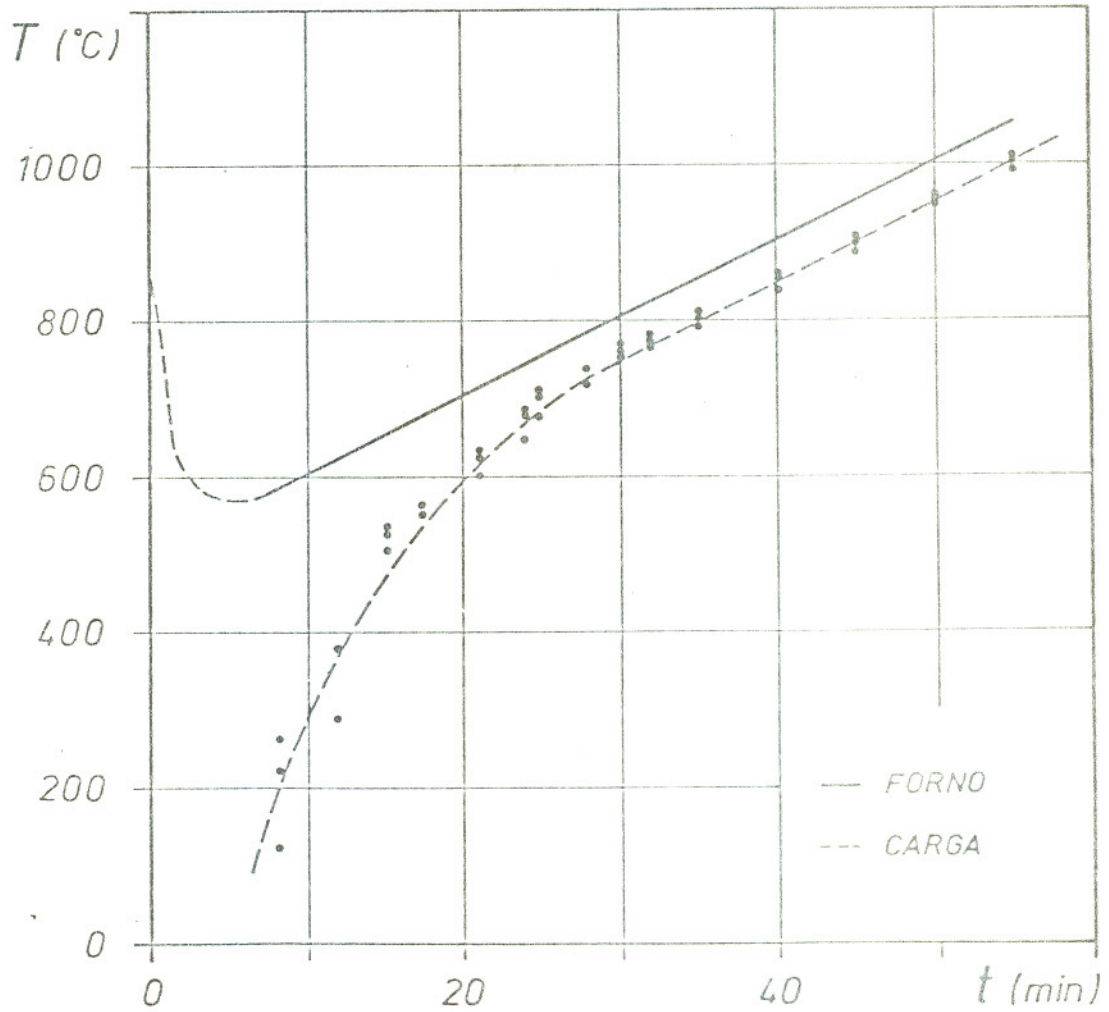


Fig. 3 - Perfil de aquecimento do forno e carga.

taram às necessidades experimentais (as medidas em mm correspondem às aberturas das peneiras).

Fixadas a altura de carga "h" e a granulometria, realizaram-se ensaios para determinação dos pesos de pelotas e carvão que satisfazem a relação $C_{\text{fixo}}/\text{Fe}$ nos 10cm de carga. A relação $C_{\text{fixo}}/\text{Fe}$ escolhida foi 0,43* e os pesos de pelota e carvão que constituem uma carga com estas condições são: 65g para as pelotas e 50g ou 48,4g para o carvão, caso o ensaio de redução seja com as pelotas A e B ou C, respectivamente.

Pré-testes foram realizados também para determinar o processo de carga do forno e aquecimento dos reatores. Considerando que os ensaios de redução seriam realizados para diferentes temperaturas de manutenção (patamares isotérmicos) e que a redução já se inicia no sistema durante o aquecimento, tornou-se necessário programar o forno para um aquecimento rápido, com um perfil de temperaturas sempre igual para todas as experiências, independentemente da temperatura de manutenção considerada, ou condições de encharcamento do forno. Desta forma, pode-se comparar e analisar a influência da temperatura, obtendo-se o máximo de informações possíveis da condição isotérmica. O forno foi programado para um aquecimento linear de 10°C/min a partir de 500°C, sendo carregado a quente, de maneira semelhante à empregada por Chatterjee e Chakravarty em seus experimentos de redução²⁾. A temperatura de carregamento e o procedimento foram determinados experimentalmente acompanhando-se o perfil térmico de aquecimento da carga dos reatores. Adotou-se o seguinte:

O forno é carregado a 850°C com os três reatores simultaneamente e o programa de temperatura ajustado para 500°C é ligado. A temperatura do forno cai então para 570°C ± 10°C e se mantém até que o programa comande seu aquecimento linear até a temperatura de manutenção desejada. No reator a temperatura eleva-se rapidamente durante os primeiros minutos e passa a acompanhar o aquecimento linear do forno, a partir de 650°C, com uma defasagem de 50°C. Isto pode ser visto na figura nº 3. A reprodutibilidade deste perfil de aquecimento resultou excelente, apresentando pequenos desvios apenas para temperaturas inferiores a 300°C. Uma série de medidas de temperaturas na seção transversal do reator foram tomadas para verificação da homogeneidade térmica na carga. Utilizaram-se nestes ensaios pre

* Obs.: Relação 0,43 é um valor comumente usado em Forno Rotativo de Redução Direta.

liminares três termopares Cr x Al de resposta rápida e um milivoltímetro digital, que marcavam as temperaturas no centro da seção e nas extremidades mais próxima das resistências e mais afastada (voltada para o interior, entre os três reatores). Como era de se esperar, devido ao pequeno diâmetro, as diferenças só são significativas para os instantes iniciais, a baixas temperaturas - a partir de 600°C as diferenças são menores que 5% e a partir de 700°C inferiores a 3%. Isto pode ser visto na figura nº 3 onde estão plotados os valores para as três posições durante o aquecimento.

3.3.2 - Sistemática Experimental - Operação do Sistema

A sistemática empregada nos ensaios ficou estabelecida, uma vez definidos os parâmetros experimentais e determinadas as condições de operação do sistema, através dos pré-testes.

De acordo com as características de operação do sistema, pode-se dividir os experimentos em três grupos:

3.3.2.1 - *Redução Com Perfil Rápido de Aquecimento e Patamares Isotérmicos Para Diferentes Temperaturas.*

Este grupo abrange a quase totalidade dos experimentos e resultados apresentados neste trabalho, postulando-se portanto aqui, o procedimento experimental básico.

O acompanhamento da redução ao longo do tempo, para as diversas temperaturas de manutenção, foi realizado através de ensaios de interrupção, isto é, a redução é interrompida (o reator é retirado do forno e resfriado) e analisada para o tempo correspondente à duração do ensaio. Para um tempo subsequente torna-se necessário, portanto, uma nova experiência (com outra carga) sob as mesmas condições, diferindo da anterior apenas por um adicional de tempo Δt antes da interrupção.

Para a comparação dos efeitos da temperatura no sistema, os tempos de redução foram tomados a partir do instante em que se atingia a temperatura de manutenção, que passou a ser o instante $t=0$. Portanto, os tempos contados nos experimentos correspondem à situação

isotérmica, ficando os ensaios constituídos por duas etapas distintas, que são: uma etapa de aquecimento, com perfil descrito em 3.3.1 e uma etapa isotérmica onde os tempos de reação são contados.

Considerando que durante o aquecimento dos reatores, já se tem condições redutoras, devido à saída dos voláteis provenientes da pirólise do carvão e da geração de CO pela reação de Boudouard, ao instante $t=0$ esta associado um percentual definido de redução. Este percentual de redução assume valores diferentes para cada temperatura de ensaio em função dos tempos de aquecimento.

Assim, para todos os ensaios, o instante $t=0$ representa a primeira interrupção, necessária à avaliação da redução existente no início do estágio isotérmico.

A sistemática experimental para estes ensaios pode ser descrita como:

- a) Pesagem dos constituintes - pelotas e carvão.
- b) Carregamento dos três reatores - a carga é homogeneamente disposta nos reatores por meio de um método criterioso de carregamento, utilizado em todos os ensaios.
- c) Carregamento do forno: o forno é carregado a 850°C e o programa ligado para 500°C , conforme 3.3.1.
- d) Contagem do tempo: ao atingir-se a temperatura de ensaio isotérmico o programa é parado e inicia-se a contagem do tempo experimental.
- e) Interrupção do ensaio: retirando-se um ou mais reatores - conforme o desejado.
- f) Resfriamento: após a saída do forno, rapidamente é aberta a canalização de N_2 para o resfriamento, trabalhando-se com uma vazão de 2 Nl/min por reator. Com isto consegue-se um resfriamento rápido, evitando-se a precipitação eutetóide da Wustita e prevenindo-se em grande parte sua precipitação pré-eutetóide, mais difícil de ser contida.
- g) Abertura do reator: Depois de cinco minutos de resfriamento ao ar, o reator é mergulhado na água para apressar a fase final de resfriamento. Quando a carga está a uma temperatura inferior a 80°C o reator é desligado das canalizações e aberto, sendo a carga retirada e separada magneticamente.
- h) Pesagem dos constituintes - pesam-se as frações magnética-

e não magnética.

i) Análise da carga: Separam-se algumas pelotas para observação microscópica - o procedimento experimental para preparo e observação destas amostras está descrito no Apêndice 2. O restante da fração magnética é moído em moinho de bolas e enviado à análise química e, em alguns casos difratometria de Raio X. A fração não magnética, constituída pelo carvão é enviado para análise imediata, para os ensaios de baixas temperaturas e/ou pequenos tempos de redução (tendo em vista a existência de mat. volátil).

A reprodutibilidade dos resultados dos ensaios de redução, assim realizados, mostrou-se muito boa. Mesmo assim, para as temperaturas de 800°C, 900°C, 1.000°C e 1.050°C com pelota tipo A, cada ensaio de interrupção foi repetido pelo menos uma vez, pois estes forneceram as curvas básicas do estudo da influência da temperatura. Os ensaios com as pelotas B e C, que se destinam à comparação entre os três tipos de pelotas: A, B e C, também foram realizados pelo menos duas vezes cada um. Além disto, procedeu-se muitas vezes, carregar o forno com três tipos diferentes de pelotas simultaneamente, em uma mesma experiência, o que permitiu um severo controle das condições experimentais para uma comparação efetiva.

3.3.2.2 - Redução Com o Perfil Lento de Aquecimento

Neste caso, os experimentos não tiveram uma componente isotérmica. Os ensaios de interrupção foram realizados ao longo da marcha de aquecimento, para que se pudesse acompanhar passo a passo as modificações associadas à redução. O perfil utilizado para o aquecimento pode ser visto na figura nº 21. Este perfil foi construído com base nas temperaturas constantes do trabalho de H. Ragel³⁾ medidas ao longo do forno rotativo SL/RN da Aços Finos Piratini S.A.. Na construção do perfil experimental calcularam-se os tempos correspondentes às temperaturas de maneira aproximada - admitindo-se como constante a velocidade de passagem da carga ao longo do forno.

O carregamento dos reatores no forno foi feito a 100°C, sendo então ligado o programa. Devido ao tempo de aquecimento ser longo os reatores acompanharam o aquecimento do forno apresentando desvio apenas para temperaturas muito baixas.

Quanto à interrupção e resfriamento, bem como manuseio e análise da carga, os procedimentos são os mesmos de 3.3.2.1.

3.3.2.3 - Coleta e Análise dos Gases da Redução

Para as análises dos produtos gasosos, durante a redução, empregou-se minério A e as temperaturas de patamar 800, 900 e 1000°C. Procedeu-se para a redução, como descrito em 3.2.3.1 para estas três temperaturas. A análise dos gases foi realizada por absorção em um aparelho de Orsat acoplado ao sistema como mostra a Figura nº 1. Para a coleta na bureta, desviou-se o caminho dos gases após os frascos lavadores, da chaminé para o aparelho de Orsat. Uma vez desviados, todo o controle de caminho dos gases, seja entrada para coleta ou expulsão do aparelho, ou ainda passagem direta para o queimador (durante a medida), era feito pela torneira de três vias existente na entrada do aparelho.

Imediatamente antes desta torneira de entrada colocou-se um filtro de algodão (Figura 1, 8) de modo que, antes de entrar na bureta de coleta e medida, os gases obrigatoriamente passam por este. A finalidade foi eliminar o alcatrão residual que porventura não houvesse sido retido nos frascos lavadores, proveniente do reator ou de resíduos depositados nas canalizações.

Após o término das coletas, os reatores são resfriados e sua carga pesada e analisada de acordo com o procedimento básico, para controle.

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS, ANÁLISE E DISCUSSÃO

4.1 - REDUÇÃO DA PELOTA TIPO "A" PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

4.1.1 - Resultados Experimentais

Uma série de ensaios de redução foram realizados com a pelota "A", em diferentes temperaturas de patamar isotérmico. Estes ensaios visaram determinar a influência da temperatura sobre o sistema pelota/carvão. O procedimento experimental empregado foi aquele descrito na seção 3.3.2.1. Os ensaios de interrupção constituíram, portanto a maneira empregada para o estudo da redução a diferentes temperaturas.

Através da análise da carga de cada experiência pode-se acompanhar a redução ao longo do tempo, para cada temperatura. Como já citado anteriormente, a carga é pesada antes e depois e enviada ao laboratório químico para análise; além disso, algumas pelotas são preparadas para observação microscópica. Com base nas pesagens e análises químicas pode-se calcular os graus de redução e metalização e conhecer o estágio da redução pela distribuição do ferro total entre a Hematita, Magnetita, Wustita e Ferro metálico.

O procedimento empregado na análise dos resultados experimentais e as fórmulas usadas nos cálculos, será descrito à seguir:

As pelotas reduzidas são analisadas quanto as quantidades de Ferro Total, Ferro Metálico e íons Fe^{++} e Fe^{+++} , via úmida. A difratometria de Raio X, por sua vez, mostra os diferentes óxidos e compostos existentes de forma semiquantitativa. A difratometria de Raio X tornou-se necessária nos ensaios de baixa temperatura e pequenos tempos de redução, para a determinação da existência ou não da fase Hematítica. Esta determinação é importante uma vez que da simples análise das quantidades de Fe^{++} e Fe^{+++} não é possível a inferência da existência ou não da Hematita, pois o Fe^{+++} aparece tanto neste óxido, como na Magnetita. No caso em que a Hematita está presente, para o cálculo da quantidade do Ferro Total associada a este óxido, usa-se a análise normativa, empregando-se de forma combinada os resultados semiquantitativos do Raio X com a análise via

úmida e comparando-se com os graus de redução obtidos das pesagens.

Caso a Hematita já tenha sido totalmente reduzida, (que é o caso geral para o presente trabalho, devido ao poder redutor dos voláteis) o processo de cálculo para determinar a distribuição de Ferro Total nas fases presentes, baseia-se exclusivamente no resultado da análise por via úmida:

- Não havendo Hematita, todo o Fe^{+++} determinado pertence à Magnetita - Fe_3O_4 . Os três íons Ferro da fórmula correspondem a dois íons Fe^{+++} e um íon Fe^{++} (vide Apêndice 1, seção 1.1.1).

O Fe^{+++} da análise química é expresso em porcentagem do peso da amostra, assim como Fe^{++} , Fe° e Fe_{tot} . Portanto a quantidade percentual de Ferro Total, em peso, presente na forma de Magnetita será:

$$Fe_{tot} \text{ na M} = \frac{Fe^{+++} \text{ (análise)} \times 150}{Fe_{tot}} \quad \{1\}$$

que é a fração do Ferro Total na Magnetita.

Da mesma forma para a Wustita - FeO , sendo o Ferro da fórmula o íon Fe^{++} . O restante do Fe^{++} não combinado com a Magnetita é o pertencente a Wustita.

Logo:

$$\% Fe_{tot} \text{ na W} = \frac{100}{Fe_{tot}} (Fe^{++} \text{ (análise)} - 1/2 Fe^{+++} \text{ (análise)}) \quad \{2\}$$

ou ainda, sabendo existir somente Magnetita, Wustita e Ferro Metálico:

$$\% Fe_{tot} \text{ na W} = 100 - (\% Fe_{tot} \text{ como } Fe^{\circ} + \% Fe_{tot} \text{ na M}) \quad \{3\}$$

A quantidade de Ferro Total que está na forma metálica Fe^0 , expressa em porcentagem de peso será dado por:

$$\frac{Fe^0 \text{ (Análise)} \times 100}{Fe_{tot}} \quad \{4\}$$

que é por definição o Grau de Metalização - GM (%)

O Grau de Redução, definido como a variação da concentração de oxigênio referida à concentração inicial pode ser expresso em porcentagem como:

$$R (\%) = \frac{\Delta [O]}{[O]_i} \times 100 = \frac{[O]_i - [O]_f}{[O]_i} \times 100 \quad \{5\}$$

Onde: $[O]_i$ é a concentração inicial

$[O]$ é a concentração final, ou do instante considerado.

Logo o R para um ensaio de interrupção corresponderá ao valor do quociente entre as quantidades de oxigênio retirado durante a redução e a quantidade existente inicialmente na forma de óxido.

Se inicialmente a pelota é hematítica:

Oxigênio combinado:

Inicialmente, na forma de Hematita: $Fe_2 O_3 \rightarrow 3/2$ moles O/mol Fe

Após a redução.

Como Magnetita: $Fe_3 O_4 \rightarrow 4/3$ moles O/mol Fe

Como Wustita, supondo a forma Estequiométrica FeO : 1 mol O/mol Fe

Para 100 moles de Ferro iniciais, o oxigênio combinado será 150 moles. O oxigênio retirado durante o ensaio será 150-O combinado

Logo:

$$R (\%) = \frac{150 - O \text{ combinado}}{150} \cdot 100 = \frac{150 - (\%Fe_{\text{tot}} W + 4/3 \%Fe_{\text{tot}} M + 3/2 \% Fe_{\text{tot}} H)}{1,5} \quad \{6\}$$

ou pelas pesagens, de maneira aproximada:

$$R (\%) = \frac{P_{\text{Ai}} - P_{\text{Af}}}{P_{\text{oi}}} \times 100 \quad \{7\}$$

onde P_{Ai} e P_{Af} são os pesos das pelotas inicial e final, respectivamente em base seca. P_{oi} é o peso inicial de oxigênio contido na amostra de peso P_{Ai} .

Se as pelotas são hematíticas temos:

1,5 moles O/mol Fe. Sabendo-se que atg Fe \equiv 55,85g e
atg O \equiv 16,00g, então

$$P_{\text{oi}} = \frac{P_{\text{Ai}} \times Fe_{\text{tot}}^* \times 1,5 \times 16}{55,85} = 0,43 P_{\text{Ai}} Fe_{\text{tot}}^* \quad \{8\}$$

Portanto o R (%) calculado pelos pesos será:

$$R (\%) = \frac{P_{\text{Ai}} - P_{\text{Af}}}{0,43 P_{\text{Ai}} Fe_{\text{tot}}^*} \times 100 \quad \{9\}$$

Obs.: Fe_{tot}^* no caso se refere ao valor de Fe_{tot} da pelota antes da redução.

O cálculo do R pelos pesos serviu como verificação para os resultados das análises químicas. Como citado na secção 3.3.2.1 as curvas básicas deste estudo, para as temperaturas 800, 900, 1.000 e 1.050°C, tiveram seus pontos repetidos pelo menos uma vez, apesar da boa reprodutibilidade. Uma vez verificada a boa concordância entre os ensaios repetidos, através da análise dos R calculados pelos pesos, a análise química via úmida e difração de Raio X era feita para uma amostra representativa das duas experiências (afim de reduzir o número de análises necessárias ao trabalho), sendo a média expressa diretamente pelo resultado da análise.

Apenas para 800°C usou-se um procedimento diferente referente às análises. Neste caso, as análises de Fe_{tot} , Fe° , Fe^{++} foram realizadas para todos os pontos embora concordantes os experimentos. Com isto pode-se visualizar melhor a dispersão dos valores, tendo-se uma idéia da imprecisão. É conveniente salientar que tanto a reprodutibilidade do ensaio quanto a precisão da análise química decresceu para graus de redução baixos, motivo pelo qual escolheu-se 800°C para este procedimento. Isto pode ser verificado na tabela nº 4 e figura nº 5.

Os resultados para as temperaturas secundárias de 750, 850 e 950°C não foram repetidos quando apresentaram boa adequação à forma das curvas, já bem estabelecidas pelas experiências nas temperaturas principais.

Os resultados experimentais estão compilados nas tabelas de números: 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9, no Apêndice 4. Nestas tabelas vê-se o resultado das análises químicas e os valores calculados a partir destas e das pesagens. Os gráficos das figuras 4 à 7 exemplificam estes resultados calculados plotados contra tempo, constituindo as curvas de redução de formas mais características, para as temperaturas de 700, 800, 900 e 1.000°C.

4.1.2 - Análise e Discussão

Com base nas tabelas e gráficos calculados das pesagens e análises químicas, apresentados em 4.1.1 e ainda da observação microscópica e macroscópica das seções polidas das pelotas, pode-se inferir sobre o comportamento da redução das pelotas e a influência da temperatura sobre este. A discussão destes resultados permite a for

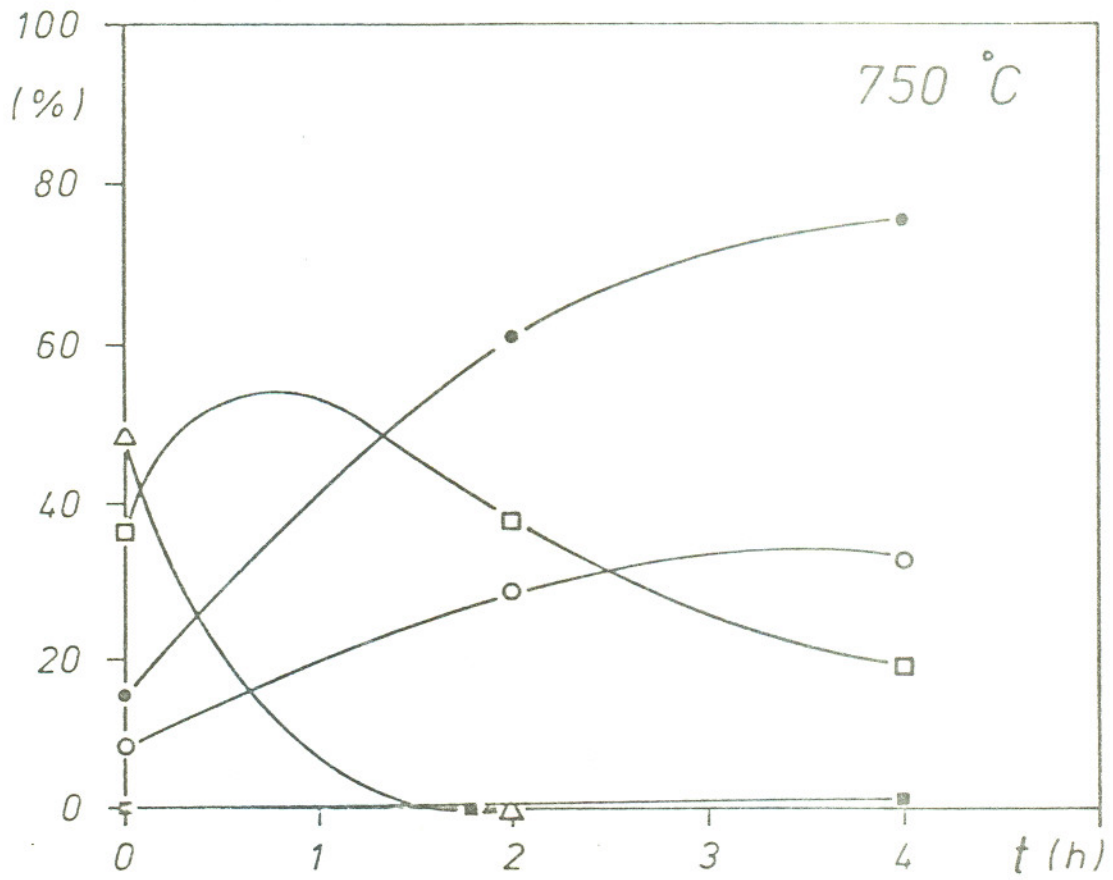


Fig. 4 - Curvas de redução: pel. "A". (750°C)

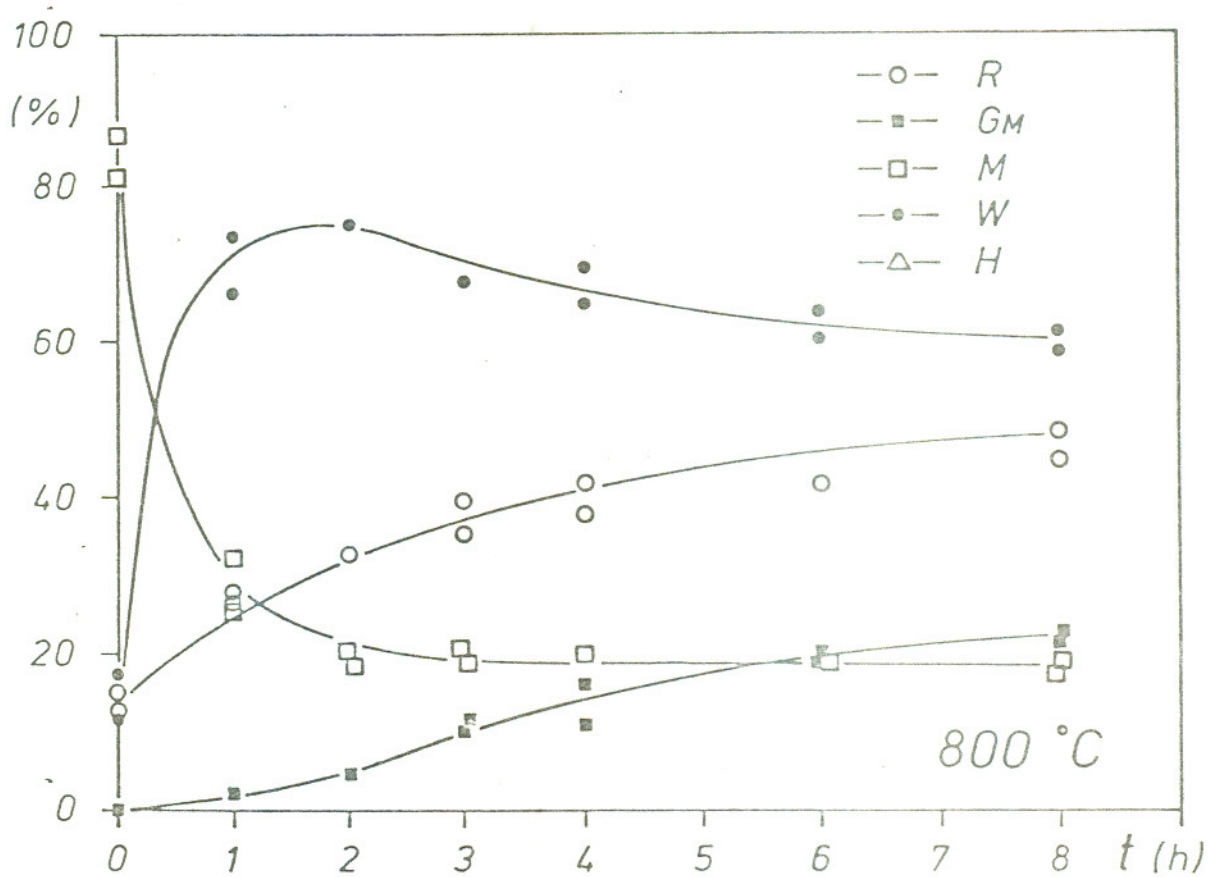


Fig. 5 - Curvas de redução: pel. "A". (800°C).

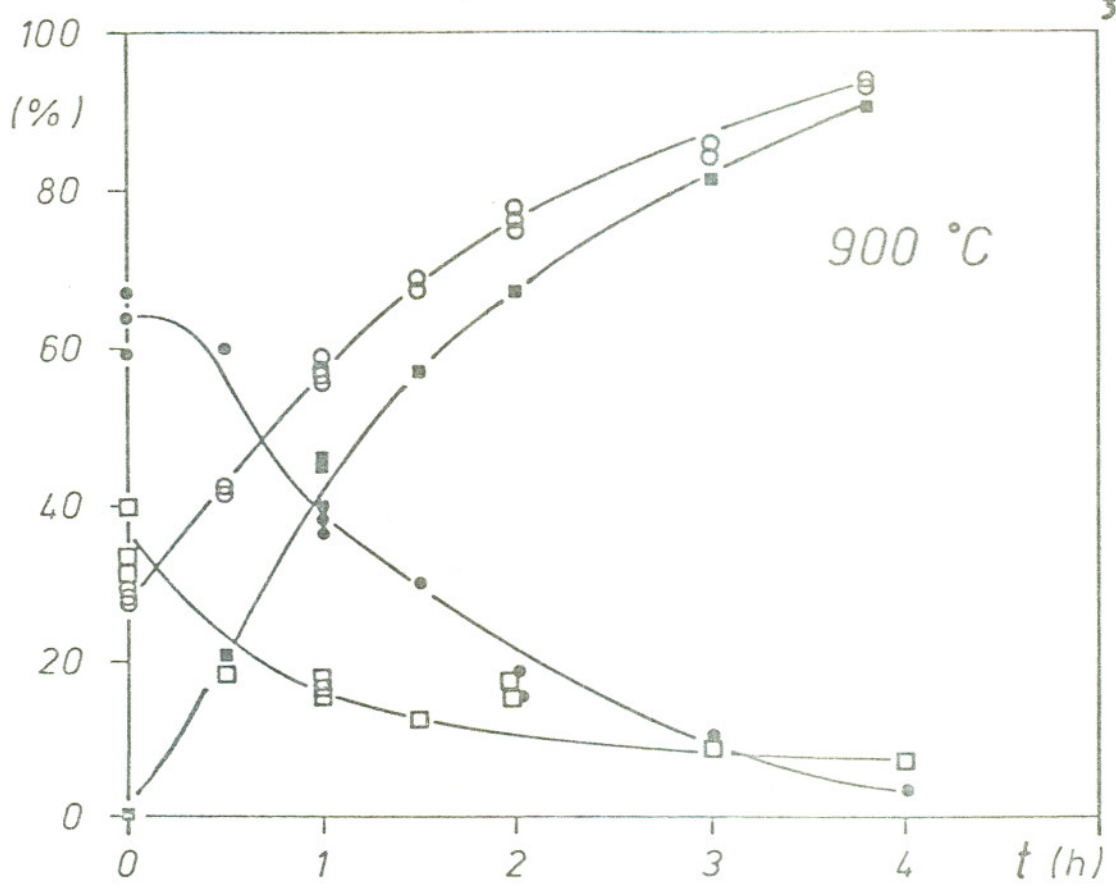


Fig. 6 - Curvas de redução: pel. "A". (900°C).

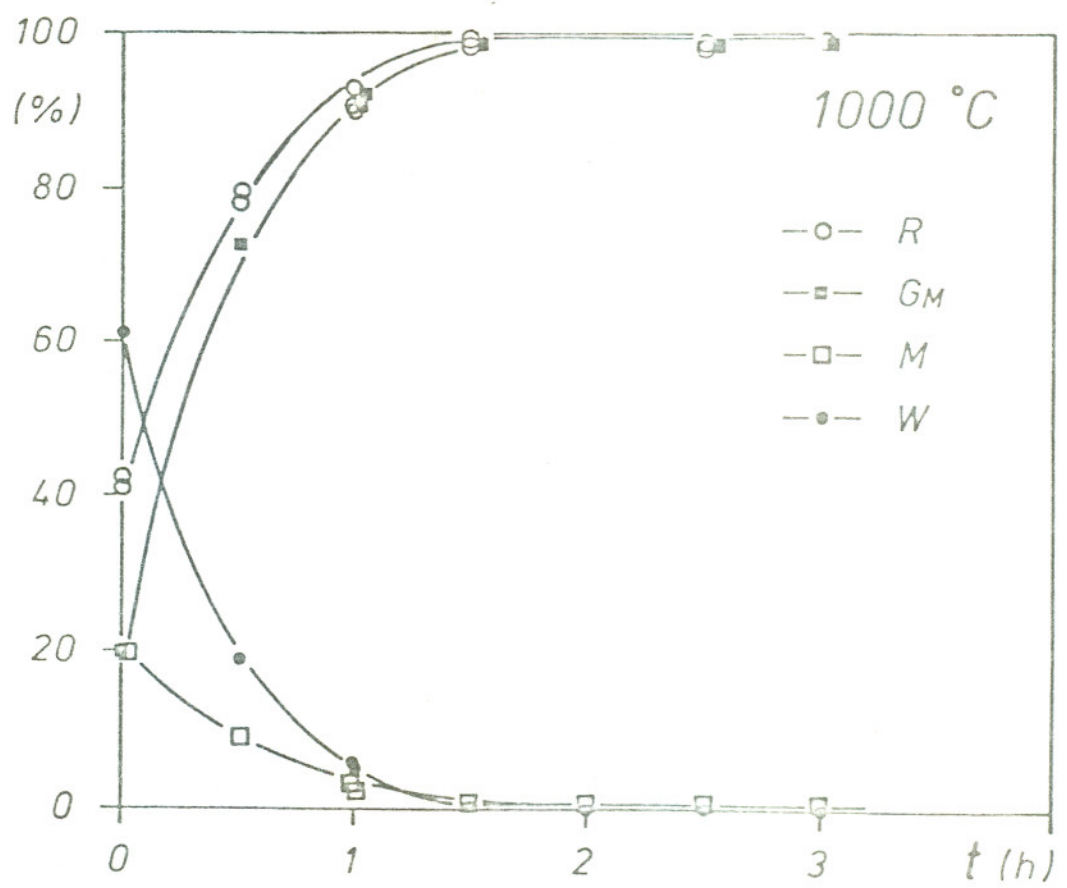


Fig. 7 - Curvas de redução: pel. "A". (1.000°C).

mulação de hipóteses sobre a cinética do sistema relacionando-a com a morfologia da redução e com o efeito da temperatura.

4.1.2.1 - *Curvas de R, GM e Distribuição de Fe_{tot} nos Óxidos para as Diferentes Temperaturas*

Para maior facilidade de comparação dos resultados obtidos para diferentes temperaturas apresentam-se as figuras n^os 8 à 11, para as quais R, GM e as porcentagens em peso de Fe_{tot} presentes na Wustita e Magnetita para diferentes temperaturas estão plotados num mesmo sistema de coordenadas. Uma vez que os tempos de ensaio são contados para a etapa isotérmica, o efeito da temperatura sobre a redução durante o aquecimento está expresso pelos diferentes valores no eixo das ordenadas, para $t = 0$ (conforme 3.3.2.1). Vê-se claramente que, apesar da rápida velocidade de aquecimento, o grau de redução no início do ensaio isotérmico para temperaturas elevadas é bastante alto. Daí evidencia-se a grande influência da temperatura sobre o sistema.

As figuras n^os 10 e 11 tem forma típica das curvas de concentração x tempo para as reações em que um componente se transforma - no outro ($a \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$), como é o caso em questão. Destas curvas, vê-se que a Magnetita tem grande velocidade de redução já a partir de temperaturas da ordem de 800°C valendo o mesmo para a Wustita a partir de 900°C. Esta última consideração está relacionada à formação de ferro metálico, como produto de redução da Wustita. A formação do ferro metálico é de grande importância para os processos industriais, estando diretamente relacionada com o rendimento do processo. O ferro esponja produzido nas unidades industriais para fabricação de aço em forno elétrico, deve ter os graus de metalização mais elevados possível levando-se em conta tanto o rendimento da unidade de redução quanto da aciaria. O GM nos processos de fornos rotativos a carvão situa-se em torno de 90% na saída. Com base neste valor, observando-se a figura n^o 9, vê-se imediatamente a importância da temperatura no rendimento da redução, expresso em termos da formação de ferro metálico, para os procesos que utilizam carvão como reductor.

Vê-se claramente um grande salto ("gap") entre as curvas de

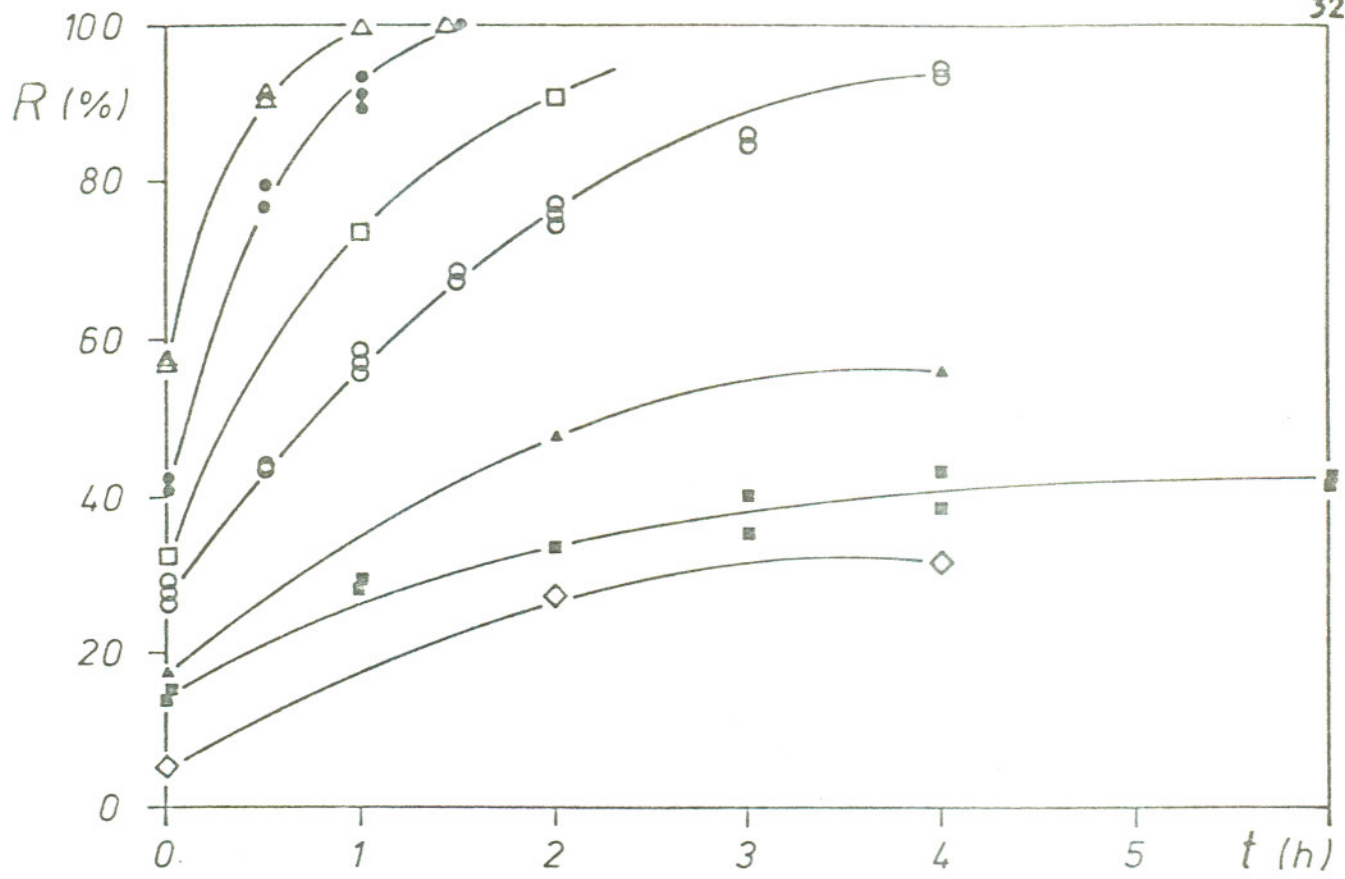


Fig. 8 - Graus de redução x t para diferentes T(°C). Pelota "A".

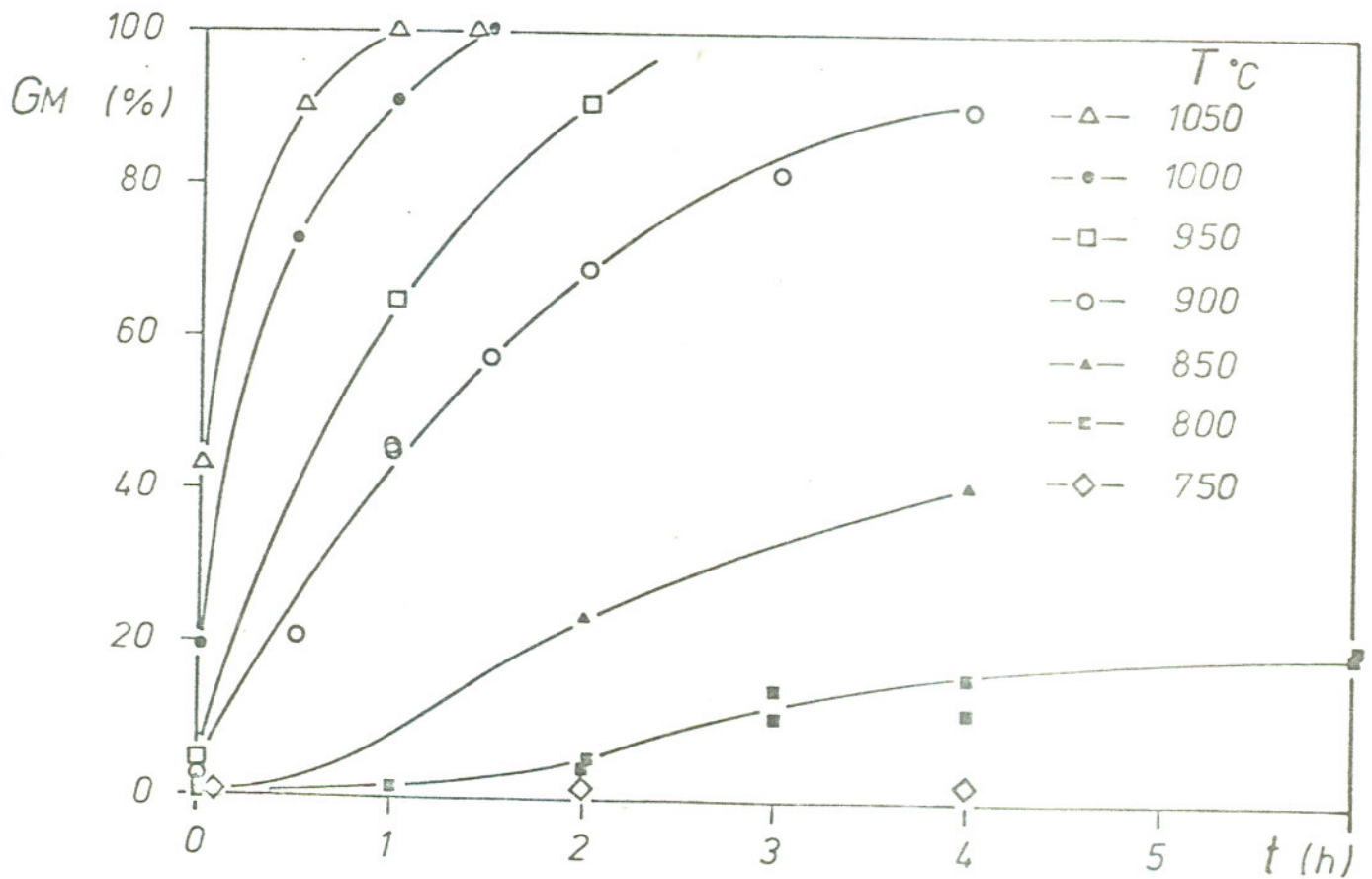


Fig. 9 - Graus de metalização x t para diferentes T (°C). Pelota "A".

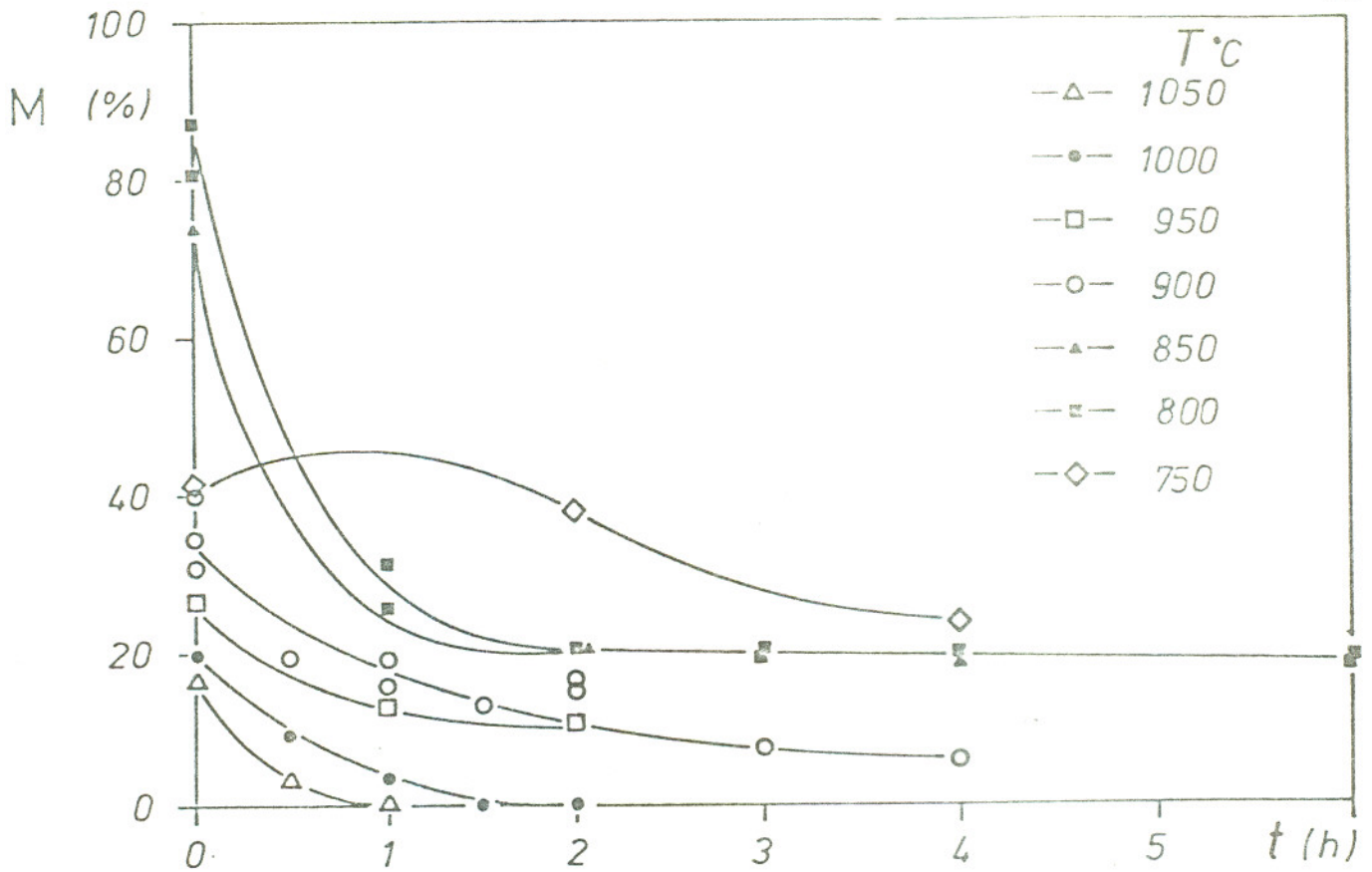


Fig. 10 - Quantidade de Fe_{tot} na forma de Magnetita x t, para diferentes temperaturas, pelota "A".

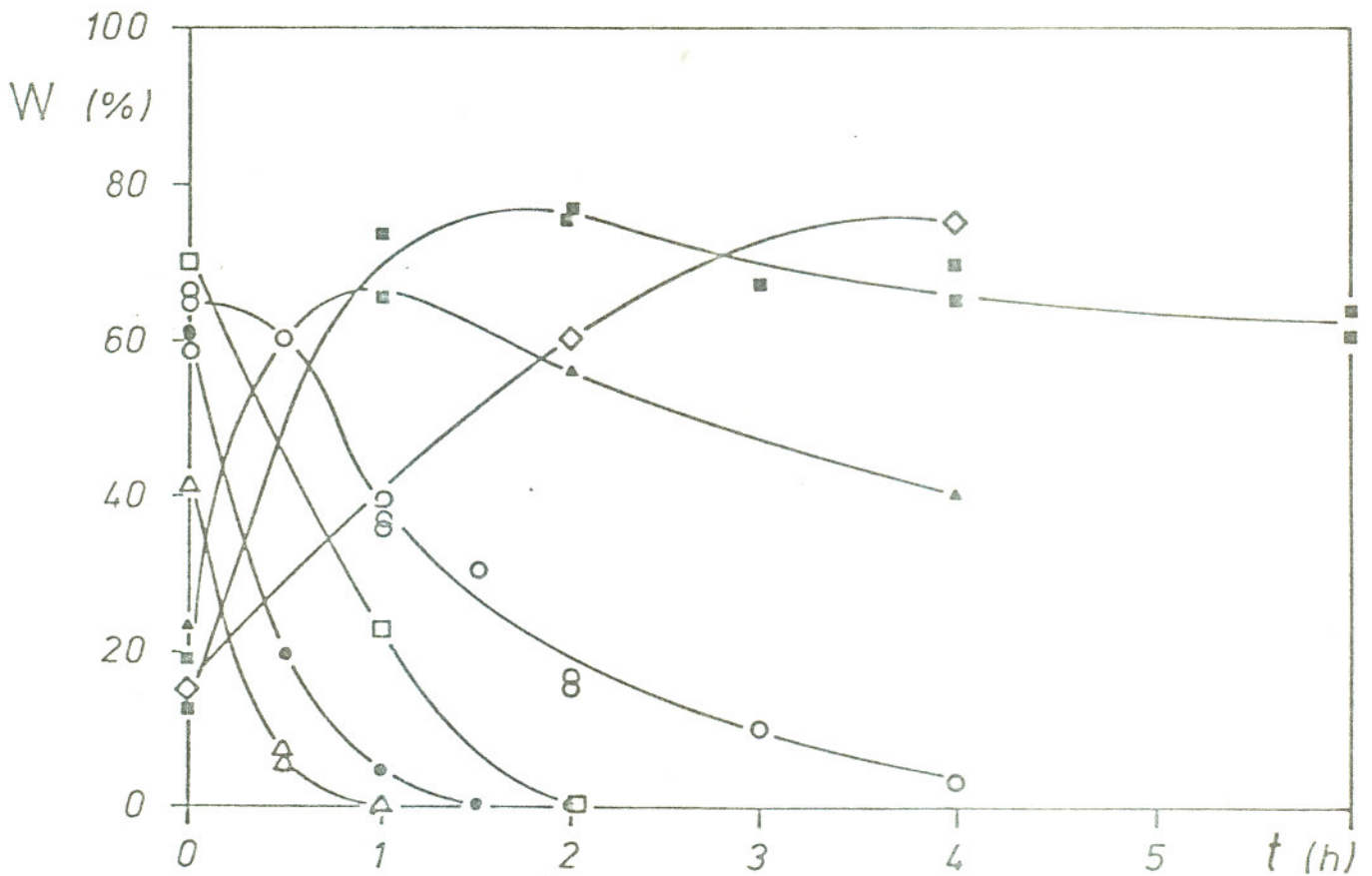


Fig. 11 - Quantidade de Fe_{tot} na forma de Wustita x t, para diferentes temperaturas, pelota "A".

GM para as temperaturas de 800 e 900°C. A existência deste salto está a mostrar que a influência da temperatura sobre o sistema é tanto maior quanto mais baixas forem as temperaturas consideradas. Em realidade, a partir de 710°C já há condições termodinâmicas para que se tenha formação de ferro na redução com carvão (Apêndice 1.1.4). No entanto, fica evidente dos resultados experimentais, que a cinética é crítica para valores entre 750 e 800°C, sendo que a 750°C praticamente não há formação de ferro metálico no sistema.

Deve-se levar em consideração que a velocidade de formação da fase metálica, através da redução da Wustita, está diretamente relacionada com a capacidade de geração de uma pressão parcial razoavelmente elevada de CO no sistema. A temperatura de 800°C é reconhecidamente crítica para a cinética da gaseificação do carvão de acordo com a reação de Boudouard. Essa evidência leva a crer que este "gap" é devido à gaseificação do carvão, apesar da granulometria pequena e reatividade elevada do carvão empregado nos ensaios. Esta hipótese é confirmada no presente trabalho, através de outras evidências como o são: a morfologia da redução., a comparação da redução de diferentes tipos de pelotas, as análises gasosas e os resultados dos modelos cinéticos (seção 4.1.3). Serbent e Kraimer⁴⁾ também verificaram a velocidade de gaseificação como limitante da redução para ensaios com linhito e moinha de coque em um forno rotativo escala piloto.

Da figura nº 4 apresentada em 4.1.1 para a temperatura de 750°C Constata-se de imediato o baixo valor de R e a inexistência da fase metálica (GM), apesar de tempos longos de redução isotérmica. Os valores encontrados para GM que aparecem na tabela nº 3 podem ser atribuídos a erro de análise química e/ou precipitação eutetóide e pré-eutetóide. Para $t = 0$ (fim do aquecimento), a difração de Raio X apresentou como resultado a existência de uma quantidade de ferro maior que para os tempos subsequentes e inexistência de Wustita (em concordância com a análise via úmida). A quantidade de ferro encontrada neste ensaio é atribuída à decomposição pré-eutetóide e eutetóide de Wustita ($4 \text{ FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$) devida provavelmente: à alguma falha no sistema de resfriamento e/ou quantidade pequena desta fase e/ou composição provavelmente próxima da eutetóide. Os valores entre parenteses na tabela são os valores modificados de acordo

com a estequiometria da reação eutetóide.

A redução ocorrida durante a fase de aquecimento para esta temperatura, é pequena (em torno de 8%) e deve ser atribuída à ação redutora dos voláteis gerados durante esta fase. A tabela nº 10 apresenta as análises imediatas dos carvões para algumas experiências de redução. Vê-se dos resultados apresentados para 750°C que somente uma parcela dos voláteis sai durante o tempo de aquecimento, correspondente a, aproximadamente, 70% do valor inicial existente em peso. São exatamente estes 70% os responsáveis pela redução inicial presente para $t = 0$. Verificou-se não haver praticamente gaseificação durante esta etapa de aquecimento. Uma outra parcela destes voláteis é eliminada durante o ensaio isotérmico, também agindo sobre a redução. Após duas horas de ensaio isotérmico a saída de voláteis deve ser bastante pequena e a velocidade de redução, que era razoável para os primeiros minutos, apresenta-se extremamente pequena. Deve-se levar em conta que a produção de CO por meio da gaseificação do Carvão deve ser muito pouca ou até mesmo residual após certo tempo, pois a reação de Boudouard apresenta uma cinética extremamente desfavorável para temperaturas desta ordem.

Além disto, o decréscimo da velocidade de redução está relacionado também com o aparecimento de óxidos de menor grau de oxidação. Observando-se as curvas de distribuição de fe_{tot} entre os óxidos (figura nº 4) nota-se que as maiores velocidades de redução correspondem a existência de Hematita no sistema. A Hematita, como se sabe, é muito redutível, exigindo pressões parciais extremamente baixas de CO para sua estabilidade. Do ponto de vista cinético, a força motriz para sua redução, que é a diferença entre a pressão parcial de CO no sistema e a de equilíbrio é bastante grande. Isto pode ser inferido da curva de formação de Wustita, que apresenta uma velocidade de formação apreciável durante as primeiras horas, evidenciando a existência no sistema de pressões parciais de CO e/ou H_2 consideráveis, provindas da saída de voláteis e gaseificação (em pequeno porte) - vide apêndice 1. Uma vez que a diferença entre p_{CO} sistema e p_{CO} equilíbrio é grande para a redução da Hematita, é razoável supor que a reação na interface Hematita/Magnetita não seja a etapa limitante da etapa de redução, mas provavelmente a difusão nos poros da pelota. (isto ficou evidenciado nas observações microscópicas, discutidas mais adiante).

A figura nº 5 mostra que a 800°C R também é pequeno para lon

gos tempos de ensaio isotérmico, como a 750°C. No entanto, obviamente, a velocidade de redução não decresce tanto quanto no caso anterior e os graus de redução alcançados são um maiores. A grande diferença para a temperatura de 750°C é a curva de GM - vê-se que a formação de ferro metálico, praticamente inexistente a 750°C, apresenta-se significativa a 800°C, apesar de sua velocidade ser ainda pequena. É possível estabelecer-se uma comparação com a termodinâmica e dizer-se que o "equivalente cinético da temperatura de 710°C é uma temperatura entre 750°C e 800°C", para os tempos finitos de experimentação e o sistema em questão, naturalmente.

Na ordenada do gráfico pode-se ver a redução associada à etapa de aquecimento. O grau de redução inicial, para $t = 0$ é da ordem de 14% (tabela nº 4) e é um bom indicador da capacidade redutora dos voláteis no sistema. Isto porque, pela velocidade de aquecimento empregada, o reator ao atingir esta temperatura esteve apenas 10 minutos em temperatura superior a 700°C; somando-se ao pequeno tempo para a gaseificação uma condição cinética extremamente desfavorável, principalmente para as temperaturas menores que 750°C, como já foi discutido. Da análise imediata do carvão para $t = 0$ (tabela nº 10) verifica-se que a gaseificação do carvão durante o aquecimento é desprezável e aproximadamente 90% dos voláteis do carvão já foram liberados - tomando-se para base de cálculo o teor de cinza(b.s) que é um índice bastante seguro.

Como pode ser visto das curvas de ocorrência dos óxidos, estes 14% iniciais correspondem a total redução da Hematita (vide figura nº 5), havendo predominância de Magnetita que já vem se reduzindo à Wustita com velocidade elevada. O ferro metálico entretanto ainda é residual. Este poder redutor dos voláteis está diretamente ligado as pressões parciais de CO e, principalmente, H_2 liberados da pirólise do carvão durante o aquecimento para estas temperaturas, como pode ser inferido dos resultados obtidos por H. Leister⁵⁾ para a pirólise do carvão de Charqueadas e dos resultados publicados por F. Rose⁶⁾.

Nota-se ainda das curvas, que durante a primeira hora de ensaio isotérmico a grande velocidade de redução da Magnetita em Wustita gera uma considerável quantidade desta sem que, no entanto, haja redução a ferro. A redução da Wustita aparece com atraso, começan

do efetivamente a partir de duas horas de ensaio isotérmico, como pode ser visto da curva para o grau de Metalização. Este resultado induz a possibilidade da gaseificação ser mais lenta que a redução, o que será reassumido e discutido no decorrer deste trabalho através de outros resultados.

Este atraso está relacionado, portanto, com as velocidades de cada uma das duas etapas do processo - velocidade de redução e velocidade de gaseificação, conforme será discutido em mais detalhes nas seções 4.1.3 e 5.2. Sendo a gaseificação a etapa mais lenta, o potencial redutor (pressão parcial de CO) será baixo pelo rápido consumo de CO pela redução. A pressão parcial de CO no sistema terá, assim, um valor tal que permita a redução da Magnetita em Wustita mas não cria condições para sua passagem à ferro.

Decorrido um certo tempo, a grande quantidade de Magnetita - transformada em Wustita traz como consequência uma gradual diminuição da velocidade de consumo de CO pela redução e a pressão parcial de CO começa a subir. À medida que a relação de velocidades entre as duas etapas se altera, pela maior diminuição da transformação - Magnetita → Wustita, a pressão parcial de CO sobre no sistema e atinge valores que dão condições cinéticas e termodinâmicas para que se processe a redução da Wustita, aparecendo a fase metálica quando já se tem 75% do Fe_{tot} na forma deste óxido.

Assim, apesar de tempos longos de reação, os graus de redução e principalmente os graus de metalização mantiveram-se em um nível muito baixo, se julgados do ponto de vista das necessidades industriais.

Para a temperatura de 900°C, figura nº 6, a redução associada à etapa de aquecimento está em torno de 28%. É interessante notar a influência da temperatura sobre o sistema, pois em apenas 10 minutos de aquecimento para temperaturas variando de 800 à 900°C, dobrou o Grau de Redução. Como já foi citado, da visualização conjunta das curvas de GM verificou-se um salto entre 900 e 800°C. A formação de ferro através da redução da Wustita tornou-se apreciável, ao contrário do que se tem a 800°C. com quatro horas de ensaios isotérmicos já se consegue um Ferro Esponja com GM da ordem de 92%, satisfatório do ponto de vista de sua utilização em aciaria.

As temperaturas mais elevadas apresentam uma velocidade cada vez maior de redução. O acréscimo em velocidade de redução por efeito da temperatura é de tal ordem, que para 1.000°C , por exemplo, um grau de metalização da ordem de 90% é obtido para um tempo de redução quatro vezes menor que o correspondente a 900°C , aproximadamente. Para 1.050°C , por exemplo, o GM para $t = 0$ é o dobro do existente para 1.000°C .

4.1.2.2 - Seções Polidas - Morfologia da Redução

Como já foi visto na seção anterior, para o instante em que a temperatura de 750°C é atingida, tem-se presentes Hematita, Magnetita e alguma Wustita; levando a crer que na redução da Hematita a etapa limitante seria a difusão nos poros.

NOTA: Tenha-se presente que as pressões parciais dos gases redutores no sistema são suficientes para que já haja formação de Wustita; logo, a força motriz expressa pela diferença entre estas pressões parciais e as de equilíbrio (baixíssimas para a Hematita) é muito grande.

As seções polidas para $t = 0$ a 750°C mostram claramente a existência de uma interface bem nítida de reação Hematita→Magnetita, evidenciando o topoquimismo desta reação - microfotografia nº 1.

A existência do núcleo bem nítido de Hematita, circundando por um anel periférico de Magnetita mostra a veracidade da hipótese sobre o mecanismo cinético desta transformação. A interfase entre os dois pode ser vista microscopicamente como uma linha razoavelmente bem definida que aparece na microfotografia nº 2. Nesta pode-se ver que a Magnetita formada constitui uma matriz muito semelhante à original composta de grãos hematíticos. (As fotos de nºs 29 e 30 apresentam a matriz Hematítica para a pelota antes da redução). À frente desta linha de reação, ou seja mais para o núcleo, observou-se a formação de Magnetita em bordo de macroporos no seio da matriz hematítica. Isto evidencia a elevada porosidade da pelota e a ligação - da intrincada rede de poros com o exterior. A fotografia de nº 3 - mostra uma fissura que penetrou no núcleo hematítico. Nas bordas da fissura vê-se a formação de grãos magnetíticos pelo aporte mais fácil de gás e esta região. Conforme se observa destas duas fotografias

as, a Magnetita formada parece nuclear-se em mais de uma parte de grão, crescendo a partir destas regiões em direção ao centro. Estas regiões são as regiões de maior acesso de gás constituindo as bordas dos grãos junto aos poros. Uma melhor visualização deste efeito topoquímico a nível de grão pode ser obtida pela observação da fotografia n° 4. Nesta, podemos notar um grão magnetítico apresentando hematita residual aprisionada em seu interior. Esta fotografia mostra a formação de microporos na fase magnetítica, que são praticamente inexistentes nos grãos hematíticos, como pode ser visto do próprio núcleo claro. Algumas porosidades alinhadas e microfissuras - são nitidamente visíveis, sendo seu aumento responsável pela divisão do grão em diversos pedaços e até mesmo um afrouxamento de toda a matriz magnetítica.

A formação de uma Magnetita com estas características - homogênea e com bastante microporos, é característica para baixas temperaturas. B. Edwards, H. Stone e B. Daniell⁷⁾, A. Bradschaw e A. Mathyas⁸⁾ também encontraram em ensaios de redução com gás, para baixas temperaturas, uma magnetita com as características descritas. Verificaram, por outro lado, que para temperaturas elevadas a Magnetita formada, ao invés de nuclear e crescer a partir de diversos pontos do grão Hematítico, cresce em direções preferenciais. Este crescimento em planos preferenciais dentro dos grãos hematíticos, com relação à orientação da superfície exposta onde a reação gás sólido está ocorrendo, dá um aspecto lamelar muito característico à magnetita. Constataram também uma menor microporosidade do que para baixas temperaturas. Com relação à forma, a ocorrência de poros arredondados (conforme visto nas fotografias) é citada como característica para baixas temperaturas pelos pesquisadores B. Edwards, H. Stone e Samuel⁹⁾, que verificaram poros alongados para a Magnetita de altas temperaturas.

O aparecimento de trincas intragranulares é comum para esta Magnetita formada a baixas temperaturas, devendo-se às tensões criadas dentro do grão, pelo avanço da frente hematítica encerrando o núcleo hematítico, durante a transformação do retículo cristalino de hexagonal para cúbico. Estas trincas e fissuras, antes de romperem o grão, são vistas nas seções polidas geralmente crescendo radialmente em relação ao núcleo hematítico.

Na fotografia nº 5 feita em um M.E.V. pode-se observar a formação de trincas nos grãos, associada à transformação Hematita → Wustita. Observe-se que os grãos e a morfologia em geral é semelhante àquela apresentada pela pelota antes da redução - fotos nºs 6 e 7. Estas observações correspondem as de outros pesquisadores que também trabalharam com M.E.V.¹⁰⁾.

A formação da Magnetita também é responsável por um tensionamento geral da matriz, ocasionando rompimento de ligações entre grãos e o aparecimento de trincas intergranulares. Estas trincas intra e intergranulares, conjuntamente, promovem o "afrouxamento" da matriz magnetítica. A somatória de todos estes mecanismos resulta em uma matriz mais frouxa, com maior porosidade, menor resistência mecânica e no aumento de volume da pelota. Na foto nº 2 pode-se ver o início deste afrouxamento da matriz junto à zona de transição. Este afrouxamento, nesta zona, parece responsável pela formação das trincas circunferenciais observadas na fotografia nº 1, geradas provavelmente durante o choque térmico do resfriamento.

O decurso da redução a esta temperatura se dá com rápido desaparecimento da Hematita e com a formação de uma Wustita bastante porosa. Notou-se um aumento na quantidade dos microporos dos grãos, associado à formação de Wustita. A matriz magnetítica apesar de mais desagregada, ainda lembra a matriz hematítica original, foto nº 8.

Para o instante $t = 0$ a 800°C , tem-se a redução completa da Hematita, durante o aquecimento. A observação microscópica, neste caso, mostrou uma matriz de grãos magnetíticos e wustíticos, porosos, lembrando ainda a matriz original, contendo um ou outro grão residual de Hematita (bem ao centro da seção) - foto nº 9.

Para duas horas de redução isotérmica começa a se dar, de maneira sensível, a redução da Wustita com conseqüente aparecimento de Ferro no sistema. Esta pequena formação inicial de ferro se apresenta de maneira bastante disseminada ao longo da seção polida: isto é, ao invés de aparecer concentrado na periferia da pelota, crescendo de maneira a constituir um anel periférico, como acontece para temperaturas mais elevadas, cresce ao longo de toda a seção de maneira dispersa junto aos grãos wustíticos e associado aos poros. Isto pode ser visto nas fotos 9 e 10.

Observa-se das fotografias que a matriz de grãos wustíticos e magnetíticos está bem mais descompactada que no instante inicial (foto nº 9) constituindo-se de grãos bem menores, o que resulta numa quantidade maior de macroporosidade e, provavelmente, numa diminuição de resistência mecânica. Estas modificações estruturais estão relacionadas com a redução da Hematita (através das características da Magnetita formada) e com os fenômenos ocorridos na formação da Wustita. As fissuras intragranulares e grande porosidade da Magnetita (alinhada em alguns casos), segue-se um aumento do número de microporos e a interconexão deles na formação da Wustita, originando poros alongados e uma divisão do grão em pedaços menores. Disto resulta a diminuição das ligações entre grãos e o afrouxamento da matriz verificado na fotografia nº 10. Este processo continua ao longo do tempo dos ensaios, à medida que a redução vai se processando, chegando até o núcleo.

Os grãos wustíticos assim formados, apresentam uma quantidade menor de pequenos microporos dispersos em seu interior do que aquela existente nos grãos Wustíticos ou Magnetíticos maiores, presentes no núcleo ou nos ensaios de menores tempo ou temperatura. Estes grãos mais compactos podem ser vistos na fotografia nº 12 e podem ser relacionados com os mecanismos de formação dos microporos e sinterização da Wustita:

Edström¹¹⁾ discutiu a formação dos microporos relacionando-a com os mecanismos de difusão, nucleação e crescimento. Assim, a superconcentração de vacâncias ou uma concentração anormalmente baixa de átomos ou íons em alguma região do grão permitiria a nucleação e o crescimento de poros a partir de cavidades, inclusões ou microfissuras existentes. A supersaturação necessária à nucleação de poros será tanto menor quanto maior for o número de imperfeições existentes no retículo cristalino. A transformação do retículo cristalino, durante a redução da Hematita em Magnetita, introduz uma série de defeitos de rede responsáveis pela formação de microporos nos grãos deste óxido.

A capacidade de difusão das vacâncias para as zonas periféricas de microporos existentes está diretamente relacionada com o número de microporos formados e seu crescimento. A existência de direções preferenciais de difusão podem gerar nucleação e crescimento

direcional, resultando microporosidade alongada.

Se as distâncias a serem percorridas até a periferia do grão são maiores, também o será a probabilidade de formação de uma supersaturação efetiva que de condições à nucleação de um microporo. A temperatura, por sua vez, terá naturalmente uma grande influência - neste mecanismo, agindo sobre a velocidade de difusão. A influência da temperatura pode ser discutida com base na alteração do coeficiente de difusão das vacâncias "D". Segundo Walter e Carpenter¹²⁾ isto pode ser expresso semelhantemente à lei de Arrhenius^[19]:

$$D = A_0 \exp \frac{-E}{RT}$$

onde D é o coeficiente de difusão, A_0 uma constante, E a energia de ativação e T a temperatura.

Portanto, o fato dos grãos Wustíticos menores serem mais compactos, provavelmente é o resultado de dois efeitos que se justapõem:

- pelo crescimento de microporos alinhados, ou alongados, ou junto à fissuras, tem-se um rompimento do grão em pedaços menores contendo pouca porosidade;

- as distâncias à periferia encurtam dificultando a nucleação - de novos microporos no interior dos grãos.

Paralelamente a estes fatores devem ser considerados os fenômenos de sinterização, também muito dependentes da temperatura.

Na fotografia nº 12 aparece a formação de Ferro junto aos grãos de Wustita. Na periferia vê-se que a facilidade de penetração do gás entre os grãos é bastante grande, se comparada à facilidade de penetração na camada de ferro e microporos dos grãos. Disto resulta a aparência topoquímica da redução em cada grão, facilmente identificada na forma de ilhas cinza escuras de Wustita, circundadas por Ferro.

A fotografia nº 13 mostra o centro da pelota para esta experiência - seis horas de redução isotérmica a 800°C. Apesar de ser uma zona central, com uma matriz mais compacta de grãos Wustíticos e Magnetíticos, evidenciou-se uma quantidade apreciável de ferro dis-

seminado (como para duas horas, mas com maior quantidade).

A presença deste Ferro, disseminado pela secção dos corpos de prova, evidencia que a velocidade de reação na interface (Wustita — Ferro) é baixa, em relação a de difusão gasosa nos poros. (Algumas considerações sobre cinética da redução estão apresentadas no Apêndice 1.1.2). Tal fenômeno deve estar relacionado à elevada porosidade da pelota (que contribui diminuindo a resistência associada à difusão gasosa) e à temperatura (que influi diretamente na constante cinética da velocidade de reação química). Entretanto, a temperatura atua não só na etapa de redução, mas também na velocidade da etapa de gaseificação do carvão. A composição gasosa do sistema, por sua vez, está relacionada com as velocidades de cada uma destas etapas, como será discutido em 4.2. Considerando somente a etapa de redução, a temperatura a 800°C não parece por si só suficiente para explicar uma baixa velocidade de reação de interface, se a pressão parcial de CO for elevada no sistema, como acontece nos ensaios gasosos de laboratório.

Deve-se admitir, portanto, que a pressão parcial de CO no sistema tenha valor próximo do valor de equilíbrio para a redução Wustita — Ferro nesta temperatura, como realmente foi comprovado nas análises gasosas realizadas posteriormente (seção 4.2). Isto significa que a velocidade da etapa de gaseificação é limitante para o processo global, se comparada à da etapa de redução. Assim, a concentração de CO necessária à reação química de interface para a redução ($p_{CO} \text{ sistema} - p_{CO} \text{ equilíbrio}$) será pequena por influência da baixa velocidade de gaseificação.

Isto se traduz no aparecimento de um gradiente de formação de Ferro disseminado em direção ao centro da pelota, mostrando que, para a etapa de redução nesta temperatura, o controle cinético é misto; isto é, as velocidades de difusão nos poros e de reação na interface contribuem como etapas significativas na velocidade global da etapa de redução.

Para as experiências realizadas a 900°C têm-se:

Ao final da etapa de aquecimento ainda se verifica a existência de uma matriz de grãos grandes e porosos de Magnetita e Wustita, lembrando ainda a matriz hematítica, como a 800°C. Na periferia on-

de já se tem um pouco mais de redução, pode-se observar o início do crescimento dos poros e diminuição dos grãos Wustíticos. Seguindo -se a redução para tempos maiores, o processo de descompactação da matriz com diminuição dos grãos prossegue em direção ao núcleo, conforme já foi discutido para temperaturas menores. A penetração de gases é facilitada nesta zona periférica, gerando-se uma extensa zona que poderia ser chamada de zona de transição, onde ocorrem grãos de Wustita e Fe° . A fotografia n° 14 mostra a parte periférica de uma pelota, aparecendo parte da zona de transição.

Na zona de transição observa-se um gradiente de concentração de Ferro na direção radial, bem como do tamanho dos grãos Wustíticos e seus microporos. Esta zona é razoavelmente bem delimitada com a zona do núcleo, onde se tem grãos grandes e praticamente inexistência de Ferro.

As fotos n°s 15 e 16, da periferia e semicentro de uma pelota com três horas de redução isotérmica a $900^{\circ}C$, dão uma idéia nítida da existência da formação de um anel de Ferro na periferia. A enorme porosidade desta região, conforme aparece na foto é devida em parte, ao fato de grãos menores e menos ligados resultarem também em maior arrancamento durante o preparo da amostra. Vê-se na foto n° 15 que a quantidade de Wustita é residual na banda de grãos de Ferro. Abaixo deste anel de Ferro uma zona de transição com grãos de Ferro junto aos maiores macroporos - fotografia n° 16. O crescimento dos microporos no interior dos grãos e suas consequências é particularmente visível nesta zona. O núcleo central apresenta-se sempre como uma zona de menor redução, com grãos maiores e de porosidade elevada, praticamente inexistindo Ferro (como para tempos menores).

O fato de haverem zonas mais delimitadas, um gradiente acentuado de concentração de Ferro ao longo do raio e inexistência de Ferro disseminado em toda a seção (como ocorre a $800^{\circ}C$), está diretamente relacionado ao acréscimo de temperatura. Este deve ser responsável pelo crescimento da importância da velocidade de difusão gasosa nos poros em relação à velocidade de reação da interface na cinética da etapa de redução. Schurmann, et alii¹³⁾ ao se referirem às velocidades de difusão nos poros e de reação de interface

apresentam o gráfico da figura nº 12.

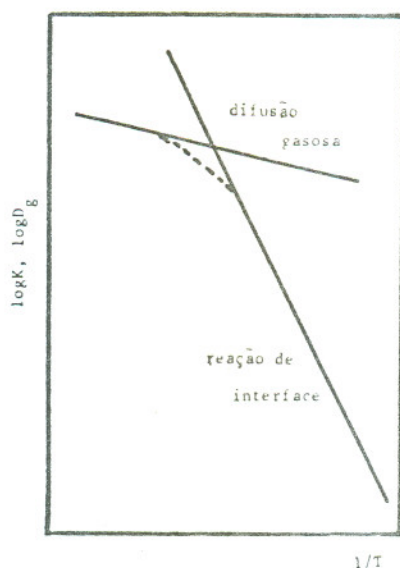


Fig. 12

- Energia de ativação para a reação de interface e difusão nos poros.

Mostra-se aí a variação da constante de velocidade para a reação de interface com a temperatura e, nas mesmas coordenadas, a variação do coeficiente de difusão com esta. Isto é válido, pelo menos como aproximação, para temperaturas elevadas e dentro de um certo intervalo, onde a variação do coeficiente de difusão "D" com a temperatura é aproximado pela expressão da lei de Arrhenius. Vê-se da figura que a energia de ativação para a reação de interface é elevada e, portanto, esta é mais sensível às variações térmicas. Desta forma, à medida que crescem as temperaturas, cresce também a importância da difusão gasosa no controle cinético da redução. Para elevadas temperaturas, o controle cinético é determinado pelos impedimentos da etapa de difusão gasosa.

Assim, a redução se processa em direção ao interior da pelota na medida em que se tem aporte de gás a esta região, sem ter sido esgotado nas camadas mais externas. Este gradiente de pressão de CO que deve existir em direção ao núcleo pode explicar a diminuição da velocidade de redução da Magnetita; como aparece no gráfico da figura nº 6. Uma vez que pela elevada porosidade é de se esperar que a

difusão no estado sólido não seja muito acentuada entre grãos.

Esta aparência topoquímica na seção, em relação à redução da Wustita, se intensifica com o aumento da temperatura. As macrofotografias 17 e 18 dão uma idéia deste aspecto, mostrando o anel periférico de Ferro. A microfotografia 19 mostra os grãos de Ferro formados na periferia. A zona de transição agora é menos extensa que para temperaturas mais baixas e a formação de poros alongados mais acentuada - fotografia nº 20. O centro é uma zona de grãos maiores com tendência a microporos alongados - figura nº 21.

A 1.050°C começa-se a notar um aumento dos grãos de Ferro por fenômenos de sinterização entre os grãos, como pode ser visto na fotografia nº 22, onde os bordos ficam arredondados.

As sinterizações nas temperaturas de 1.000 e 1.050 C foram responsáveis pela colagem entre pelotas e mesmo sua diminuição de volume (Apêndice 3). Na fotografia nº 23 e macrofotografia nº 24 pode-se verificar a perfeita sinterização das coroas de Ferro.

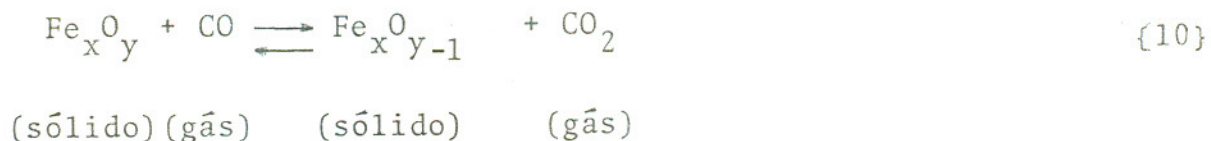
Estas sinterizações são um fenômeno significativo se levarmos em conta o fato de estarem ocorrendo em temperaturas de trabalho de fornos rotativos, onde os fenômenos de sinterização de finos de Ferro com outros materiais e entre si são críticos.

4.1.3 - Resultados Cinéticos

Na redução do minério de Ferro com redutor sólido-carvão, tem-se sempre mais de uma reação processando-se simultaneamente. (vide apêndice 1.2). Para o presente estudo, considerando a existência de voláteis no sistema e as temperaturas empregadas, torna-se desnecessário considerar a reação sólido-sólido, conhecida como "reação estopim".

A reação global de redução no sistema pode, então, ser escrita como sendo o resultado de duas reações heterogeneas (sólido-gás) que são as etapas de redução e gaseificação:

a) Redução - através do CO:



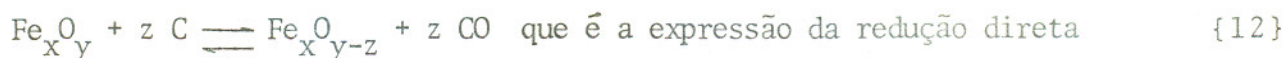
b) Gaseificação - através do CO₂, reação de Boudouard:



Estas duas etapas interagem num mecanismo semelhante ao de reação em cadeia - uma molécula de CO formada na gaseificação reage com o minério sólido e forma CO₂ como produto gasoso, que reagirá com o carvão regenerando novamente CO para a redução. Cada etapa pode ainda ser considerada como formada de outras etapas, características para as reações heterogêneas: difusão na camada laminar, difusão gasosa na camada porosa de produtos e reação de interface (por sua vez composta de outras etapas bem características da reação considerada). (Apêndice 1.1.2). Da complexa inter-relação destas sub-etapas, nas condições do sistema, resultarão as velocidades das etapas de redução e gaseificação.

A velocidade total do processo será uma função das velocidades de cada etapa no instante considerado. Torna-se bastante complexo portanto, o estudo detalhado da cinética da redução em tais condições, pois as duas etapas tendem para equilíbrios diferentes e assim as próprias condições do sistema que influem na velocidade de cada uma são, ao mesmo tempo, determinadas pela relação entre elas.

A soma das duas etapas pode ser escrita termodinamicamente como:



Deve-se notar entretanto, que a reação {12} tal como foi escrita, representa a redução com formação de 100% CO. Em geral tem-se também formação de CO₂, existindo assim uma relação pCO/pCO₂ no sistema, que é afetada pela relação existente entre as velocidades das etapas {10} e {11}.

Caso durante um intervalo de tempo em um ensaio, pCO/pCO₂ praticamente não se altere, então a proporção entre o consumo de oxigênio e o consumo de carbono também não se alterará. Frente aos resultados obtidos, é razoável supor como válida a ocorrência de tal situação, pelo menos para intervalos finitos. Neste caso, para o intervalo considerado, a variação da concentração de oxigênio (expressa pelo Grau de Redução) é uma medida indireta da variação da concentração do carbono fixo.

Assim teremo:

$$-\frac{d[O]}{dt} = -\mu \frac{d[C]}{dt} \quad \{13\}$$

onde μ é um número que varia entre 1 e 2, relacionando à estequiometria da reação global da redução, com relação à formação de misturas de CO e CO₂.

A formulação cinética dos resultados obtidos das diversas experiências será fundamentada na variação da concentração de oxigênio expressa pelo grau de redução - variável escolhida para representar o sistema. Para o intervalo considerado, R também estará relacionada com a variação C_{fixo}, portanto, pela expressão {13}.

Para a redução do minério de Ferro com gases redutores, uma série de mecanismos e modelos cinéticos são propostos e analisados por vários pesquisadores. O mesmo vale dizer para a gaseificação isoladamente. Entretanto, para sistema minério/carvão os estudos cinéticos são escassos.

R.S.Ghosch, N.G.De, J.S. Lahiri¹⁴⁾ estudaram a cinética de redução para briquetes de minério e carvão, testando seus resultados para

modelos matemáticos de redução mais comuns:

a) o modelo para reação de primeira ordem¹⁵⁾

$$- \ln (100 - R) = Kt; \quad \{14\}$$

b) o modelo usado por Mc. Kewan, para reação topoquímica;

c) o modelo da lei parabólica, para redução controlada pela difusão no estado sólido.

Encontraram boa adequação de seus resultados ao modelo "a" e "b", determinaram as constantes de velocidade e calcularam a Energia de Ativação (E), discutindo-a para o sistema.

Este procedimento foi empregado na análise dos resultados obtidos para os ensaios com a pelo "A" em diferentes temperaturas:

Quando os graus de redução são plotados contra \sqrt{t} , de acordo com a lei parabólica:

$$R^2 = Kt \quad \{15\}$$

onde R é o grau de redução, t é o tempo e K é a constante de velocidade, obtêm-se gráficos não lineares. Isto mostra que a redução no sistema não está controlada por mecanismos de difusão no estado sólido; o que era previsível pois este tipo de equacionamento é mais comum aos corpos compactos.

Quanto aos modelos "a" e "b" apresentados¹⁴⁾, apesar da formulação para a reação de interface na redução gasosa:

Em seu trabalho de velocidade de remoção de oxigênio na redução de minérios de ferro com misturas gasosas¹³⁾, Schürmann, Beer e Willems usam a lei de Nernst para expressar a velocidade de reação na interface.

$$\frac{dO}{dt} = KA \Delta C^* \quad \{16\}$$

(mois/s) ou seja - o volume de oxigênio eliminado por segundo (mois/s) é igual ao produto da constante de velocidade de reação K (cm/s) pelo valor da superfície de reação A(cm²) e pela diferença ΔC^* (mol/cm³) entre a concentração de gás redutor - no local e instante da redução, e a composição de equilíbrio.

A partir desta formulação geral pode-se deduzir a formulação para os modelos "a" e "b" apresentados, para os quais não haja restrição apreciável da difusão na camada porosa de produto formado:

- O modelo de "núcleo reagido", que supõe reação ao longo de toda a seção da partícula; aplicado à partículas porosas e de granulometria pequena.

- O modelo de "núcleo não reagido", ou topoquímico, que supõe reação ao longo de uma interface bem definida que avança deixando para trás uma camada porosa de produto. Adequado normalmente aos casos onde o reagente sólido é pouco poroso e as partículas tem tamanho apreciável.

A formulação da lei de Nernst é válida também para a reação - de interface da etapa de gaseificação, e assim, os modelos de núcleo reagido e não reagido.

No primeiro caso - núcleo reagido, a área A exprime indiretamente a concentração do reagente (caso este esteja homogeneamente distribuído na partícula). A equação pode ser colocada na forma:

$$\frac{dO}{dt} = KO\Delta p^* \quad \{17\}$$

onde o O é a quantidade em mois de oxigênio, K é a constante de velocidade (1/s) e Δp^* a diferença entre as pressões parciais de CO do sistema e do equilíbrio. Esta formulação é empregada por Krainer ¹⁶⁾.

Para a reação de primeira ordem com relação ao oxigênio, a expressão da variação do Grau de Redução com o tempo será¹⁵⁾:

$$\ln (100 - R) = Kt \quad \{14\}$$

No caso da reação topoquímica, a área A da lei de Nernst varia com o tempo e, em função da geometria da partícula, pode-se expressar o Grau de Redução em função do tempo pela equação de Mc. Kewan¹⁷⁾:

$$1 - \left(1 - \frac{R}{100}\right)^{1/3} = Kt \quad \{18\}$$

NOTA: A dedução das expressões {14} e {18} pode ser encontrada no Apêndice 1.1.3

Empregando-se o método diferencial de determinação de ordem de reação testaram-se os valores dos graus de redução para 900°C e 1.000°C com relação ao oxigênio. Os valores obtidos estão na tabela nº 11. Os gráficos da figura nº 13 mostram que a reação de redução pode ser dita de primeira ordem com relação à concentração de oxigênio no sistema, com excelente aproximação.

Os gráficos de $\ln (100-R) \times t$ (figura nº 15) mostram, para as diversas temperaturas, a boa adequação dos resultados à expressão do método integral. Convém salientar o fato de que, para os elevados valores de R, a função é bastante sensível às imprecisões.

Se a redução no sistema pode ser expressa, com boa aproximação, em função da concentração de oxigênio, então durante este intervalo a concentração dos componentes gasosos deve ter permanecido praticamente inalterada e a variação da concentração de oxigênio está diretamente relacionada à variação do C fixo, conforme já discutido anteriormente. Para comprovação, realizaram-se análises dos produtos gasosos durante a redução observando-se que a relação pCO/pCO_2 permanece praticamente invariável dentro dos limites de validade da expressão {14} - vide seção. 4.2.

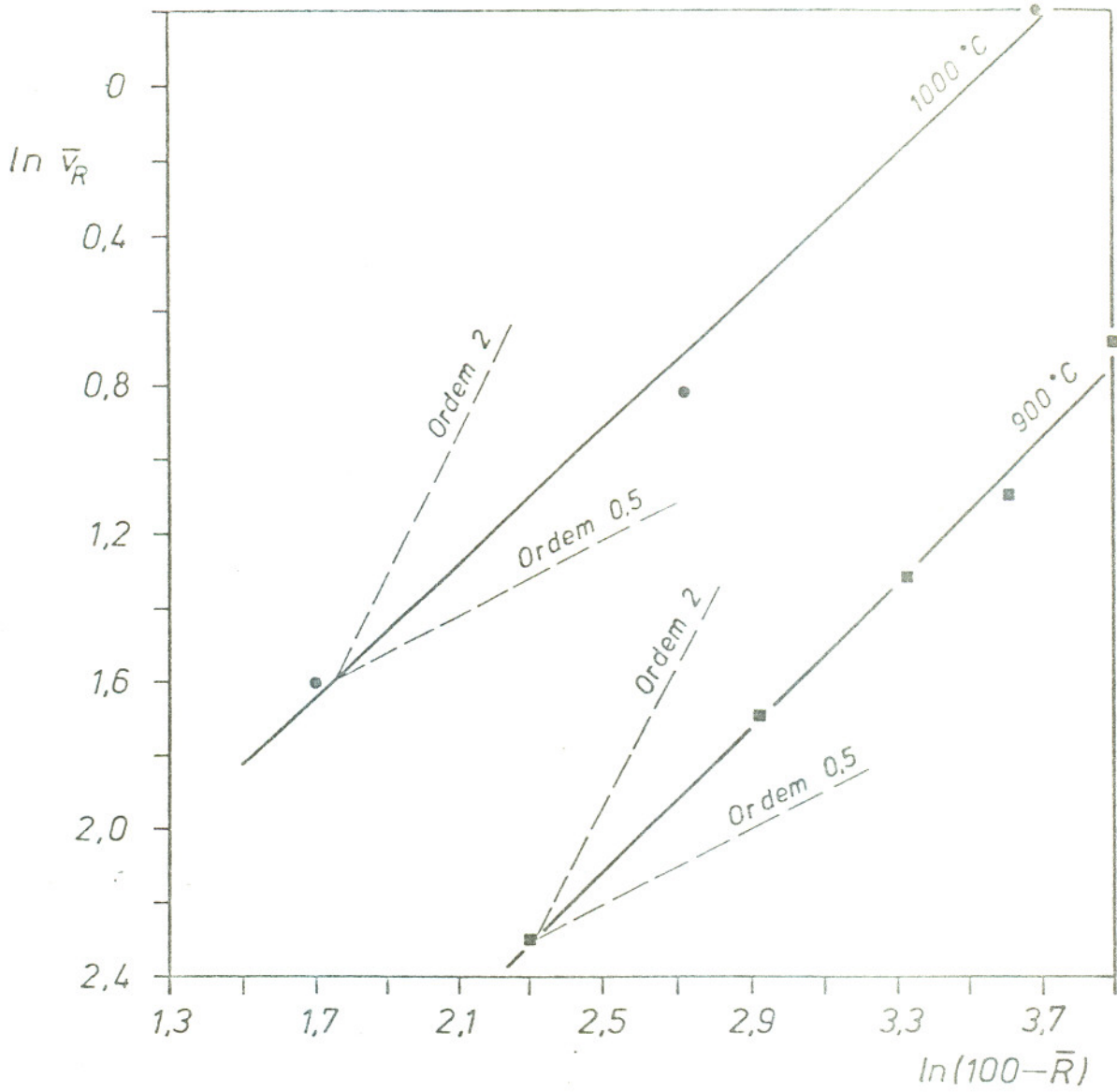


Fig. 13 - Gráfico de $\ln \bar{v} \times \ln (100-\bar{R})$: determinação da ordem da reação. Pelota "A".

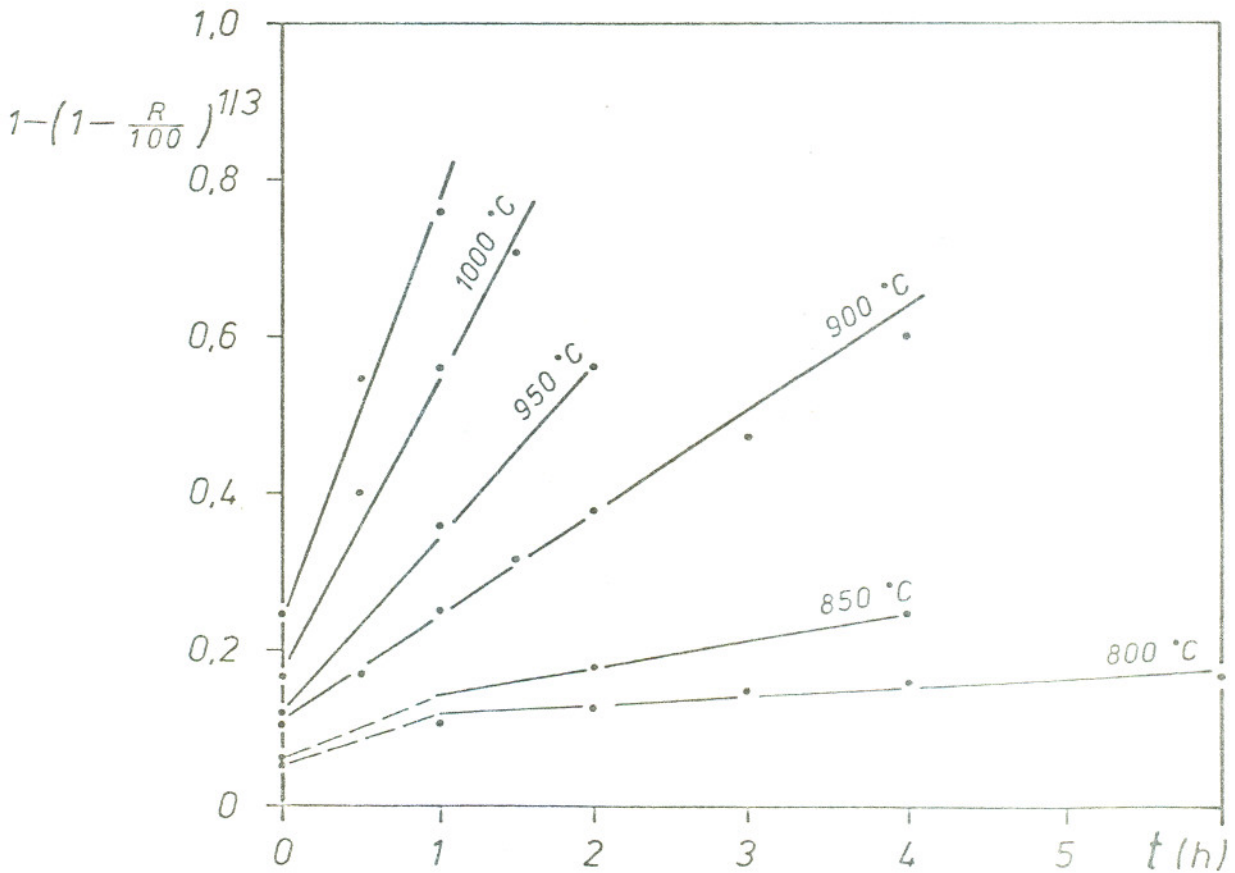


Fig. 14 - Gráficos de $1-(1-\frac{R}{100})^{1/3} \times t$ para diferentes temperaturas. Pelota "A".

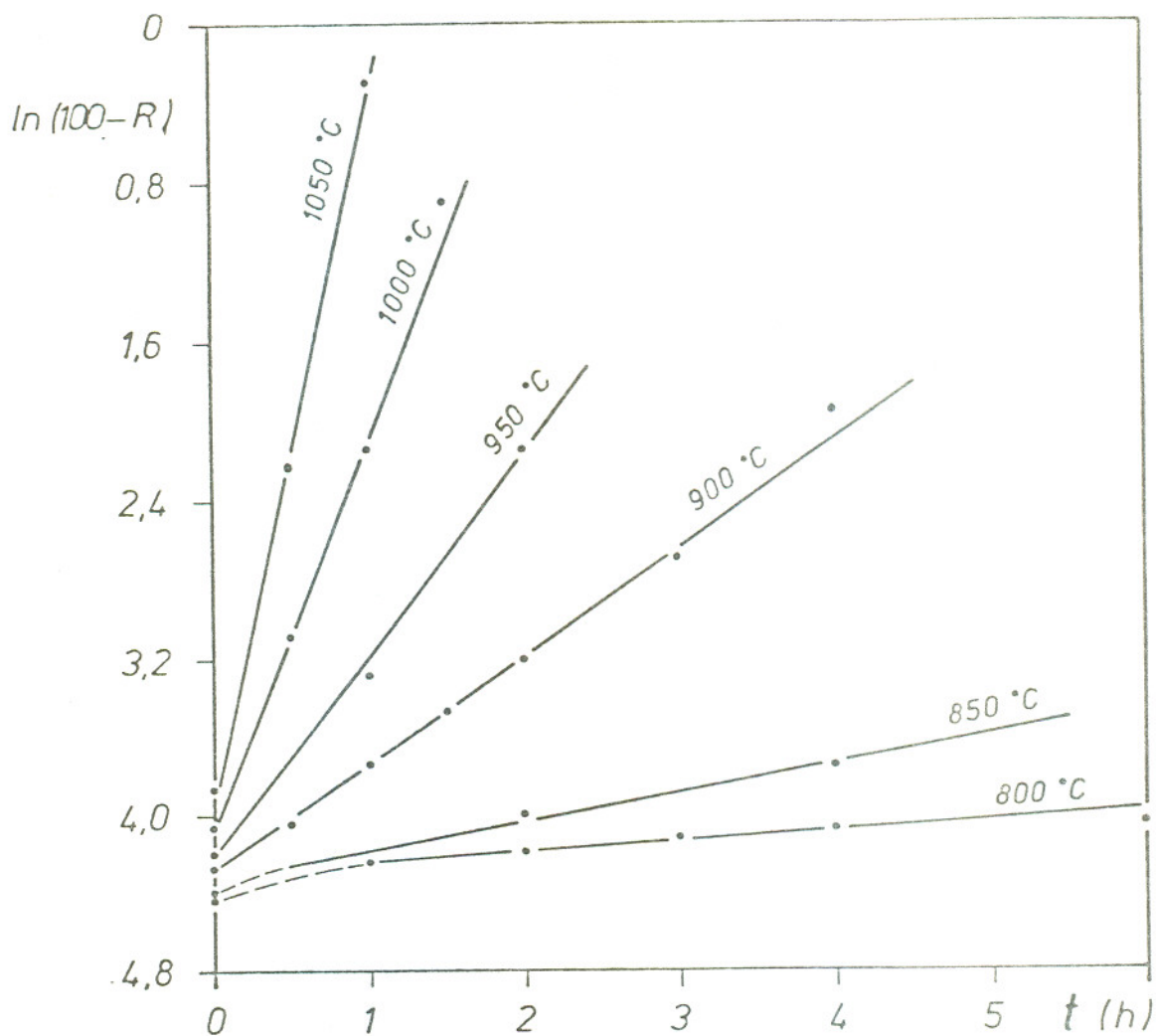


Fig. 15 - Gráficos de $\ln(100-R)$ x t para diferentes temperaturas. Pelota "A".

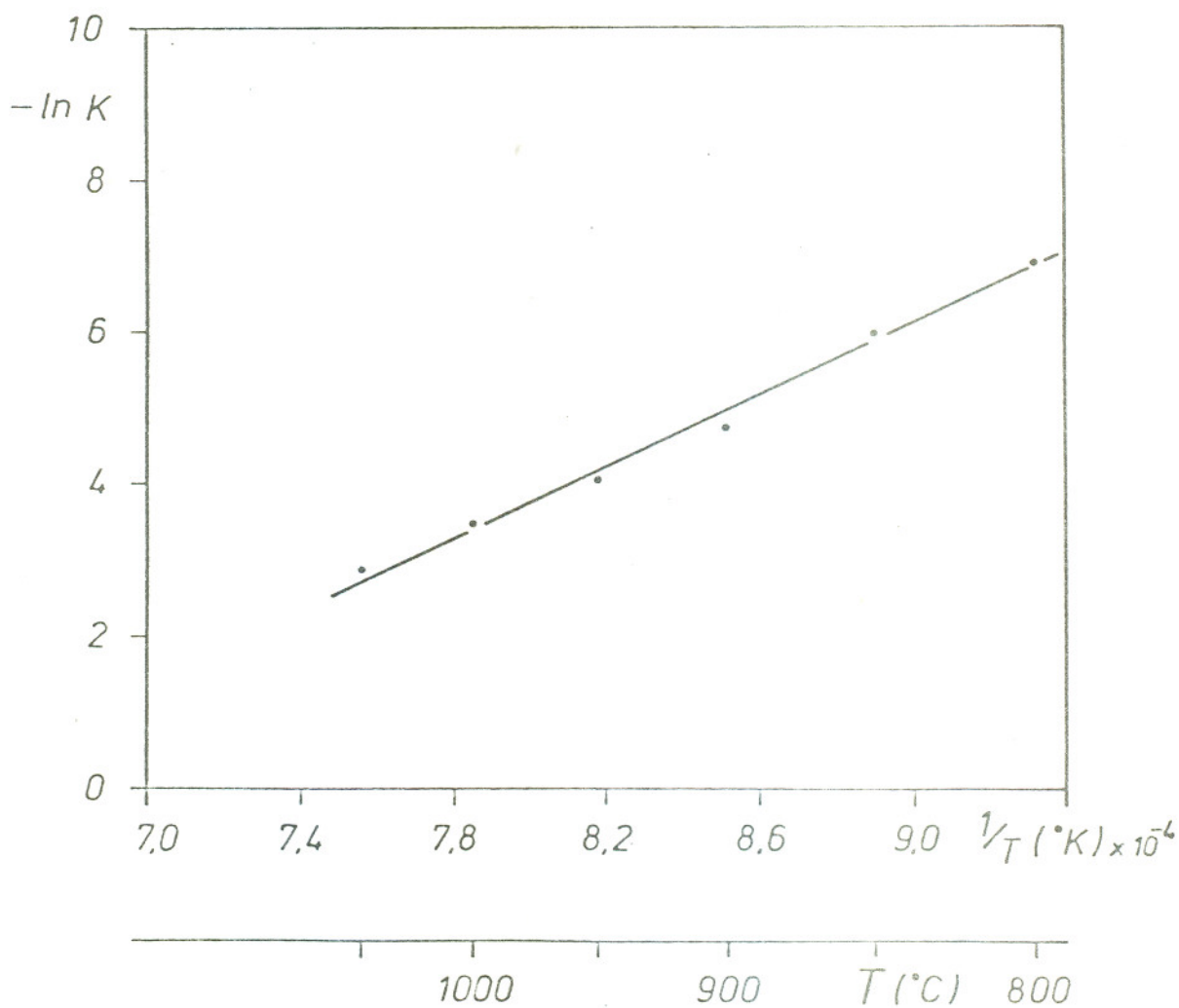


Fig. 16 - Energia de ativação do sistema- gráfico de $\ln K$ x $1/T$. Pelota "A".

Com relação à formulação do modelo topoquímico, os resultados podem ser vistos na figura nº 14 que mostra o gráfico de

$$1 - \frac{(1 - R)}{100}^{1/3} \times t.$$

Também aqui se obteve linearidade com adequação razoável. Embora pareça anormal, Ghosh et alii encontrou também resultados semelhantes Beeton¹⁸⁾, que também testou ambos os modelos na redução de Fe_2O_3 com H_2 e obteve resultados semelhantes, atribui estes à semelhança das expressões dos modelos, do ponto de vista matemático - ambas podem ser expandidas e as expansões aproximam-se de uma função quadrática quando os coeficientes de "x" tornam-se pequenos, como é o caso em questão. Neste caso, o erro aproxima-se da incerteza experimental. Um outro pesquisador a encontrar resultados que adequam os dois modelos, desta vez para a gaseificação de carvão com vapor d'água, foi Castelan¹⁾. Na realidade, apesar do fato das expressões se aproximarem, tais resultados podem sugerir um comportamento cinético misto, onde se tem não uma frente definida de reação, mas sim uma frente difusa e ampla de reação.

De posse dos gráficos de $\ln (100-R) \times t$ para as diversas temperaturas, calcularam-se os valores para as constantes de velocidade, que são o coeficiente angular das retas.

A equação e Arrhenius dá a expressão da variação do valor de K com a temperatura¹⁵⁾.

$$K = A_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad \{19\}$$

onde A_0 é o fator de frequência, e E é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A equação de Arrhenius logaritimada permite conhecer-se o valor da Energia de Ativação para o sistema. A figura nº 16 mostra o gráfico de $\ln K \times \frac{1}{T}$, cujo coeficiente angular é $\frac{E}{R}$. Resultou um valor de $\frac{E}{R}$ 23,700 Kcal, isto é, uma Energia de Ativação de aproxima-

damente 47 Kcal/mol para o sistema.

Este valor elevado para E dentro da faixa de formação de Ferro metálico no sistema, está de acordo com os resultados experimentais que mostram uma grande influência da temperatura no R e GM. A etapa de gaseificação, por sua vez é a que deve ser mais susceptível ao efeito térmico, levando-se em consideração os valores de E determinados por diversos pesquisadores para a redução gasosa e para a gaseificação de carvões frente ao CO_2 . Bogdandy e Engell, em seu livro ¹⁹⁾, compilaram diversos valores experimentais encontrados - para E na redução com CO, encontrando-se estes entre 25 e 33 Kcal / mol. Serbent e Krainer ⁴⁾ citam valores ainda menores para redução de outros minérios - 7 Kcal/mol para minério Itabira. Neste mesmo trabalho apresentam um valor de E para gaseificação de moinha de coque de 42 Kcal/mol. A literatura mostra que os valores de E para a gaseificação variam de 40 até 90 Kcal/mol, para casos extremos de carvões muito reativos até grafite.

Pela comparação de E 47 Kcal/mol com os valores da literatura conclui-se que possivelmente a gaseificação é a etapa determinante em primeira linha da velocidade de redução no sistema.

Isto é reforçado se considerarmos que a etapa de redução, a partir de 900°C começa a ter sua cinética cada vez mais determinada pela difusão nos poros - conforme ficou evidenciado das observações das seções polidas. Neste caso, a influência da temperatura não deve ser pronunciada sobre esta etapa, pois a difusão nos poros está associada uma energia de ativação muito baixa (menor que 10 Kcal). Paralelamente, a etapa de gaseificação deve ter sua cinética comandada pela reação de interface até temperaturas bastantes elevadas, a julgar pelo trabalho de Heynert et alii ²⁰⁾, sendo portanto muito influenciada pela temperatura.

H. Leister ⁵⁾ chama a atenção em seu trabalho, para a grande influência da temperatura sobre os valores de reatividade medidos - para o carvão de Charqueadas (de características próximas ao de Butiá-Recreio). Uma mudança na temperatura, de 900°C para 1.000°C provocou, em alguns casos, um aumento de reatividade de até cinco vezes.

Srinivasan e Lahiri ²¹⁾, ao analisarem a redução de pelotas de

Hematita e grafite entre 925 e 1.060°C, encontraram a gaseificação como sendo a etapa determinante para valores de grau de redução de até 80%. A partir deste valor a redução passava a ser determinante, correspondente a uma variação de energia de ativação do sistema de 99,7 Kcal/mol (para 20% GR) até 13,4 Kcal (para 80% GR).

Apesar do carvão Butiã-Recreio ser considerado bastante reativo, a alta energia de ativação encontrada para o sistema parece indicar que a etapa de gaseificação é a mais importante na cinética - do processo - pelo menos durante um largo intervalo de tempo durante a redução da Wustita. As características de reatividade do carvão são, neste caso, mais importantes para a reação global, que as das pelotas; o que também se evidenciará, de certa forma, nos resultados obtidos para a redução de diferentes pelotas (seção 4.3). Res^usalva-se, entretanto, que estas considerações em parte são válidas, exatamente pelas pelotas serem porosas e terem boas características frente aos mecanismos cinéticos que determinam a etapa de redução - nestas temperaturas.

4.2 - ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS DA REAÇÃO

4.2.1 - Resultados Experimentais

A análise dos gases gerados nos reatores foi feita com o auxílio de um aparelho de Orsat, conectado ao equipamento, empregando -se o procedimento descrito em 3.3.2.3.

As amostras foram coletadas de modo a preencher completamente a bureta do aparelho de Orsat, com capacidade para 100ml. Portanto, as quantidades lidas em mililitros após a absorção já são a expressão percentual da pressão parcial. Os valores medidos para pCO_2 podem ser encontrados na tabela nº 12, juntamente com os tempos aproximados de coleta (100ml de amostra), que dão uma boa idéia da velocidade de geração de gás no sistema.

Os valores de pCO são o complementar dos valores medidos para pCO_2 , pois o sistema é vedado e, para os tempos de redução nos quais foram feitas as coletas, a saída de voláteis é desprezível (conforme verificado através das análises imediata). Além disso, nos pré-testes realizados com a absorção de CO e CO_2 , encontram-se desvios menores que 1,5% do valor total de 100ml; desvios estes atribuídos, em parte; a imprecisão do próprio aparelho. A análise do CO não foi realizada simultaneamente à do CO_2 , durante os ensaios, devido ao tempo muito maior necessário à sua absorção pela solução de cloreto cuproso amoniacal. A rápida absorção do CO_2 pelo KOH facilitou sobremaneira o procedimento experimental, permitindo um menor espaçamento entre as tomadas de amostra.

4.2.2 - Discussão dos Resultados

A análise das composições gasosas permite, em primeiro lugar, situar o sistema termodinamicamente. Como discutido no Apêndice 1.1, cada uma das etapas da reação global (redução e gaseificação) tem sua situação termodinâmica bem definida, para cada temperatura considerada, através de suas constantes de equilíbrio expressas em função das pressões parciais de CO e CO_2 . Da superposição da curva de equilíbrio para a reação de Boudouard e das curvas de equilíbrio para a redução dos diferentes óxidos de ferro, evidencia-se a existência de uma faixa de composições possíveis ao sistema minério-car

vão, para cada temperatura considerada. Este intervalo de composições situa-se entre as composições de equilíbrio da gaseificação e da redução do óxido de menor grau de oxidação existentes no sistema. Os valores teóricos máximos e mínimos possíveis de p_{CO} e p_{CO_2} para cada temperatura podem ser lidos diretamente do diagrama Bauer-Glücksner (figura nº 24 - Apêndice 1.1.4).

Os valores para p_{CO_2} medidos para as temperaturas de 900°C e 1.000°C são menores que aqueles de equilíbrio para a redução da Wustita a estas temperaturas. Portanto, termodinamicamente já é possível a existência de ferro metálico no sistema. Entretanto, para a temperatura de 800°C, somente depois de decorridos cinquenta minutos de redução isotérmica, observou-se no sistema uma pressão parcial de CO_2 de valor inferior ao do equilíbrio. Estes resultados estão de acordo com as curvas apresentadas em 4.1.1, e justificam a forma da curva do GM para 800°C.

A composição gasosa do sistema, dentro dos valores teóricos - previstos pela termodinâmica, será função direta das características cinéticas das duas etapas. A etapa de gaseificação consome o CO_2 do sistema e gera CO , através da reação de Boudouard, procurando deslocar o sistema em direção às elevadas concentrações de CO de acordo com o seu equilíbrio. Por outro lado, a etapa de redução consome o CO formado pela gaseificação e produz CO_2 , procurando deslocar a composição do sistema em sentido oposto, em busca de sua condição de equilíbrio. A existência de equilíbrios distintos para as duas etapas, faz com que a redução continue se processando até que um dos componentes se extinga e gera, durante este processo, tendências antagônicas.

Naturalmente pode-se definir intervalos de tempo finitos, durante este processo, para os quais a relação entre CO e CO_2 no sistema tenha valor bem determinado, que será função da relação das velocidades das duas etapas. Estas velocidades, por sua vez, podem ser expressas pela variação das concentrações dos componentes que integram cada reação. Desta forma teremos, para pressão e volume constante:

Etapa de redução

$$v_R = - \frac{dO}{dt} = - \frac{dCO'}{dt} = \frac{dCO_2'}{dt}, \quad \text{em moles/s} \quad \{20\}$$

Etapa de gaseificação

$$v_G = - \frac{dCO_2''}{dt} = - \frac{dC}{dt} = 1/2 \frac{dCO''}{dt}, \text{ em mois/s} \quad \{21\}$$

onde, $\frac{dO}{dt}$ e $\frac{dC}{dt}$ são as variações das quantidades de oxigênio

e carbono fixo do sistema (mois/s);

$\frac{dCO'}{dt}$ e $\frac{dCO_2'}{dt}$ são as quantidades de CO consumido e CO_2

gerado pela etapa de redução, na unidade de tempo.

$\frac{dCO''}{dt}$; $\frac{dCO_2''}{dt}$ são as quantidades de CO_2 consumido e CO gerado na etapa de gaseificação na unidade tempo.

Durante um intervalo finito, a relação entre as duas velocidades é constante e podemos escrever:

$$v_R = \mu v_G \quad \{13\}$$

onde μ expressa a relação entre as duas velocidades e tem um valor tal que $1 \leq \mu \leq 2$; as igualdades relacionadas aos limites teóricos admissíveis para 100% de CO e 100% CO_2 .

Pode-se então escrever

$$\frac{-dO}{dt} = \frac{-dCO'}{dt} = \frac{dCO_2'}{dt} = -\mu \frac{dCO_2''}{dt} = -\mu \frac{dC}{dt} = \mu/2 \frac{dCO''}{dt} \quad \{22\}$$

Segue-se que, no sistema, as pressões parciais de CO e CO₂ estão relacionadas às quantidades geradas e consumidas dos componentes gasosos neste intervalo:

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{\frac{dCO'_2}{dt} - \frac{dCO''_2}{dt}}{\frac{dCO''}{dt} - \frac{dCO'}{dt}} \quad \{23\}$$

logo:

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{\mu - 1}{2 - \mu} \quad \{24\}$$

De acordo com esta formulação a composição gasosa que se estabelece no sistema em um determinado instante está relacionada com a reatividade dos materiais empregados. Se a reatividade do carvão é muito maior que a redutibilidade do minério, então deve haver uma geração de CO relativamente elevada em relação ao consumo pela redução, e a composição do sistema assume valores próximos do de equilíbrio termodinâmico para a gaseificação, e vice versa. ou seja:

$$\text{se a velocidade de redução} \quad v_R = K_1 O (p_{CO_s} - p_{CO_{eq}}) \quad \{17\}$$

$$\text{e a velocidade de gaseificação} \quad v_G = K_2 C (p_{CO_{eq}} - p_{CO_s}) \quad \{25\}$$

, onde p_{CO_s} é a pressão parcial de CO existente no sistema e $p_{CO_{eq}}$ é a do equilíbrio para a reação considerada: então se $K_2 \gg K_1$, como no exemplo considerado, a p_{CO_s} tenderá para um valor próximo do de $p_{CO_{eq}}$ para a gaseificação. Desta forma Δp^* para a gaseificação diminui e Δp^* para a redução aumenta e as velocidades se auto-ajustam em função de K_1 e K_2 .

Os valores de pCO_2 medidos experimentalmente apresentaram-se muito próximos dos valores de equilíbrio teóricos para a redução, principalmente para 800 e 900°C, como pode ser visto na tabela.

TABELA Nº 13

Valores de $pCO(\%)$ no sistema e no equilíbrio

| Temperatura °C | pCO_s (%) Valor Médio | pCO_{eq} (%) Gaseificação | pCO_{eq} (%) Redução |
|-------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 800 | 68,9* | 86,0 | 65,0 |
| 900 | 71,4 | 97,0 | 69,0 |
| 1.000 | 79,8 | 99,5 | 72,0 |

* Obs.: Valor médio para tempos maiores que 60 minutos.

Estes resultados são mais um indício de que a gaseificação é lenta no sistema se comparada à redução, para as temperaturas e intervalos considerados. Apesar da boa reatividade atribuída ao carvão Butiã-Recreio, os resultados da tabela nº 13 parecem indicar que K_2 ainda é bastante pequeno se comparado K_1 .

A alta influência da temperatura sobre o sistema, evidenciada nos resultados apresentados nas seções anteriores, não promoveu um grande afastamento da pCO_s do valor de pCO_{eq} para a redução. Isto é um reforço às outras evidências encontradas, de que a reatividade do carvão é bem mais importante no sistema, do que as características de redutibilidade das pelotas. Por outro lado, a maior diferença entre os valores de pCO_s e pCO_{eq} (redução) verificada a 1.000°C, está a mostrar que para temperaturas mais elevadas a etapa de redução começa a crescer em importância no controle cinético do processo. Isto está de acordo com os resultados obtidos para a redução de três tipos de pelotas (seção 4.3), que apresentaram diferenças no GM ao final da redução a 1.000°C.

Embora pareça contraditório a pCO_s estar mais próxima do valor de equilíbrio a 900°C do que a 800°C, o fato pode ser plausivelmente explicado: De acordo com as observações microscópicas para as seções polidas das pelotas, concluiu-se que para 800°C a reação

química de interface tinha participação significativa no controle cinético da etapa de redução, decrescendo grandemente sua influência com o aumento de temperatura. Esta mudança de controle cinético na etapa de redução poderia explicar os resultados obtidos. Quanto maior for a importância da difusão gasosa nos poros para a cinética de redução, menor será a influência da temperatura na velocidade desta etapa - Energia de Ativação baixas. Entretanto, se a gaseificação tem sua cinética determinada pela reação química de interface (de elevado valor de E) os aumentos de temperatura serão mais efetivos na mudança da velocidade desta etapa e a pCO_s tenderá progressivamente para o equilíbrio de Boudouard.

Vê-se também dos resultados experimentais, que a velocidade de redução da Wustita está muito aquém da velocidade de redução máxima teórica prevista para o sistema, nas temperaturas consideradas - a v_R max é definida para a maior Δp^* possível, ou seja, quando $pCO_s \approx pCO_{eq}$ de Boudouard.

4.3 - REDUÇÃO DAS PELOTAS TIPO "B" E "C"

4.3.1 - Resultados Experimentais

Os ensaios descritos e analisados em 4.1 permitiram verificar-se a influência da temperatura na redução direta da pelota A com carvão Butiã-Recreio. Dos resultados obtidos, inferiu-se ser a gaseificação a etapa limitante da velocidade de redução no sistema. É de se esperar, portanto, que a reatividade do carvão tenha influência muito grande sobre o sistema, se comparada às características de redutibilidade das pelotas. Ou seja, se a gaseificação é suficientemente mais lenta que a capacidade de redução por parte da pelota alterações da redutibilidade desta não devem promover alteração significativa no resultado da redução (respeitados certos limites). A porosidade elevada característica das pelotas, se comparadas ao minério granulado, vem em reforço à suposição anterior; somando-se que no caso brasileiro os minérios originais são todos hematíticos.

Para verificar-se a validade de tal hipótese e, portanto, a generalidade dos resultados apresentados anteriormente, decidiu-se realizar alguns ensaios comparativos de redução para outros dois tipos de pelotas. Foram escolhidas então as pelotas "B" e "C", que, como o tipo "A", são pelotas produzidas em plantas industriais brasileiras e usadas no processo SL/RN.

A análise química das três pelotas está na tabela nº 2. Além das diferenças nas quantidades dos constituintes, principalmente Fe_{tot} e basicidade, existem ainda diferenças estruturais, relacionadas com a matriz de grãos hematíticos. Consequentemente, há diferença na porosidade, pois os poros são diferentes em tamanho e quantidade - vide fotografias nºs 25, 26, 27, 28, 29 e 30.

Previamente aos ensaios com carvão, as três pelotas foram comparadas em sua redutibilidade através de ensaios de redução gasosa. Utilizou-se 100% de CO, pré aquecido em uma serpentina e introduzido no reator quando a temperatura de 800°C é atingida, usando-se o mesmo programa de aquecimento dos ensaios com carvão. A vazão utilizada foi um litro por minuto. As pelotas pesadas antes e depois de cada ensaio foram analisadas quanto ao seu grau de reação.

Após um ensaio de cem minutos a 900°C os graus de redução foram:

| | |
|----------------|-----|
| Pelota A | 83% |
| Pelota B | 85% |
| Pelota C | 72% |

Para sessenta minutos a 1.000°C encontram-se:

| | |
|----------------|-----|
| Pelota A | 89% |
| Pelota B | 91% |
| Pelota C | 83% |

Ficou assim evidenciada a diferença de comportamento quanto ao GR dos três diferentes minérios, sendo A e B mais redutíveis e mais próximos quanto ao valor do R (apesar destes valores não poderem ser comparados aos obtidos com redutor sólido, devido as diferenças das condições experimentais).

As experiências comparativas, com carvão Butiá-Recreio, foram realizadas para as temperaturas de 800, 900 e 1.000°C.. Cada experiência também foi repetida pelo menos uma vez e o procedimento experimental foi exatamente igual ao dos ensaios para a pelota A, como não poderia deixar de ser. A descrição deste procedimento foi feita em 3.3.2.1.

Como em 4.1.1, os resultados estão apresentados nas tabelas n°s 14 a 18. Para facilidade de comparação, apresentam-se ainda as figuras n°s 17 a 20, onde os resultados para os três tipo estão na mesma figura.

4.3.2 - Análise e Discussão dos Resultados

4.3.2.1 - *Curvas de R, GM e Distribuição do Fe_{tot} nos Óxidos*

Verificou-se que a 800°C não houve diferença significativa para a redutibilidade das três pelotas. Os valores apresentados na ta-

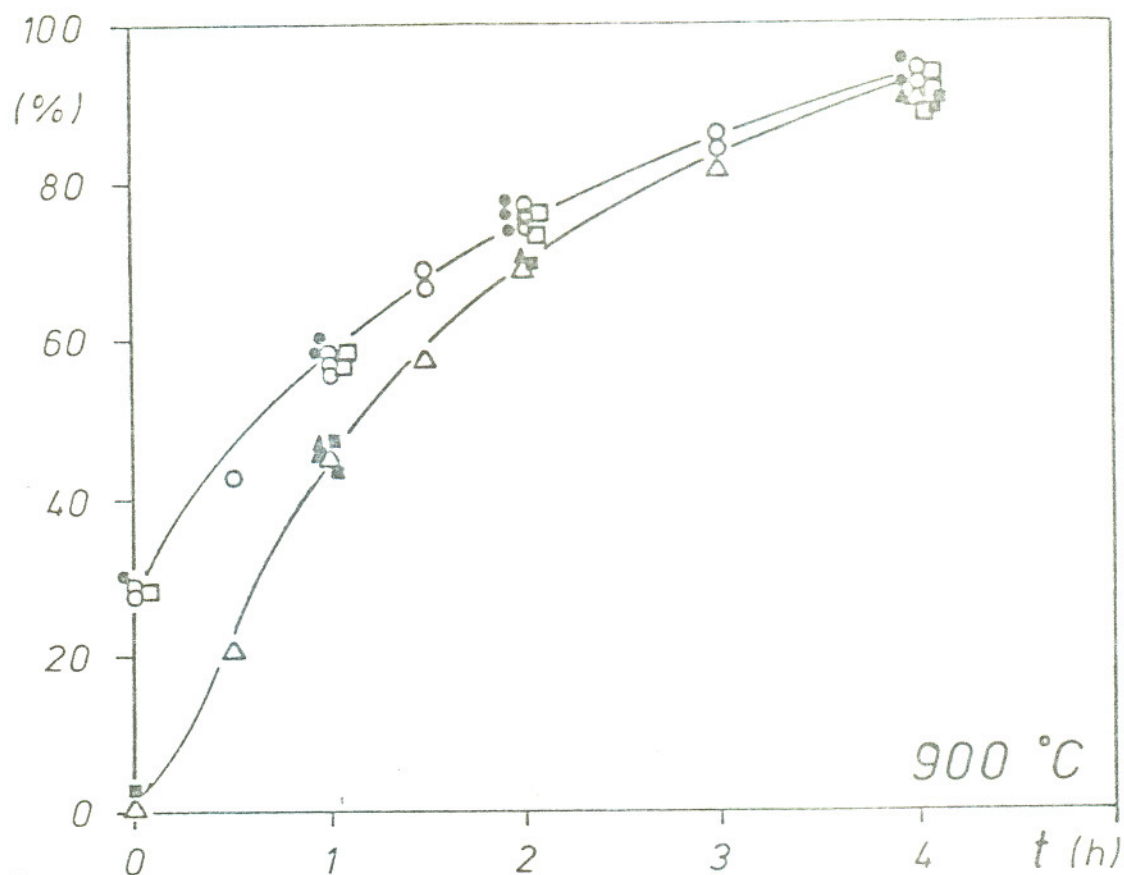


Fig. 17 - Gráficos comparativos de GM e R para as tres pelotas na temperatura de 900°C.

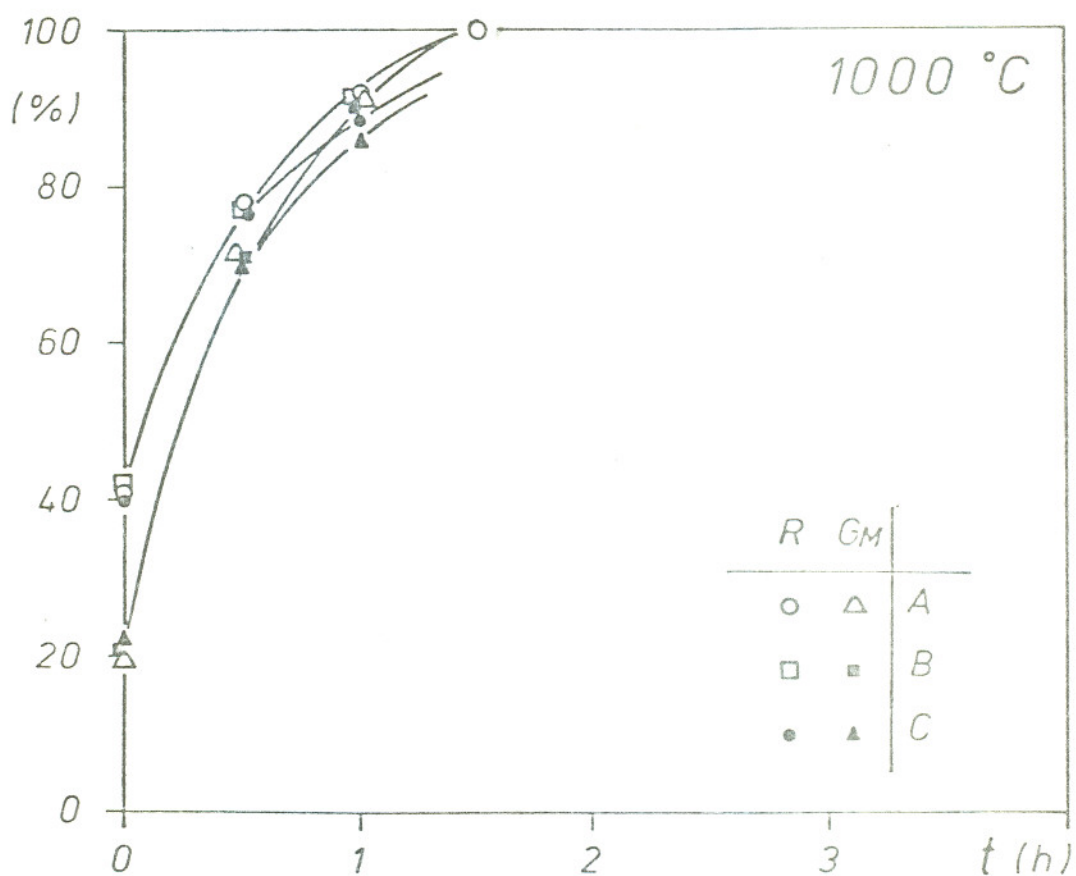


Fig. 18 - Gráficos comparativos de GM e R para as tres pelotas na temperatura de 1000 °C

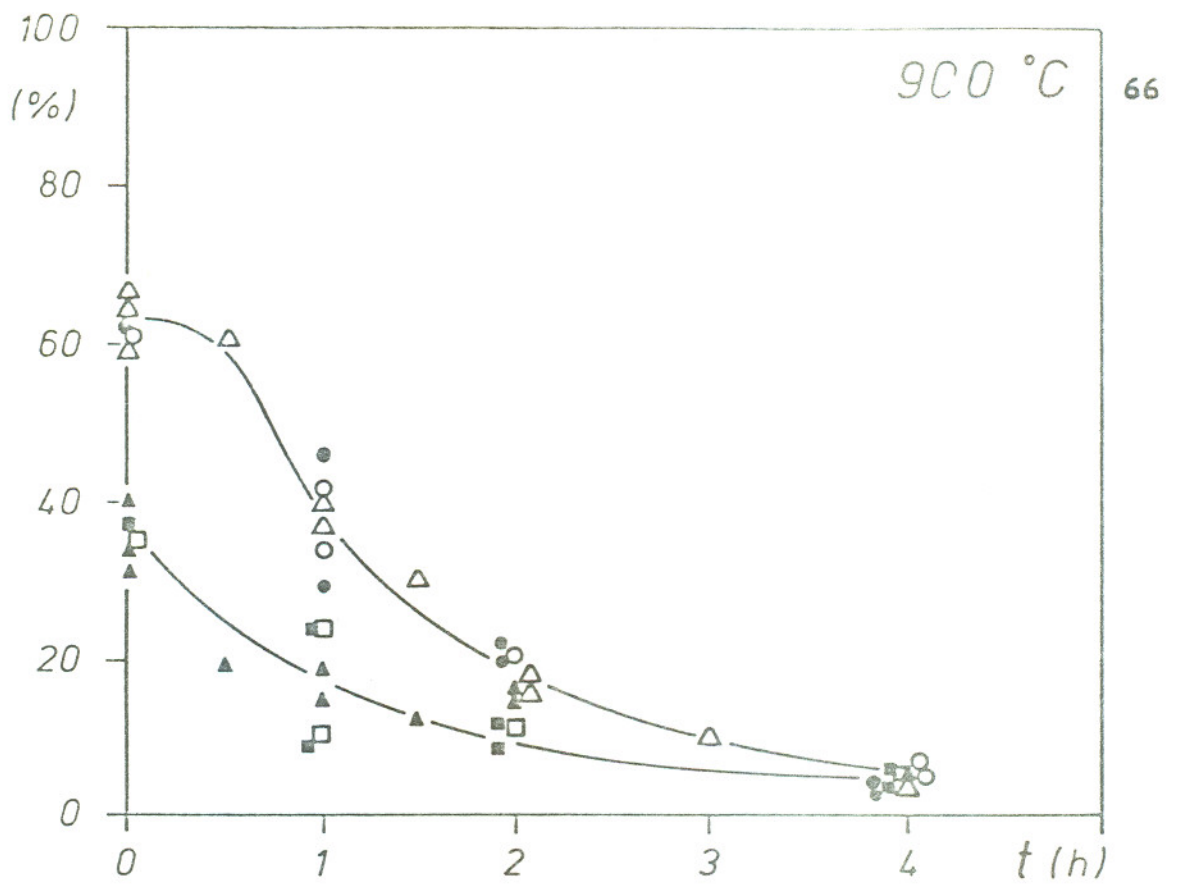


Fig. 19 - Gráficos comparativos das quantidades de Fe total na forma de óxidos, para as tres pelotas na temperatura de 900°C.

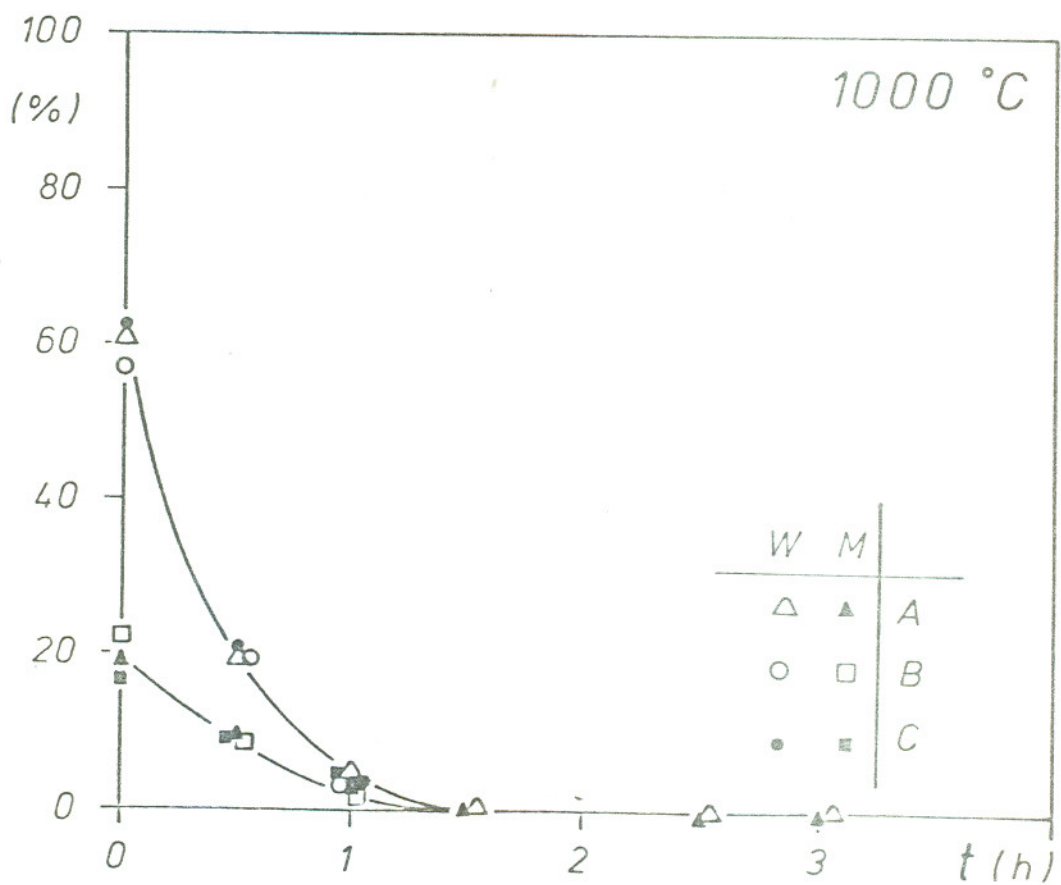


Fig. 20 - Gráficos comparativos das quantidades de Fe total na forma de óxidos, para as tres pelotas na temperatura de 1.000°C.

bela n° 14 não podem ser consideradas como diferentes pois as oscilações estão na ordem das imprecisões da reprodutibilidade, que são um pouco maiores neste caso, devido ao baixo Grau de Redução.

Para a temperatura de 900°C, o número de ensaios realizados - foi maior, traçando-se as curvas de redução para as pelotas B e C. Os resultados obtidos para GM e R foram praticamente iguais, as diferenças sendo menores que as imprecisões atribuídas à reprodutibilidade, como ocorreu para 800°C. Quanto aos resultados para distribuição do ferro total nos diferentes óxidos, a discrepância é maior devido a reprodutibilidade quantitativa destes óxidos ser menor: não só se multiplicam os erros e imprecisões durante os cálculos, como também a precipitação pré-eutetóide da Wustita constitui fonte de imprecisão apreciável.

Os ensaios realizados para a temperatura de 1.000°C, por outro lado, apresentaram um pequeno desvio nas curvas de redução da pelota C em relação as outras duas. Neste caso, houve um atraso na redução para a pelota C a partir de graus de redução bastante elevados, como mostra a figura n° 18. Enquanto as pelotas A e B apresentam um Grau de Metalização da ordem de 91%, depois de uma hora de ensaio nesta temperatura, a pelota tipo C nas mesmas condições metalizou apenas 86%.

Estes resultados estão de acordo com a previsão inicial, feita com base nos resultados anteriores - a gaseificação sendo a etapa mais lenta é a determinante em primeira linha da velocidade total de redução no sistema. A geração de gás no sistema é de tal ordem que a pelota se reduz em velocidade aquém de suas possibilidades intrínsecas. Assim, se esta geração de gás é suficientemente baixa, a ponto de estar abaixo da capacidade de consumo ou transformação por reação daquela pelota que teria a menor velocidade de redução, então a diferença que pudesse existir entre elas não se evidenciará.

Como a velocidade de gaseificação sofre uma influência muito grande com relação à temperatura - expressa pela sua elevada energia de ativação, ao passo que a etapa de redução por CO não é tão sensível a esta mudança (acima de 900°C tem-se principalmente a difusão nos poros comandados a cinética), o aumento de temperatura ten

de a diminuir as diferenças de velocidade entre as duas etapas. Este seria o motivo pelo qual as pelotas não apresentarem diferença no Grau de Metalização para 800 e 900°C. Assim mesmo, para 1.000°C as diferenças só são sensíveis para elevados graus de Redução, nas condições experimentais. Isto significa dizer que, mesmo nesta temperatura, a gaseificação deve ser limitante por um largo intervalo. Somente quando a concentração de oxigênio é bastante baixa e, portanto, os caminhos a serem percorridos na difusão gasosa são bastante grandes, a etapa de redução passa a ser importante no controle cinético. Neste caso, reduzirá mais rápido a pelota que tiver maior permeabilidade aos gases, já que nesta temperatura a etapa importante para a redução é a difusão gasosa.

Estes resultados sugerem que, em relação a escolha das matérias-primas a serem empregadas na redução direta com carvão, se o minério de ferro é usado em uma forma porosa - pelotas por exemplo, as características de redutibilidade são secundárias frente às características de reatividade do carvão. Entretanto, se por um lado pouca diferença ocorreu na velocidade de redução para as diferentes pelotas, por outro lado, o comportamento destas durante a redução divergiu bastante. Na escolha da pelota a ser utilizada deve-se observar, portanto, seu comportamento frente a fenômenos como decrepitação a baixas temperaturas, inchamento e perda de resistência.

4.3.2.2 - Seções Polidas - Morfologia da Redução

As fotografias n^{os} 25, 26, 27, 28, 28 e 30 apresentam as seções polidas das pelotas "A", "B" e "C" antes dos ensaios de redução. Comparando-se os três tipos, vê-se que as diferenças maiores residem na forma e distribuição da porosidade, sendo as pelotas "A" e "B" mais parecidas entre si quanto a sua matriz, em relação a pelota "C".

A pelota "A" apresenta grãos hematíticos de granulometria mais variada que os tipos "B" e "C". A pelota tipo "B" é a que possui a matriz mais homogênea em relação ao tamanho, forma e distribuição dos grãos. A pelota tipo "A" apresenta uma quantidade maior de poros pequenos que a pelota "B", em parte provavelmente associada a maior distribuição granulométrica. A pelota tipo "C", por sua vez, apresenta grãos bem mais homogêneos em tamanho e forma, possuindo pouca poro-

sidade pequena e dispersa, mas sim grandes vazios entre conglomerados mais compactos de grãos.

A análise da morfologia das fases, através da observação microscópica das seções polidas, mostrou que para as três temperaturas consideradas, não ocorreram diferenças significativas com relação às características de cada óxido e dos fenômenos ocorridos, já descritos em 4.1 para pelota "A". A existência de ferro disseminado para temperatura de 800°C, por exemplo, foi verificada para os três tipos de pelotas indiscriminadamente. O mecanismo de partição de grãos e aumento de porosidade também ocorrem identicamente para os três tipos. É necessário ressaltar entretanto, que para as regiões do núcleo ou para as experiências de grau de redução pouco elevado, os grãos grandes e porosos de Magnetita e/ou Wustita constituem uma matriz semelhante à matriz hematítica original. Como as matrizes originais eram diferentes, as porosidades (forma e distribuição) eram também diferentes. A comparação da estrutura para a Pelota A e C após duas e três horas de redução exemplifica bem o que foi dito - fotografias n^os 10 e 31 respectivamente.

É interessante notar que apesar das pelotas apresentarem diferenças de porosidade em temperaturas como 900 e 1.000°C, onde a difusão gasosa nos poros é provavelmente a etapa mais limitante da cinética para a redução, não houve diferença sensível entre seus grãos de redução.

O comportamento das pelotas durante os ensaios também apresentou diferenças, enquanto as pelotas "A" e "B" racharam profundamente durante as etapas de redução, a pelota "C" apresentou uma tendência menor à fissuração. Por outro lado, esta última apresentou uma nítida tendência ao inchamento anormal e perda de resistência - obtendo-se um ferro esponja muito macio e esfarelável. (a própria movimentação dos reatores necessária ao manuseio foi suficiente para gerar finos). As comparações das fotografias 32, 33 e 34 exemplifica o que foi apresentado. Estas características de comportamento das três pelotas são discutidas em mais detalhe no Apêndice 3.

4.4 - ACOMPANHAMENTO DA REDUÇÃO AO LONGO DE UM PERFIL LENTO DE AQUECIMENTO

Os ensaios de redução realizados para verificar a influência da temperatura utilizaram um perfil de aquecimento bastante rápido, de acordo com a necessidade de serem o mais isotérmicos possível - conforme está descrito em 3.3. Para que se tenha uma idéia da evolução da redução ao longo deste perfil rápido, basta acompanhar-se os resultados apresentados para todos os tempos iguais a zero. Isto pode ser feito das tabelas e descrições existentes em 4.1.

Conforme apresentado e discutido anteriormente, a saída dos voláteis na pirólise do carvão durante o aquecimento já inicia a redução das pelotas nos reatores. Dr. F. Rose⁶⁾ refere-se ao poder redutor destes voláteis, em seu trabalho de doutoramento, relacionando-o ao mecanismo de decrepitação ou perda de resistência do minério em baixas temperaturas. A longa permanência do minério sob condições fracamente redutoras (devidas aos voláteis) em um aquecimento lento, gera uma grande quantidade de transformação Hematita → Magnetita, resultando na formação acentuada de finos. H. Leister⁵⁾ estudou a composição dos voláteis do carvão de Charqueadas, muito semelhante ao carvão Butiã-Recreio, demonstrando suas possibilidades redutoras pela existência de quantidade apreciável de CO e H₂. Neste trabalho são apresentadas as variações quantitativas e qualitativas dos gases da pirólise, para uma taxa de aquecimento bastante lenta e outra bastante rápida.

A velocidade de aquecimento dos reatores foi muito maior do que a normalmente encontrada para a carga de fornos rotativos. Entretanto, do ponto de vista da decrepitação, é de se esperar que um aquecimento mais lento não promova sensível aumento de decrepitação, pois os reatores são estáticos. Quanto às composições e quantidades de gás de pirólise, uma diminuição de velocidade de aquecimento para valores semelhantes aos existentes industrialmente, introduziria alterações bastante pequenas, do ponto de vista da redução do minério, se julgarmos pelos valores encontrados por aquela autora.

A diminuição da velocidade de aquecimento, por outro lado, afetaria a temperatura de interação entre os voláteis e o minério e o

tempo disponível para reação. Para que se tenha idéia da ordem de grandeza destas diferenças e verificar possíveis modificações na morfologia da redução, executou-se o acompanhamento da redução ao longo de um perfil de aquecimento semelhante ao de um forno rotativo SL/RN. As experiências realizadas para este perfil seguiram o procedimento descrito em 3.3.2.2. A pelota empregada foi tipo "A" para permitir a comparação com os resultados de 4.1.

Os resultados estão enumerados na tabela nº 19 e graficados contra tempo junto ao perfil de aquecimento, na figura nº 21.

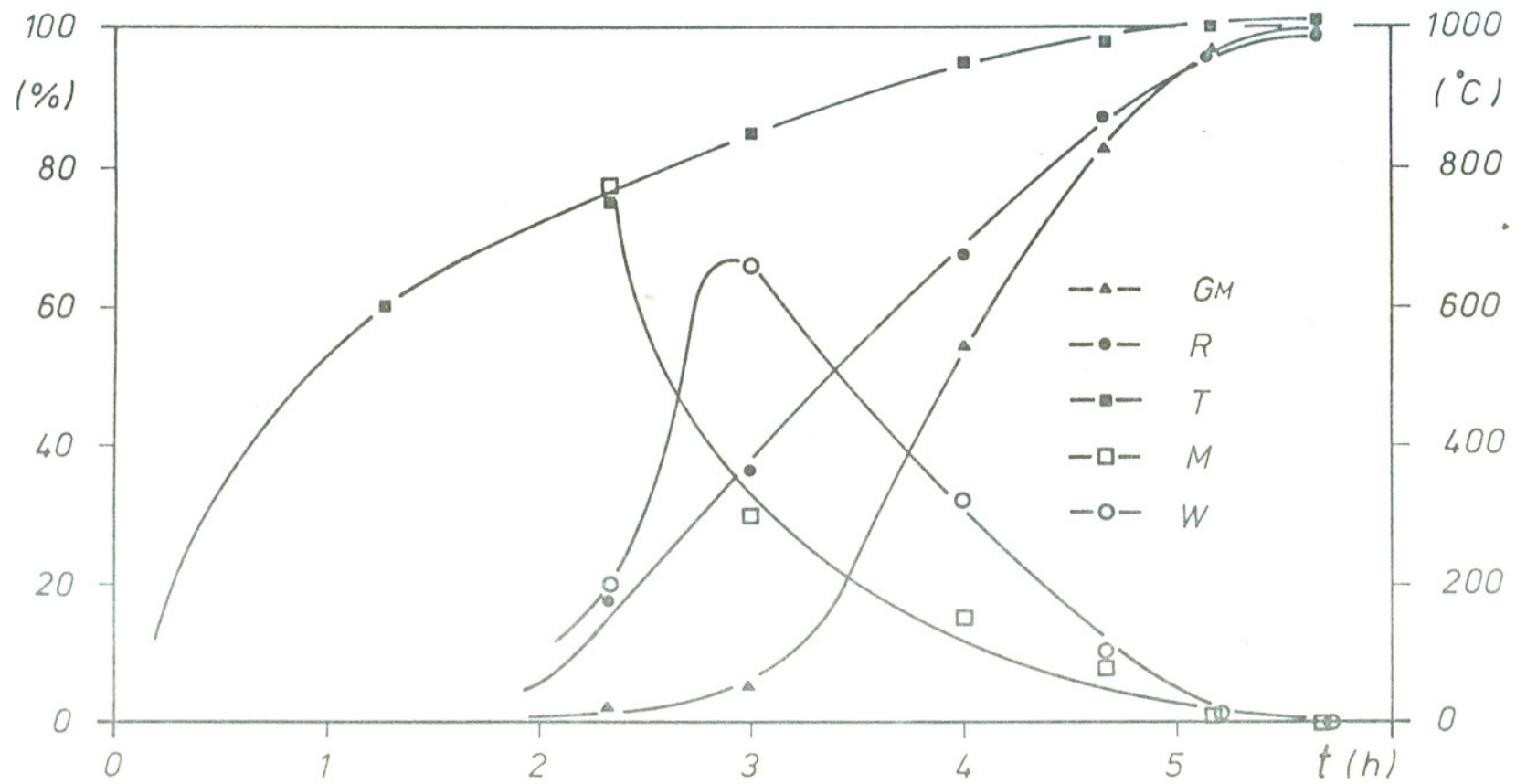
O grau de Redução obtido para a temperatura de 750°C é bem maior que aquele referente ao perfil rápido, para a mesma temperatura. A Hematita, já se encontra totalmente reduzida à magnetita, neste caso. Isto é explicável e, de certa forma, previsível, devido aos tempos mais longos de permanência do sistema em temperaturas próximas de 750°C, resultando em maior aproveitamento dos voláteis. Observe-se que o valor de R associado à ação destes voláteis tem boa adequação àquele referenciado anteriormente.

Como regra geral, observa-se que os valores do R e GM do perfil mais lento são sempre maiores que os do perfil mais rápido para uma mesma temperatura; sendo tanto maior a diferença quanto mais alta for a temperatura considerada. Esta diferença está diretamente relacionada aos maiores tempos de permanência em temperaturas elevadas, para o aquecimento lento, na transição de uma a outra temperatura.

É importante notar, para os resultados obtidos, que apesar de haver mais tempo disponível à reação, até 800°C praticamente nenhum ferro metálico é obtido. A velocidade de metalização realmente começa a aumentar sensivelmente entre 850 e 950°C, como pode ser visto na figura nº 21. Este resultado está de acordo com o salto encontrado nos experimentos semi-isotérmicos, entre 800 e 900°C.

A análise microscópica das seções polidas para 750, 850, 950 e 1.000°C mostram que, desconsideradas as diferenças quantitativas, as estruturas e mecanismos encontrados são iguais àqueles obtidos e descritos para o perfil rápido em 4.1. Isto pode ser exemplificado em resumo pelas fotografias 35 e 36.

Fig 21 - Redução da pelota "A" em perfil lento de aquecimento.



Para fins comparativos, foram preparadas seções polidas de pelotas reduzidas em um forno rotativos industrial SL/RN. Por meio de amostradores de carcaça obtiveram-se amostras de três regiões do forno ao longo de seu comprimento, durante sua operação. Do resfriador, no fim do forno, foi retirada a quarta amostra, que representa o Ferro Esponja tal como é obtido no progresso.

O estudo destas amostras demonstra que a morfologia das diferentes fases é a mesma encontrada para os ensaios de laboratório, cujas características já foram aqui extensivamente descritas. Cabe ressaltar ter-se encontrado nas pelotas do segundo amostrador, uma certa quantidade de ferro disseminado como no ensaio de laboratório.

A grande diferença encontrada está relacionada ao movimento das pelotas no interior do forno - a superfície do ferro esponja está mais fechada, por meio de achatamento (martelamento) dos grãos macios de ferro, a alta temperatura, devido ao movimento de rotação inexistente nos ensaios de laboratório.

As fotografias 37, 38, 39 e 40 das amostras do forno rotativo mostram os aspectos principais citados. Pode-se observar na fotografia 25 a sinterização entre os grãos de ferro da superfície, resultando conglomerados compactos de bordas arredondadas.

4.5 - EXTRAPOLAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho referem-se a redução do minério de ferro pelo carvão para elevadas temperaturas, de uma forma geral. Os estudos realizados em laboratório, com o emprego de reatores estáticos, podem prover uma série de informações sobre as características das reações que ocorrem nos processos que empregam este sistema. O estreito controle de parâmetros tais como temperatura, granulometria, etc., possível em escala de laboratório, permite a análise sistemática da sua influência. Os resultados podem então ser extrapolados, na forma de tendências, para os processos que se utilizam destes constituintes, as quais devem ser analisadas criteriosamente do ponto de vista das diferenças existentes entre os dois sistemas.

A redução direta de minério de ferro, com emprego de carvão não coqueificável como agente redutor, desenvolveu-se nestes últimos anos em escala industrial, através do emprego de fornos rotativos. Na extrapolação dos resultados apresentados neste trabalho, nestes casos, devem ser consideradas principalmente as diferenças relacionadas à influência do movimento da carga e suas implicações. A transmissão do calor no forno rotativo, por exemplo, está diretamente relacionado ao movimento da carga em seu interior, pela convecção sólida das partículas que se aquecem em seu percurso na superfície²²⁾. Fenômenos como segregação, bastante comum na operação dos fornos rotativos, dificultam sobremaneira o aquecimento uniforme da carga. Assim, da heterogeneidade térmica da carga na seção radial, pode-se admitir a existência de velocidades diferentes de aquecimento até as temperaturas efetivas de processo, com relação às diversas posições. Schnabel²²⁾ mediu temperaturas em diversas posições radiais da carga e encontrou diferenças significativas (maiores que 100°C), até mesmo na zona de redução. Dos resultados obtidos em laboratório pode-se inferir a importância destas diferenças sobre a cinética global do processo. A elevada velocidade de redução encontrada para temperaturas de 1.000°C e 1.050°C, apesar do emprego de uma alta velocidade de aquecimento, mostra a estreita relação existente entre a velocidade de aquecimento da carga nos fornos rotativos e o rendimento deste processo.

5 - OBSERVAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Baseando-se na análise dos resultados obtidos das experiências realizadas, foi possível constatar-se que, com relação à redução direta com emprego do carvão Butiá-Recreio:

- A influência da temperatura sobre o sistema é muito acentuada, principalmente com relação à formação de ferro metálico. Verificou-se uma queda drástica na redução da Wustita para temperaturas inferiores a 900°C, sendo praticamente inexistente abaixo de 800°C.

- Os voláteis da pirólise do carvão, durante o aquecimento, apresentaram boas características redutoras, sendo responsáveis pela total transformação da Hematita e parcial redução da Magnetita.

- Tem-se completa transformação de Hematita e grande redução da Magnetita antes de haver formação considerável de ferro metálico no sistema.

- A composição dos gases no sistema permaneceu praticamente inalterada durante o intervalo que corresponde à redução da Wustita, até elevados valores de metalização, sendo seu valor próximo do de equilíbrio para a redução.

- Os resultados experimentais do grau de redução x tempo adequaram-se bem aos modelos cinéticos da reação de primeira ordem para núcleo reagido e topoquímico, mas não permitiram identificar qual dos dois mecanismos é o atuante.

- A variação dos valores encontrados para as constantes de velocidade destes modelos com a temperatura apontou um valor para $E \approx 47$ Kcal/mol, para o sistema.

- Os três tipos de pelotas ensaiados, comparadas quanto ao grau de redução, não apresentaram diferenças significativas, a não ser para elevadas temperaturas e graus de metalização (vide figura nº 18).

- A Magnetita, de características de formação a baixas temperaturas, apresentou-se muito porosa, bem como a Wustita encontrada para baixos graus de redução.

- A formação de ferro na forma de Whiskers foi bastante comum

para o sistema, e parece estar relacionada aos grandes aumentos de volume verificados durante a redução.

- A 800°C a formação da fase metálica apresentou-se bastante disseminada na secção da pelota, diminuindo rapidamente esta tendência não topoquímica com o acréscimo de temperatura.

- A temperatura de 1.000°C e, principalmente, 1.050°C aparecem fortes tendências à sinterização das pelotas entre si.

- Um mecanismo de desmanchamento da matriz das pelotas aparece durante a redução, resultando em aumento da porosidade destas e conseqüente diminuição dos grãos da matriz.

Finalmente, concluiu-se que, apesar da elevada reatividade do carvão empregado, a alta redutibilidade associada às características porosas das pelotas faz com que a etapa de gaseificação seja limitante em primeira linha da velocidade global do processo de redução, durante a formação de ferro metálico. Assim, a reatividade do agente redutor apresentou-se mais importante do que a redutibilidade das pelotas, sendo a velocidade de redução da Wustita, no sistema, um valor bem menor que a velocidade máxima teórica de redução - para este óxido. Esta situação mostrou-se válida até GM da ordem de 80 a 90% a 1.000°C, para as condições experimentais.

Cabe ressaltar que, apesar de semelhantes velocidades de redução, as pelotas apresentaram características físicas bem diferenciadas, que devem ser levadas em consideração na sua escolha para utilização em fornos rotativos.

6 - SUGESTÕES

Para dar continuidade ao estudo da redução direta com carvão, aqui iniciado, sugere-se:

a) Estudar o comportamento cinético do sistema para diversas granulometrias de minério e carvão.

b) Utilizar-se outros carvões disponíveis ao uso da redução direta, comparando-se os resultados da redução às suas características de reatividade medidas pelos métodos usuais.

c) Estudar a redução quando se utiliza "lump ore".

d) Estudar as causas e mecanismos do inchamento anormal e perda de resistência mecânica das pelotas, encontrados no decorrer deste trabalho.

e) Construir um forno rotativo de laboratório tipo Salvis ou K.T.O para estudar fenômenos relacionados ao movimento.²³⁾

7 - SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------|--|
| M.E.V. | - Microscópio Eletrônico de Varredura. |
| H | - Hematita, Fe_2O_3 . |
| M | - Magnetita, Fe_3O_4 . |
| W | - Wustita, FeO . |
| Fe^0 | - Ferro metálico, porcentagem (em peso) de ferro total na forma metálica. |
| Fe_{tot} | - Ferro total, quantidade total de ferro existente na amostra, tanto na forma metálica como iônica, expressa em porcentagem de peso. |
| b.s. | - Base seca. |
| $C_{fixo(b.s.)}$ | - Carbono Fixo, porcentagem (em peso, base seca), de matéria carbonosa na amostra. |
| GM | - Grau de metalização, porcentual. |
| R | - Grau de redução, porcentual. |
| \bar{R} | - Grau de redução médio em um intervalo de tempo. |
| f | - Fração convertida de reagente, redução fracionária. |
| δ | - Fração de espessura da partícula que constitui a camada de produto. |
| h | - Altura de carga no reator, cm. |
| $\frac{C_{fixo}}{Fe}$ | - Relação entre Carbono Fixo e Ferro (em peso). |
| t | - Tempo de redução isotérmica, minuto ou hora. |
| t^* | - Tempo normalizado, razão entre tempo experimental e o necessário para se obter $R = 100$. |
| P_{Ai}, P_{Af} | - Peso de pelotas (em base seca), antes e depois do ensaio de redução respectivamente, g. |
| P_{oi} | - Peso inicial de oxigênio contido na amostra de peso P_{Ai} , g. |
| w_o | - Peso da partícula, g. |
| w | - Peso de material reagido, g. |
| do | - Densidade da partícula, g/cm^3 . |

| | |
|--|---|
| ΔV | - Variação relativa de volume, (%). |
| $[a]_i$ | - Concentração inicial do elemento "a", mois.cm^{-3} . |
| $[a]_f$ | - Concentração final do elemento "a", mois.cm^{-3} . |
| ΔC^* | - Diferença entre as concentrações de CO no sistema e no equilíbrio, mol.cm^{-3} . |
| $\frac{d \text{CO}}{dx}$ | - Gradiente da concentração de CO na direção perpendicular à superfície, mois.cm^{-4} . |
| $\frac{d \text{CO}_2}{dx}$ | - Gradiente da concentração de CO_2 na direção perpendicular à superfície, mois.cm^{-4} . |
| $\frac{d\text{CO}'_1}{dt}, \frac{d\text{CO}'_2}{dt}$ | - Quantidades de CO consumido e CO_2 gerado na etapa de redução, por unidade de tempo, mois.s^{-1} . |
| $\frac{d\text{CO}''_2}{dt}, \frac{d\text{CO}''_1}{dt}$ | - Quantidades de CO_2 consumido e CO gerado na etapa de gaseificação, por unidade de tempo, mois.s^{-1} . |
| $\frac{dO}{dt}$ | - Velocidade de redução expressa pela variação da quantidade de oxigênio no sistema, mois.s^{-1} . |
| $\frac{dC}{dt}$ | - Velocidade de gaseificação expressa pela variação da quantidade de C_{fixo} no sistema, mois.s^{-1} . |
| $\frac{dR}{dt}$ | - Velocidade de redução. |
| v_r | - Velocidade de redução, $\frac{dR}{dt}$ |
| \bar{v}_R | - Velocidade média de redução em um intervalo Δt . |
| $v_{R\text{max}}$ | - Velocidade de redução máxima teórica. |
| P_i | - Pressão parcial do componente "i". |
| $p\text{CO}_s$ | - Pressão parcial de CO no sistema. |
| $p\text{CO}_{\text{eq}}$ | - Pressão parcial de CO no equilíbrio. |
| Δp^* | - Diferença entre a pressão parcial do gás reagente no sistema e no equilíbrio. |

| | |
|---------------------|---|
| P_i | - Pressão do componente i no sistema, atm. |
| P_{tot} | - Pressão total do sistema, atm. |
| $\frac{dPCO_2}{dx}$ | - Gradiente de pressão de CO_2 na direção perpendicular a superfície, $atm.cm^{-1}$. |
| $\frac{dPCO}{dx}$ | - Gradiente de pressão de CO na direção perpendicular a superfície, $atm.cm^{-1}$. |
| n | - Ordem da reação com relação a concentração de um reagente. |
| μ | - Relação entre as velocidades de redução e gaseificação. |
| j_i^* | - Velocidade de difusão do componente "i", $mois.s^{-1}.cm^2$. |
| D_i | - Coeficiente de difusão do componente "i", $cm^2.s^{-1}$. |
| D_p | - Coeficiente de difusão gasosa nos poros, $cm^2.s^{-1}$. |
| γ | - Volume dos poros em relação ao volume total da partícula. |
| ξ | - Fator de labirinto ou tortuosidade, (empírico). |
| A | - Superfície de reação, cm^2 . |
| A_0 | - Fator de frequência, s^{-1} . |
| T | - Temperatura absoluta, °K. |
| R | - Cte. universal dos gases, $cal.^{\circ}K^{-1}.mol^{-1}$. |
| E | - Energia de ativação, $Kcal.mol^{-1}$. |
| K | - Constante de velocidade, s^{-1} . |
| K_1 | - Constante de velocidade da etapa de redução, s^{-1} . |
| K_2 | - Constante de velocidade da etapa de gaseificação, s^{-1} . |
| r_i | - Raio do núcleo não reagido da partícula, cm. |
| r_0 | - Raio da partícula, cm. |
| $\frac{r_i}{r_0}$ | - Raio normalizado. |

- K - Constante de equilíbrio.
- Z° - Energia livre padrão, Kcal.mol^{-1} .
- $|a|''$ - Vacância do ion "a".
- $|e|^\cdot$ - Deficiência de eletron.
- $a|a|$ - Ion "a" em sua posição normal na rede.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01) Castellan, J.L. : "Cinética da Gaseificação de Carvão-I" Tese de mestrado COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 1978.
- 02) Chatterjee, A. : Chakravarty, P.K. : "The Tisco Study - Direct Reduction in India". Iron and Steel International. 201-214, June 1976.
- 03) Rangel, R.H. : "O Balanço Energético e a Quantificação de Transferência de Massa Entre Fases Como Meio de Determinação das Condições de Operação Ideais de Uma Unidade de Redução Direta Tipo SL/RN". ILAFA. 11-20. 1977
- 04) Serbent, H e Krainer, H. : "Untersuchungen zur Erzeugung von Eisenschwamm im Drehrohfen". Techn.Mitt.Krupp 23 (2). 49-68.1965.
- 05) Leister, H. : "Propriedades do Carvão da Jazida de Charqueadas, Rio Grande do Sul, com Vistas à Redução Direta de Minérios de Ferro em Forno Rotativo". Tese para concurso a professor titular-UFRGS. RS.
- 06) Rose, F. : "Emfluss der Fluchtigen Bestandteile von Kohle auf das zerfallsverhalten von Eisenerz bei der Reduktion im Drehrohfen". Tech. Universität Berlin. Berlin. 1975.
- 07) Brill-Edward, H. : Stone, H.E.N. and Daniell, B.L. : "Effect of Structural Changes on the Reduction Strength of Compacted and Sintered Hematite". JISI. 1565-1577. Dec. 1969.
- 08) Bradshaw, A.F. and Matyas, A.G. : "Structural Changes and Kinetics in the Gaseous Reduction of Hematite". Metall.Trans.B. Vol. 7B. 81-87. March, 1976.
- 09) Brill-Edwards; Daniel, B.L.; Samuel, R.L. : "Structural Changes Accompanying the Reduction of Polycrystalline Haematite". JISI 361-368. April 1965.
- 10) Wenzel, W.; Gudenau, H.W.; Daldrup, H.G.; Serbent, H. : "La Precipitación del Hierro y su Influencia en la Reducción de Minerales Finos en Horno Tubular Rotativo". Stahl und Eisen 97.741-746. Juli. 1977.
- 11) Edström, J.O. : "The Mechanism of Reduction of Iron Oxides". JISI. 289-303. Nov. 1953.

- 12) Walker, R.D.; Carpenter, D.L. : "Influence of Reducing Gas Composition on the Structure and Reducibility of Iron Ores". JISI. 67-74. Jan. 1970.
- 13) Schürmann, E.; Beer, H.; Willems, J. : "Die Sauerstoffabbgeschwindigkeit bei der Reduktion von Eisenerzen mit einem Gasgemisch aus Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Stickstoff". Archiv für das Eisenhüttenwesen 9. (567). 509-519. Set. 1960.
- 14) Ghosh, R.S.; De, N.G.; Singh, J.; Lahiri, A. : "A Study of Ore-Char Briquettes and Their Reduction Kinetics". Iron and Steel International. 459-471. Dec. 1975.
- 15) Cooper, A.R.; Jeffreys, G.V.: "Chemical Kinetic and Reactor Design". Oliver and Boyd - Edimburg, Great Britain. 1971.
- 16) Krainer, H. : "Untersuchungen zur Erzeugung von Eisenchwamm im Drehrohrfen". Techn. Mitt. Krupp 23 (2). 49-68. 1965.
- 17) Mc Kewan: "Kinetics of Iron Ore Reduction". Transactions of AIME, volume 212, 791-793. Dec. 1958.
- 18) Beeton, T.B. : "Reducibility Measurements of B.F. Burdens". JISI. 201 913-922.
- 19) Bogdandy, L.von, Engell, H.J.: "The Reduction of Iron Ores Scientific Basis and Technology". Springer-Verlag Verlin Heilder-
verg New York, 1971.
- 20) Heynert, et alii : "Consumo de Coque no Alto Forno e Reatividade do Coque". Stahl und Eisen 80 (15) 983-987. Jul. 1960.
- 21) Srinivasan, N.S.; Lahiri, A.K. : "Studies on the Reduction of Hematite by Carbon". Metall. Trans. B. Volume 8B. 175-178. March. 1977.
- 22) Schnabel, W. : "Zur Wärmeübertragung bei der Direktreduktion im Drehrohrfen". Technische Hochschule Aache . 1977.
- 23) "Test Methods for Ores and Coals". Paper presented to the Technical SL/RN - Meeting. Frankfurt, 4/5 June.1975.
- 24) ABM: "Curso Sobre Redução de Minério de Ferro em Alto-forno". ABM - 2ª Edição. 1974.
- 25) Spitzer, R.H.; Manning, F.S. and Philbrook, W.O. : "Mixed-Control Reaction Kinetics in the Gaseous Reduction of Hematite".

Transactions of the Metallurgical Society of AIME. Volume 236, 726-741. May, 1966.

- 26) Morrison, A.L. et alii: "Microstructure of Metallized Iron Ore Pellets Reduced by Coal Char in a Rotary kiln Simulator". Iron-making n° 1. 39-44. 1978.
- 27) Correspondência particular com Engº Gil Muniz. Companhia Vale do Rio Doce, Rua São Paulo, 351-11º Andar. Belo Horizonte, MG. CEP 30.000.
- 28) Correspondência particular com Dr. R.D. Walker (Technical Notes Buehler section 6). University College of South Wales and Monmouthshire, Department of Metallurgy. Cathays Park, Cardiff. Great Britain.
- 29) Correspondência particular com Dr. F. Rose. Lurgi Gesellsch. R. Chemie U. Hüttentechnik. Gervinussts. 17/19. Frankfurt/M-BRD.
- 30) Correspondência particular com Ing. Westemberger. Metallgesellschaft AG. Reuterweg 14. D-6.000 Frankfurt/M. BRD.
- 31) Pokhvisnev, A.N.; Spektor, A.N.; Yusfin, Yu. s.; Basilevich, T. and Pyrikov, A.N. : "Behaviour of Iron Ore Materials During Reduction". Stal in English. 85-91. Feb. 1970.
- 32) Schenck, H. et alii. : "Anderung der Pelleteigenschaften mit steigendem Reduktionsgrad!". Stahl und Eisen . 1065-1070. Se, 1967.
- 33) Kortmann, H. et alii. : "Influence de la gangue sur le gonflement des boulettes de minerai de fer". Sthal und Eisen. 93(11) 463-472, Maio 1973.
- 34) Kortmann, H.A.; Burghardt, O.P.; Grover, B.M.; Koch, K.: "Effect of Lime addition Upon the Behaviour During the Reduction of Iron Ore Pellets". Transactions of SME. Vol. 254. 184-192. June 1973.
- 35) Meyer, K. von et alii. : "Zerfall hocheisenhaltiger Pellets Während der Reduktion". Stahl und Eisen. 11 (87). 654-660, jun. 1967.
- 36) Wenzel, w. ; Gudenau, H.W.; Pothenkandth, M.; Chatty, R.S.: "Whisker Growth During the Reduction of Iron Ores". Trans. SME AIME. Vol. 252. 289-294. Sept. 1972.

A P Ê N D I C E S:

1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA REDUÇÃO E GASEIFICAÇÃO

1.1 - TERMODINÂMICA

1.1.1 - Sistema Fe/O

O diagrama binário Fe/O está mostrado na figura nº22, não estando representada a zona de solubilidade do oxigênio no ferro, por ser extremamente pequena. No diagrama podem ser vistos compostos estáveis formados entre oxigênio e ferro. O Fe forma com o oxigênio três compostos estáveis que são $Fe_{1-y}O$, Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

A Hematita, Fe_2O_3 tem estrutura cristalina romboédrica do tipo coridon onde os íons de oxigênio estão arranjados em uma estrutura hexagonal compacta com 2/3 dos interstícios octaédricos ocupados por íons de Fe^{+++}

A Magnetita, Fe_3O_4 por sua vez, cristaliza no sistema cúbico, constituindo um espinel inverso, onde a célula unitária é constituída por 32 íons de oxigênio e 24 íons de ferro, tendo 64 interstícios tetraédricos e 32 octaédricos. Portanto, os íons maiores de oxigênio formam uma rede cúbica de corpo centrados e os íons menores de Fe^{++} e Fe^{+++} se distribuem nos interstícios. Sendo um espinel inverso, teremos que 8 Fe^{+++} estarão nos interstícios tetraédricos e 8 Fe^{++} juntamente com 8 Fe^{+++} estarão nas posições octaédricas.

A Wustita, como pode ser visto no diagrama, é um óxido instável abaixo de 750°C, quando ela se decompõe eutetóidicamente em Magnetita e $Fe\alpha$. A Wustita, diferentemente da Magnetita e Hematita não apresenta uma relação estequiométrica definida entre Fe e O, como pode se deprender do diagrama, devendo-se representar portanto por $Fe_{1-y}O$. Este "excesso de oxigênio" deve ser tomado como sendo uma deficiência de Ferro, e assim na fórmula, o "y" é a fração molar de vacâncias de íons de Ferro; ou seja, a relação entre o número de vacâncias de Fe^{++} e o número total de interstícios possíveis de serem o

cupados, na unidade molar. O sistema cristalino da Wustita, semelhante ao da Magnetita, é o sistema cúbico (estrutura tipo NaCl). Nele os oxigênios estão arranjados no retículo de corpo centrado com os íons de Ferro colocados nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. Para que se tenha neutralidade de carga, tendo-se em vista o fato de existirem vacâncias de Fe^{++} , deve-se ter uma quantidade adequada de íons Fe^{+3} , distribuídos nos interstícios, ocupando lugares que deveriam ser ocupados por íons Fe^{++} .

As cargas positivas em excesso podem migrar através da rede, por meio do intercâmbio de carga entre os íons de Ferro divalentes e trivalentes. Esta movimentação de carga é a responsável pelas características de condutividade da Wustita. As vacâncias de Ferro, por sua vez, permitem que os íons Metálicos se movam através do retículo, pulando de uma posição para outra, avançando assim em cada salto, um intervalo de rede. A migração de uma vacância através destas mudanças de posição de íons vizinhos de Ferro, resulta numa migração de íons no sentido oposto ao da migração da vacância.

1.1.2 - Termodinâmica de Redução de um Óxido Metálico Pelo CO

Tem-se a reação reversível:



, que procede da esquerda para a direita se ΔZ para a redução for negativa, ou seja quando o potencial termodinâmico (energia livre) do sistema decrescer na transição do estado inicial para o estado de equilíbrio.

Expressando-se a constante de equilíbrio pela pressão parcial dos gases (admitindo-se Me e MeO na forma sólida pura, e portanto - de atividades iguais a 1).

$$K = \frac{pCO_2}{pCO} \quad \{27\}$$

O valor constante de equilíbrio pode ser encontrado por:

$$\ln K = \frac{-\Delta Z^\circ}{RT} \quad \{28\}$$

onde ΔZ é o potencial padrão isotérmico e isobárico

$$\Delta Z^\circ = \Delta Z_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta Z_{\text{CO}}^\circ - \Delta Z_{\text{MeO}}^\circ$$

sendo os valores de $\Delta Z_{\text{CO}_2}^\circ$, $\Delta Z_{\text{CO}}^\circ$, $\Delta Z_{\text{MeO}}^\circ$ determinados

dos diagramas de Ellingham que trazem os potenciais termodinâmicos de formação dos óxidos para as diferentes temperaturas.

Conhecida a constante de equilíbrio para uma temperatura de reação, é possível então calcular-se a composição da fase gasosa para o equilíbrio; pois se p_{CO} e p_{CO_2} são os valores das pressões parciais de CO e CO_2 respectivamente, então

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \quad \{30\}$$

Resultando a relação entre as pressões parciais e a constante de equilíbrio

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{K}{1 + K} \quad \{31\}$$

e

$$p_{\text{CO}} = \frac{1}{1 + K} \quad \{32\}$$

Uma vez que pela estequiometria da reação as quantidades de gás são iguais às geradas, tem-se do princípio de Le Chatelier, que as composições de gás para o equilíbrio não são afetadas pela pressão.

Abaixo de 570°C, a Magnetita transforma-se diretamente em Ferro, o que pode ser inferido do diagrama Fe-O, pois a Wustita não é estável abaixo desta temperatura. Isto também pode ser visto dos diagramas de Ellingham, pois as linhas para FeO-Fe e Fe₃O₄-FeO se cortam a 570°C.

1.1.3 - Equilíbrio de Boudouard

A reação de formação de monóxido de carbono



endotérmica ($\Delta H_{298} = 41,2 \text{ kcal/mol}$) tem para constante de equilíbrio.

$$K = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad \{33\}$$

Como no caso anterior, K também pode ser calculado para as diferentes temperaturas por meio da fórmula {28}, sendo:

$$\Delta Z^\circ = 2\Delta Z^\circ_{CO} - \Delta Z^\circ_{CO_2} \quad \{34\}$$

Como

$$P_{CO} + P_{CO_2} = P_{tot} \quad \{35\}$$

, pode-se calcular através dos valores de K as

composições gasosas do sistema para diferentes temperaturas.

Se p_{CO} e p_{CO_2} são as pressões parciais de CO e CO_2 respectivamente, então de

{30}tem-se:

$$P_{CO} = p_{CO} \times P_{tot} \quad \{36\}$$

$$P_{CO_2} = p_{CO_2} \times P_{tot}$$

Resultando:

$$K = \frac{(p_{CO})^2 P_{tot}}{(1 - p_{CO})} \quad \{37\}$$

As composições assim obtidas para as diferentes temperaturas e pressões podem ser plotados como na figura nº 23. Este equilíbrio é conhecido por equilíbrio de Boudouard.

Como pode ser notado, a constante de equilíbrio K para esta reação é muito afetada pela temperatura.

De acordo com o princípio de La Chatelier, um aumento de temperatura desloca o equilíbrio no sentido de maior formação de CO, como se pode ver na figura, por ser a reação endotérmica.

A figura mostra também que a composição de equilíbrio para cada temperatura depende da pressão, como se vê na expressão para a constante de equilíbrio, que é função de P_{tot} . Qualitativamente, através da aplicação do princípio de Le Chatelier, vê-se facilmente que uma diminuição da pressão promove maior gaseificação, uma vez que o volume da fase gasosa aumenta com o processo desta reação.

A curva de equilíbrio apresentada na figura nº 23 divide as composições em duas zonas:

a) uma zona de composições à direita, em que o sistema está fo

ra do equilíbrio e a reação é de gaseificação. Note-se que para temperaturas superiores à 1.000°C a 1 atmosfera de pressão o CO é muito estável e a composição da fase gasosa é de 100% CO.

b) uma zona à esquerda da curva de equilíbrio, onde a reação se dá no sentido inverso, ou seja decomposição do CO com deposição de carbono (Carbon black). À medida que se tem um abaixamento de temperatura a cinética desta reação de deposição de C se torna cada vez mais desfavorável. Abaixo de 200°C esta reação praticamente para e a composição gasosa permanece em um equilíbrio meta-estável.

1.1.4 - O Diagrama Ferro-Oxigênio-Carbono

Combinando-se os diagramas de redução dos óxidos de ferro por CO e o equilíbrio de Boudouard em um mesmo sistema de coordenadas, temperatura x CO (%) na mistura, obtemos o diagrama da figura nº 24 também conhecido por diagrama Baur-Glössner.

Aplicando a regra das fases, vemos que o equilíbrio entre Me-C-MeO-CO-CO₂ fica determinado estabelecida a pressão do sistema e correspondete à intersecção das curvas - ponto O.

O sistema estará fora do equilíbrio para qualquer outro ponto do diagrama. Por exemplo, para temperaturas maiores que a do ponto "O" a composição de equilíbrio para Boudouard (ponto "a") é mais rica em CO que a composição de equilíbrio para a redução do FeO por CO (ponto "b"). Neste caso as condições são termodinamicamente favoráveis à redução do FeO, com conseqüente formação de CO₂, tendendo a composição a aproximar-se do ponto "a". Portanto para uma temperatura T, a composição do sistema será um valor compreendido entre os valores de equilíbrio para as duas reações. Este valor será uma função da relação existente entre as velocidades de cada reação, processando-se a redução até que se extinga C ou FeO no sistema.

Vê-se que para temperaturas menores que 710°C não é mais possível a redução da Wustita à Ferro, uma vez que as composições de equilíbrio para Boudouard estão abaixo da linha de equilíbrio para esta fase.

O limite Magnetita-Hematita, que não aparece no diagrama, confunde-se com o eixo $p\text{CO} = 0$ pois bastam traços deste gás na composi

ção gasosa para que a reação se processe..

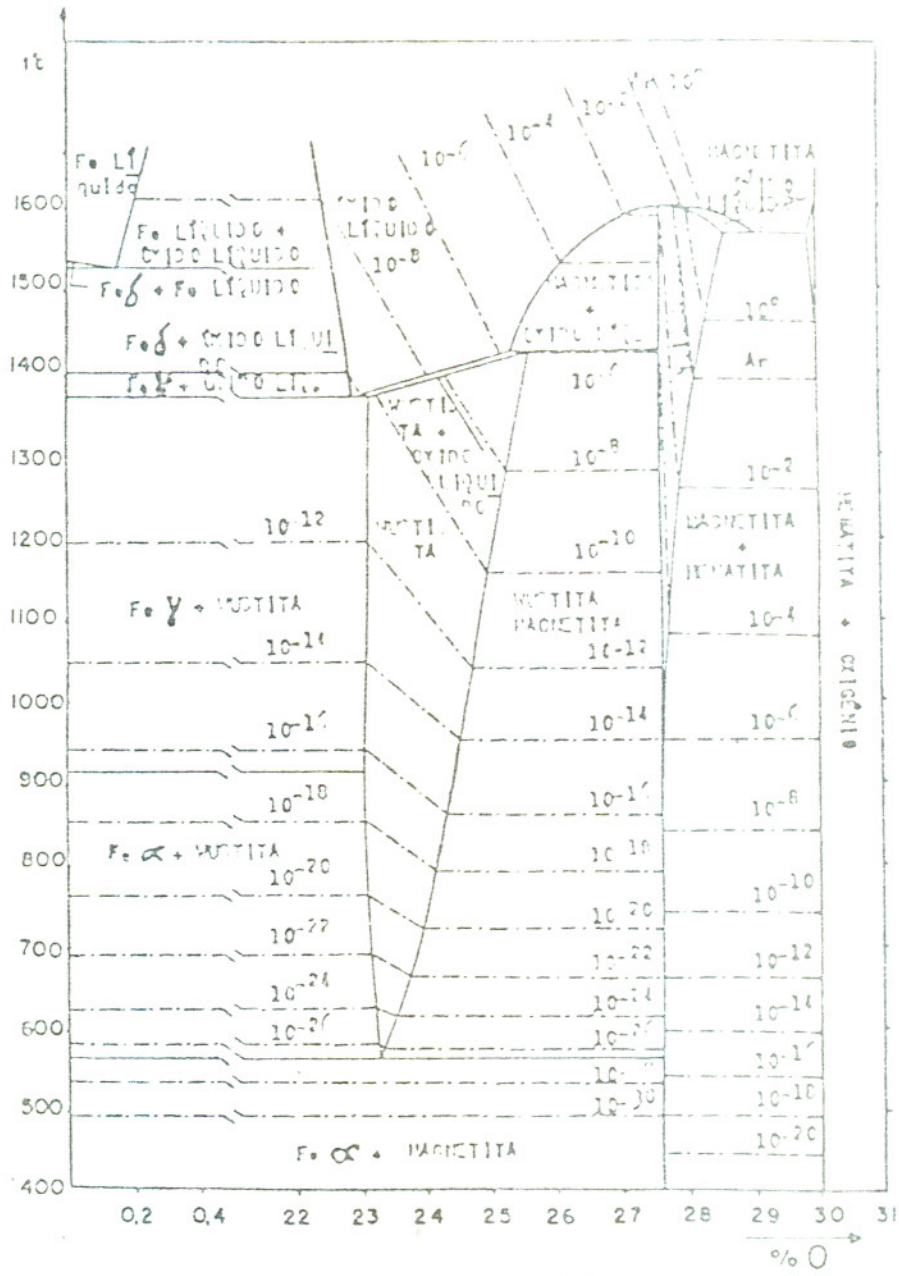


Fig. 22 - Diagrama Fe-O ²⁴⁾.

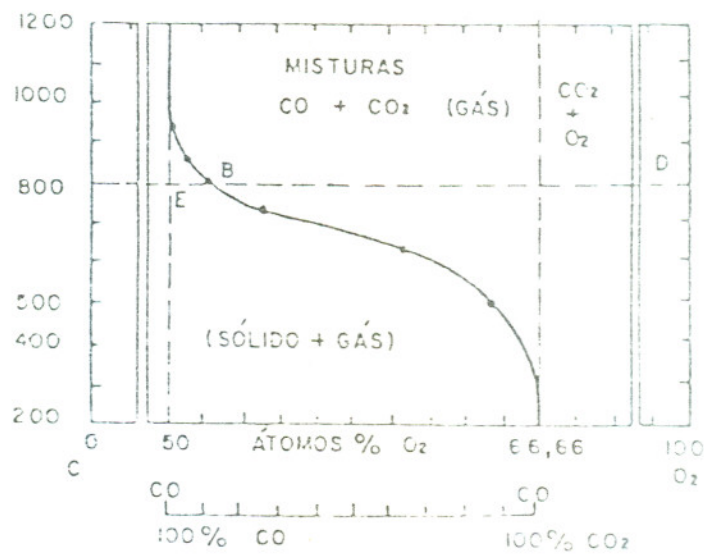
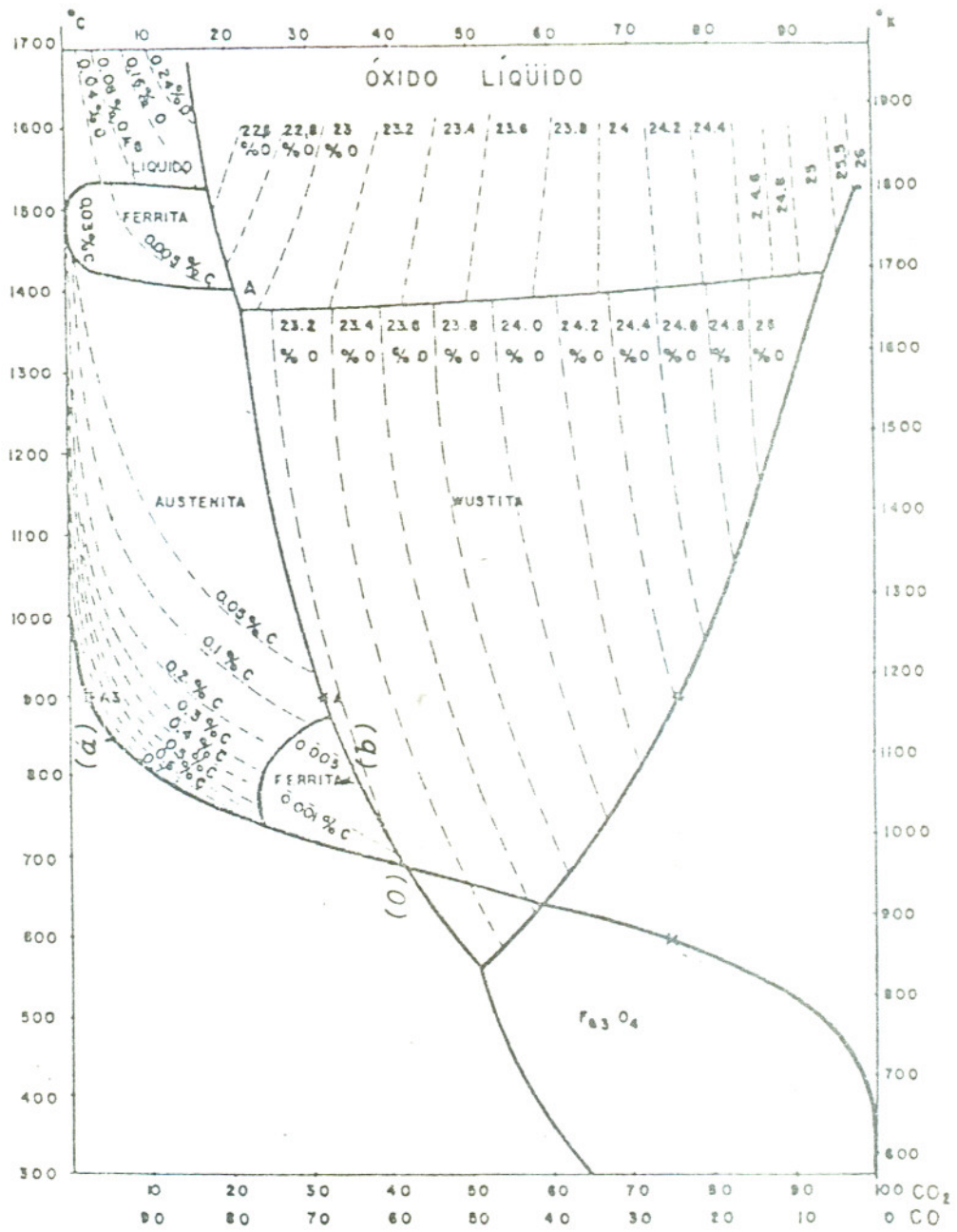


Fig. 23 - Equilibrio de Boudouard. ²⁴⁾

Fig. 24 - Diagrama Baur-Glössner²⁴⁾.

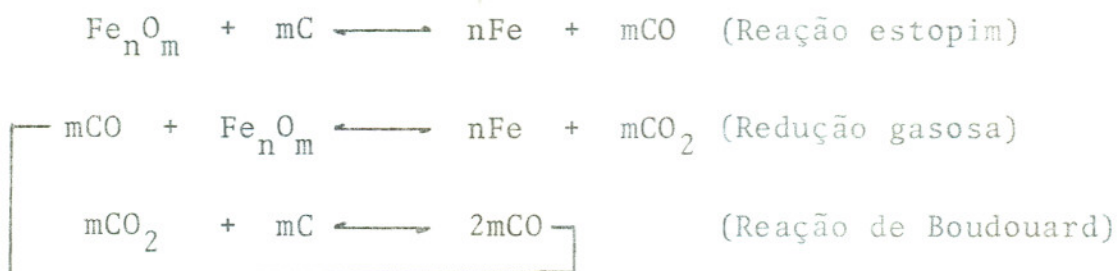


1.2 - CINÉTICA DA REDUÇÃO E GASEIFICAÇÃO

1.2.1 - Redução Direta: Reação no Estado Sólido Entre C e Óxidos de Ferro

De acordo com o diagrama de Baur-Glaessner termodinamicamente é possível ter-se a reação entre os óxidos de Ferro e o Carbono sólido, para temperaturas acima de 710°C, com a formação de CO e CO₂ em um sistema a 1 atm de pressão.

Diversos pesquisadores estudaram a cinética de tal reação para pós e concluíram ser muito lenta mesmo para temperaturas da ordem de 900°C. Diversas evidências, tais como a influência da pressão, da passagem de gás de lavagem no sistema, a não diminuição da velocidade de reação por diminuição de contato entre as partículas na formação dos produtos de reação, as medidas de energia de ativação, etc., estão a demonstrar que, em realidade, a redução se dá com a participação de uma fase gasosa de grande importância, de acordo com:



Portanto, a redução se dá através do gás CO, gerado a partir do Carbono sólido pela reação de Boudouard, sendo a reação de redução pelo Carbono sólido considerado apenas importante para o início da cadeia de reações mostrada.

Assim mesmo, para os processos de redução que utilizam como redutor carvões que possuem voláteis, esta reação estopim perde seu significado, pois a redução se inicia pela reação com os voláteis liberados pelo carvão a temperaturas muito baixas. Nestes casos, portanto, o estudo da reação global de redução por meio de carvão é feito pela investigação das características das duas etapas de re

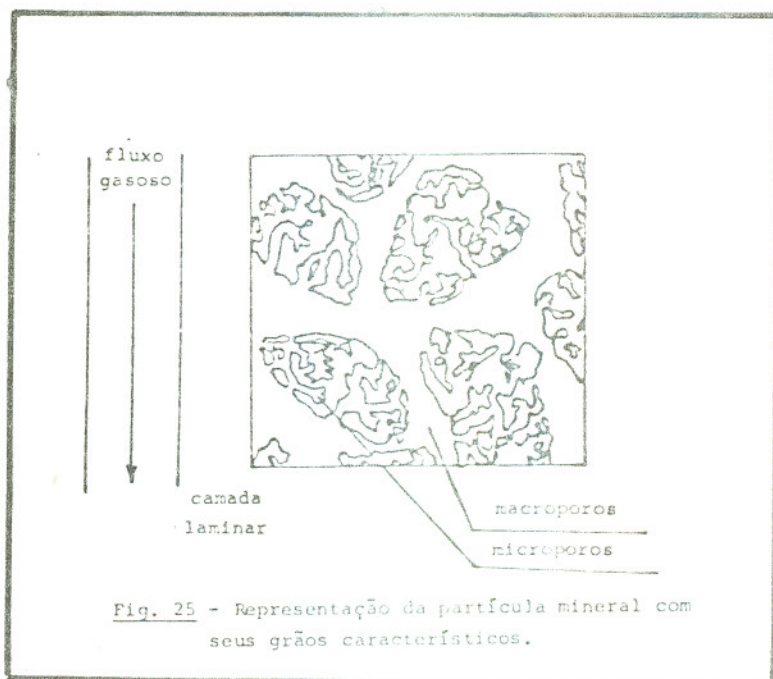
ção heterogênea:

- reação de redução dos óxidos pelo gás CO
- reação de regeneração do CO através da gaseificação do carvão pelo gás CO_2 (proveniente da redução).

1.2.2 - A Redução como uma Sucessão de Reações

Para a redução de uma partícula de mineral, através de um gás redutor, CO por exemplo, uma série de processos subsidiários devem acontecer.

Representada na figura nº 25 temos a partícula mineral com seus grãos característicos, macro-poros (entre os grãos) e micro-poros (pequenos poros nos grãos) e a camada limite que o envolve.



Para a figura, ocorrendo a reação $\text{Fe}_n\text{O}_m + m\text{CO} \rightleftharpoons n\text{Fe} + m\text{CO}_2$,

os processos subsidiários associados serão:

- Difusão do gás redutor através da camada limite até a superfície do óxido (consequente difusão do CO_2 do óxido para o fluxo gasoso).
- Difusão do gás redutor através dos macro-poros e/ou micro-poros do minério ou dos produtos de reação e difusão do CO_2 para fora através deste caminho.

- Reação química, que ocorre na interface óxido/gás; incluindo absorção do CO, separação do oxigênio do retículo, formação dos produtos de redução (Magnetita, Wustita, Fe) e dessorção do CO₂ da superfície do sólido.

O crescimento das camadas de produtos de reação, pode também envolver reações no estado sólido, através de difusão nas partes sólidas, fazendo parte também do grupo de reações.

A cada um destes processos subsidiários corresponde um subequilíbrio, sendo o desvio deste subequilíbrio considerado como a "força motriz" para a sub-reação. Tomado um instante pequeno de tempo, de maneira a ter-se estado estacionário (neste instante teremos desvios bem definidos do equilíbrio, nos subprocessos), pode-se fazer uma representação da situação pela comparação a um circuito elétrico, figura nº 26.

Aqui a "força motriz" para a reação total e para os subprocessos é a variação do potencial termodinâmico, respectivamente ΔG_1 , $\Delta G'$, $\Delta G''$ e $\Delta G'''$. Z_1 , Z_1' , Z_1'' etc., tomados como as resistências para as reações, estabelece a relação entre a força motriz e a velocidade de reação j_1 . Desta construção vê-se que, se a resistência $Z_{(i)}$

de um subprocesso qualquer predominar sobre a soma das outras, a velocidade total da reação j será praticamente determinada por ela. Neste caso a sub-reação (i) será a etapa determinada do processo. No caso de redução, onde as variáveis são muitas, é bastante difícil e particular precisar a influência de cada subprocesso, apesar da grande importância desta determinação.

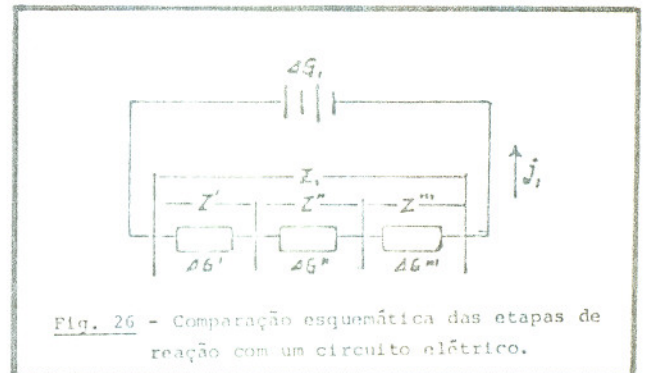


Fig. 26 - Comparação esquemática das etapas de reação com um circuito elétrico.

1.2.3 - Difusão dos Gases na Camada Limite e Poros

Considerando-se a mistura gasosa como composta de dois componentes CO e CO₂, se diferenças locais na pressão parcial p_1 e p_2 dos

dois gases ocorrem na mistura, então a difusão dos dois componentes tem lugar.

A quantidade de gás (em moles) cruzando uma superfície unitária normal à direção do fluxo (1 cm^2), ou seja a velocidade de difusão j^* , para cada componente será dada;

$$j^*_{\text{CO}} = - D_{\text{CO}} \frac{d [\text{CO}]}{dx} = - D_{\text{CO}} \frac{dP_{\text{CO}}}{dx} \frac{1}{R T} \quad \{38\}$$

$$j^*_{\text{CO}_2} = - D_{\text{CO}_2} \frac{d [\text{CO}_2]}{dx} = - D_{\text{CO}_2} \frac{dP_{\text{CO}_2}}{dx} \frac{1}{R T}$$

Se admitirmos uma temperatura constante em qualquer ponto do sistema e uma pressão total P_{tot} também constante, em estado estacionário teremos $j^*_{\text{CO}} = -j^*_{\text{CO}_2}$ e como $p_1 + p_2 = P$ então

$$\frac{dp_1}{dx} = - \frac{dp_2}{dx} . \text{ Resulta que } D_{\text{CO}} = D_{\text{CO}_2} \text{ nestas condições.}$$

Uma série de modelos e experimentos tem sido realizados para a determinação dos valores do coeficiente de difusão para diferentes gases em diferentes temperaturas e misturas gasosas.

A relação entre a temperatura e o coeficiente de Difusão D para temperaturas elevadas, de acordo com resultados experimentais é dada por:

$$D \sim T^m \quad \{39\}$$

onde $1,5 < m > 2$

O valor "j" também está relacionado às características de

fluxo dos gases no sistema e à granulometria das partículas, pela atuação destas sobre a espessura ℓ da camada liminar.

No caso da difusão dos gases nos poros do minério ou na camada de produtos de reação deve-se ter em conta o fato de que a seção disponível para a passagem dos gases é menor. Assim, um novo coeficiente é estabelecido, - coeficiente de difusão em poro: D_p .

$$D_p = D\gamma\xi \quad \{40\}$$

onde γ é o volume dos poros, relativo ao volume total da partícula de minério; e

ξ é um fator de labirinto, que dependa da estrutura dos poros (determinado empiricamente).

1.2.4 - Reação de Interface

A reação de interface por sua vez, também se dá através de sub-processos: adsorção do gás redutor na superfície do sólido, a reação deste com o óxido (arrancando íons de O do retículo e formando CO_2), finalmente a dessorção do produto formado (CO_2) da interface. A adsorção aqui referida é a adsorção química, como não poderia deixar de ser, devido aos processos de redução processarem-se a temperaturas elevadas.

Para os diferentes óxidos de ferro, a reação de interface mais importante a ser considerada é a da redução de Wustita com a formação de Ferro metálico. Isto porque além de ser a reação mais difícil, no caso em que a porosidade é pequena (fato bastante comum) é também a única reação de interface onde há separação de oxigênio, sendo a etapa determinante do processo, neste caso - a redução de Hematita e/ou Magnetita se darão no estado sólido, com velocidade maior.

A existência de uma camada finita de Wustita nestes casos, é a evidência de que a velocidade de transformação dos outros óxidos

é maior que a sua redução.

Para a reação química de interfase vale a lei de Nernst

$$\frac{do}{dt} = K.A.\Delta CG^* \quad (\text{mol/s}) \quad \{16\}$$

, significando que o volume de oxigênio eliminado por segundo é igual ao produto da constante de velocidade da reação K (cm/s) pelo valor da superfície de reação A (cm²) e a diferença - entre a composição de gás redutor no local e a composição de equilíbrio.

1.2.5 - Redução por Difusão no Estado Sólido

Durante o processo de redução, os óxidos estáveis termodinamicamente podem aparecer sucessivamente ou ao mesmo tempo. No último caso, as fases que podem coexistir umas com as outras são Fe/FeO, FeO/Fe₃O₄, Fe₃O₄/Fe₂O₃ estão em contato direto entre si.

Quais destas fases, em um dado instante, estão em contato com a fase gasosa depende não só das condições de equilíbrio, como também das velocidades de remoção de oxigênio e dos processos de difusão, assim como porosidade das espécies consideradas.

Se temos a formação de produtos não porosos, de maneira que o gás não pode ter acesso ao núcleo não reagido denso, então a difusão nestes produtos é essencial para que se dê o transcurso da redução.

Nas fases Wustita e Magnetita é o ferro o único a difundir, ficando o oxigênio imóvel em comparação. A Wustita é então transformada em Ferro através de Reação de interface com o gás redutor e cresce por outro lado, através da transformação de Magnetita em Wustita $Fe_3O_4 + Fe \rightarrow 4 FeO$, através da difusão de ferro na camada de Wustita e migração na interface Magnetita/Wustita durante a formação - desta, sem mudança considerável do retículo.

Da mesma forma a difusão do ferro na Magnetita até a interface Hematita/Magnetita; dando-se a reação acompanhada por uma transformação da rede de oxigênio de hexagonal para cúbico.



Na Wustita a mobilidade do ferro está associada as vacâncias do íon ferro, que permitem a difusão do ferro da interface W/Fe ou W/gás para o interior. Para manter-se a neutralidade de carga, paralelamente ao fluxo de vacâncias de íon Fe^{++} (que corresponde a uma carga duplamente negativa em relação a rede não perturbada) há o aparecimento de uma corrente de deficiências de elétrons, associada a terceira carga positiva do íon Fe^{+++} . Este excesso de carga move-se através do intercâmbio de cargas dos íons Fe^{++} e Fe^{+++} no retículo.

Se designarmos a vacância do íon Fe^{++} por $| \text{Fe}^{++} |''$;

uma deficiência de elétron por $| e |^\bullet$;

a existência de um íon Fe^{++} na sua posição normal na rede por $\text{Fe}^{++} | \text{Fe}^{++} |$; podemos escrever

$$j(\text{Fe}) = j(\text{Fe}^{++}) = -j(| \text{Fe}^{++} |'') = -1/2j(| e |^\bullet).$$

Podemos ter a reação entre o ferro metálico Fe (me) e os defeitos da Wustita:



Da mesma forma, pela reação de redução com o gás:



que difunde para o interior:



1.2.6 - Controle Cinético da Reação

As reações de redução podem se dar de diversas maneiras. se a partícula inicial é densa a redução pode ser:

a) simples (com a passagem de um estado de oxidação ao imediatamente inferior) com produto poroso



b) simples com produto denso $(\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO})$

c) múltipla (mais de dois estágios de oxidação presentes) com produto poroso



d) múltipla com produto denso $(\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO} \longrightarrow \text{Fe})$

Para cada caso teremos etapas intermediárias diferentes e definidas. Para o caso "a" por exemplo teremos difusão na camada limite e nos poros e reação química. A cinética de reação total será uma função das velocidades individuais das etapas citadas. No caso "b" por outro lado, teremos como etapas a difusão na camada limite, reação na interface e difusão no estado sólido, sendo portanto a discussão cinética totalmente diferente do caso "a".

Diversos modelos tem sido desenvolvidos por diversos autores com a finalidade de estabelecer-se um tratamento matemático que permita quantificar os processos. Porém, devido à grande diversidade de fenômenos, cada caso requer um estudo para que se possam conhecer as peculiaridades inerentes.

A figura nº 27 apresenta a variação da pressão parcial do componente redutor gasoso (p_1) e do componente oxidado (p_2) ou a atividade $a(o)$, proporcional a p_2/p_1 , para diversos casos de controle cinético, p^* é a pressão parcial de equilíbrio do componente gasoso considerado (p_{eq}).

A figura "a" representa pouca importância, do ponto de vista

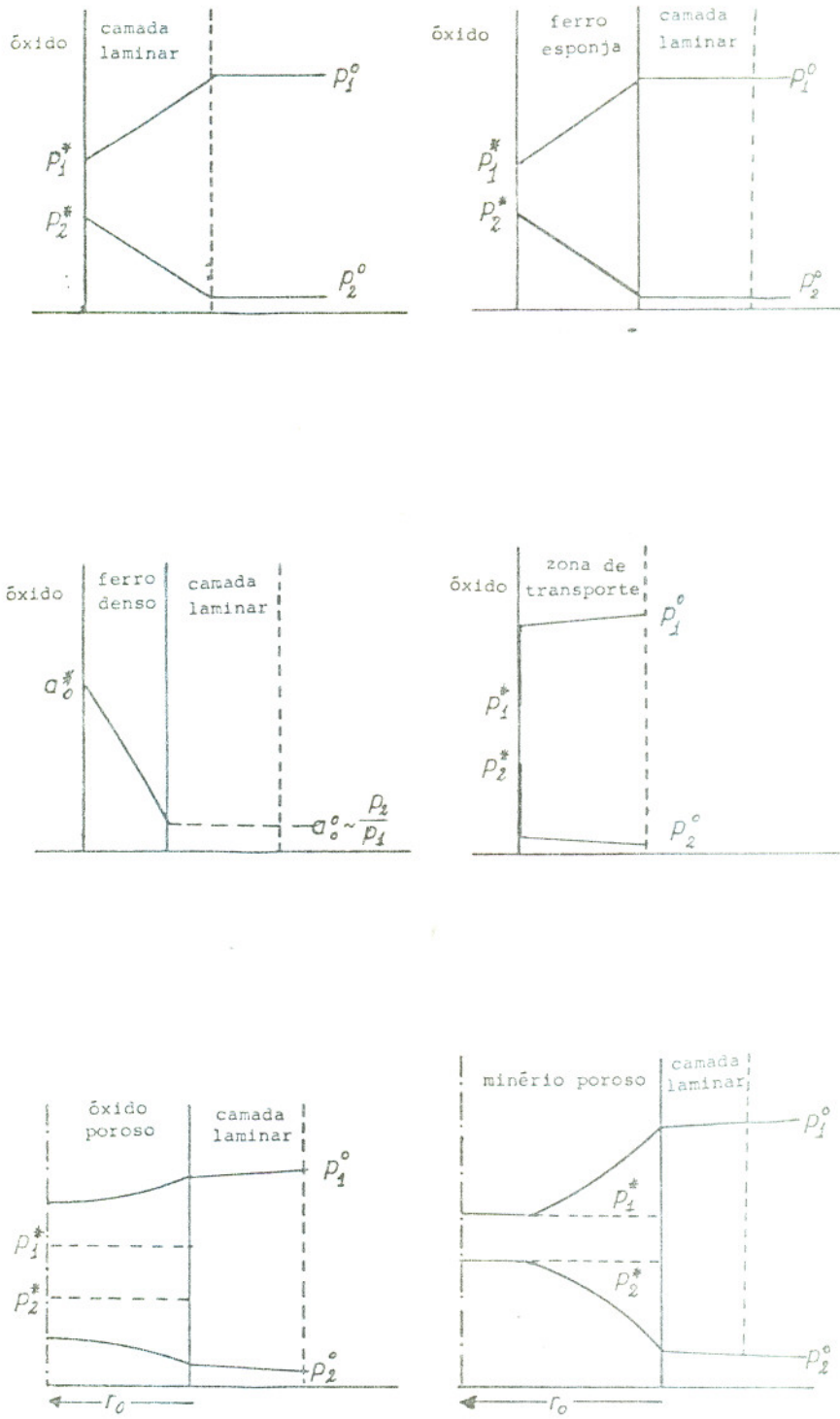


Fig. 27 - Representação da variação da pressão parcial do componente redutor gasoso e do componente oxidado (ou a atividade) para diversos casos de controle cinético.

que grande parte dos processos utilizam uma convecção forçada.

A variação da velocidade com relação à temperatura está relacionada à variação do coeficiente de difusão - expressão {39}. "b" representa o caso em que a difusão nos poros da camada de produto é a etapa limitante. Geralmente isto ocorre para granulometrias elevadas, onde a espessura da camada é muito grande. "D" varia como no caso "a".

"c" é o caso em que existe a formação de uma camada densa de produto, sendo a difusão sólida responsável pelo controle cinético. A dependência da velocidade com a temperatura é maior que nos casos "a" e "b" e pode ser expressa pela Lei de Arrhenius:

$$D = \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad \{19\}$$

No caso da formação de uma camada não porosa de ferro, a cinética de redução é grandemente afetada, sendo a difusão do oxigênio considerada determinante da velocidade.

$$\frac{dO}{dt} = v_R = D(O; Fe) \frac{d[O]}{dx} \quad \{41\}$$

onde $\frac{d[O]}{dx}$ é o gradiente da concentração de oxigênio; $D(O; Fe)$ o coeficiente de difusão do oxigênio no Ferro.

"d" representa a situação na qual a reação química na interface é determinante da cinética e se dá em uma frente bem definida, que pode ser a superfície externa ou pode estar abaixo de uma camada de produtos muito porosa. Sendo assim, o decréscimo de pressão parcial na zona de transporte é desprezível, e o núcleo não reagido que está delimitado por esta frente de reação é muito denso. Mc.Ke-

wan¹⁷⁾ desenvolveu uma formulação para os casos de redução deste tipo, mostrando que a camada de produto de reação cresce linearmente ao longo do tempo.

A variação da velocidade com a temperatura é elevada, como é de se esperar para processos químicos, sendo expressa pela influência de temperatura sobre a constante de reação K

$$K = A_p \exp \left(\frac{-E}{R T} \right) \quad \{19\}$$

É um modelo característico para partículas pequenas e pouco porosas.

"e", caso as partículas sejam pequenas e muito porosas, para cada grão pode vir a valer o modelo anterior "c", ao passo que a variação da pressão parcial ao longo do partícula está representada em "e". Neste caso particular em que a velocidade de reação na superfície dos poros é a determinante e portanto menor que a de difusão nestes caminhos, o diâmetro da partícula não tem influência e a formação da fase produto dar-se-á disseminada ao longo da partícula. Aqui também a variação da velocidade de redução com temperatura é expressa pela proporcionalidade de K e $\exp \left(\frac{-E}{R T} \right)$

Quando se tem uma porosidade menor ou uma granulometria maior (maiores caminhos de difusão) serão importantes na determinação da velocidade de redução, tanto a difusão em poros quanto a reação química de interface, tendo-se a representação na figura "f". O comportamento será intermediário entre "d" e "e" tendo-se uma frente difusa de reação ao longo da seção da partícula (gradiente de concentração da fase produto, ao longo da seção). A influência da temperatura será principalmente determinada pela sua relação com K para a reação química, pois esta constante de equilíbrio é muito mais sensível a temperatura do que o coeficiente de difusão D.

O caso mais geral, postulado por Spitzer, Manning e Philbrook²⁵⁾ prevê um controle cinético misto para a reação de redução.

No modelo apresentado pelos autores, a difusão na camada limite, a difusão nos poros e a reação de interface devem ser consideradas conjuntamente como tendo papel significativo na determinação da velocidade total da redução. No início da redução, a camada limite será a maior influenciadora da cinética, uma vez que a espessura de produtos é mínima ou inexistente e a área disponível à reação química é grande. À medida que a redução avança, deslocando-se a frente de reação para o interior (o modelo pressupõe um núcleo não poroso - interfase de reação bem definida), a resistência à difusão cresce, crescendo portanto a importância cinética desta etapa. O mesmo se dá para a reação de interface, uma vez que a área de interface (na partícula esférica) diminui com a redução. Sendo assim, as duas tendem para infinito para grandes graus de redução, e a velocidade de redução tende para zero (a resistência associada à camada - limite é constante se não são alteradas as condições de experimento)

Os autores equacionaram as resistências para a penetração da interface

$$\frac{d r_i}{dt} ; \text{ os valores obtidos para uma experiência de re-}$$

dução com Hidrogênio pode ser visto na figura nº 28.

Note-se o fato das resistências aqui não serem aquelas para remoção do oxigênio, discutidas no parágrafo anterior.

Na figura r_i = raio do núcleo não reagido

r_o = raio da esfera do óxido.

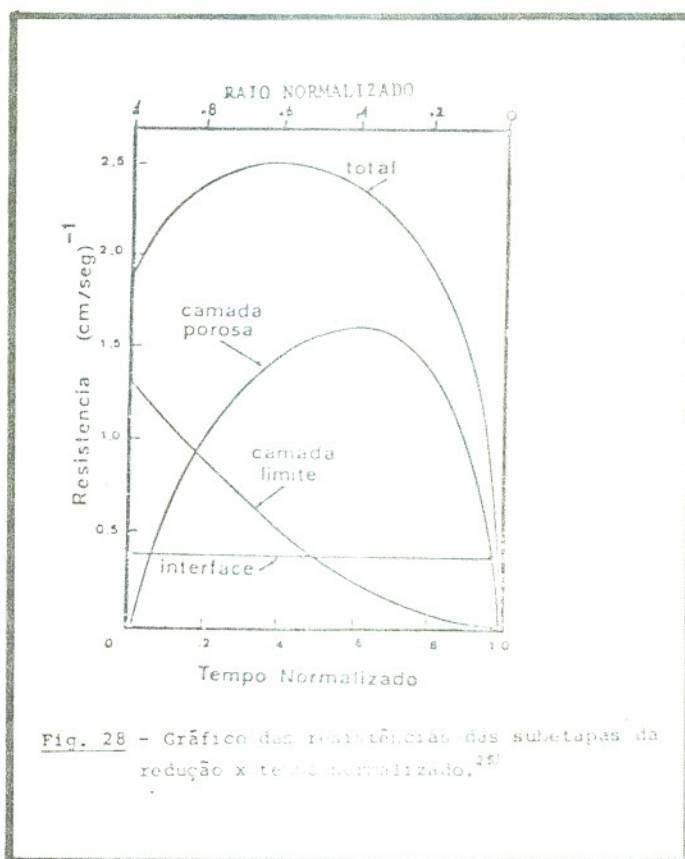


Fig. 28 - Gráfico das resistências das subetapas da redução x tempo normalizado.²⁵⁾

1.27 - Cinética da Gaseificação do Carvão com CO₂

A reação $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ é conhecida como reação de Boudouard. Esta reação, como já foi visto, se processa a partir do CO₂ gerado na redução, regenerando gás redutor, sendo uma etapa constituinte da reação global da redução do minério de ferro por redutor sólido-carvão.

Sendo uma reação heterogênea entre gás e sólido, a gaseificação, como a redução, se dá através da combinação de subprocessos: difusão na camada limite, difusão em poros na partícula do carvão ou na camada de cinzas restantes da gaseificação, reação química na interface sólido/gás. A reação química por sua vez tem também seus subprocessos: adsorção química, reação de superfície e dessorção do produto gasoso gerado.

Segundo muitos autores, a oxidação do C pelo CO₂ se da segundo:



Investigações usando ¹⁴CO₂ demonstraram que a reação do oxigênio adsorvido com o carbono do retículo cristalino e a posterior dessorção do CO formado são a etapa mais lenta até 1.200°C.

A etapa b é portanto determinante da cinética da reação de interface. Esta velocidade de oxidação é proporcional à relação entre as pressões parciais de CO e CO₂ na fase gasosa.

Para temperaturas maiores que 1.200°C a etapa "a" é determinante para o processo, tendo sua energia de ativação um valor menor que o da etapa "b".

Esta reação de interface é muito inibida pela adição de CO ao sistema, ou mesmo pelo próprio CO gerado (deve estar relacionado com a adsorção deste sobre os centros de reação). A reação química, pelas suas características é bastante influenciada em sua velocidade por uma série de elementos. Metais, óxidos e carbonatos são al-

guns aceleradores. O Ferro metálico é um catalizador da reação de Boudouard. No caso da utilização de carvões como agente redutor, a existência destes elementos na constituição deste carvão pode ter ação importante na sua Reatividade.

A discussão sobre a contribuição de cada etapa (difusão na camada limite, difusão em poros e reação de interface) deve ser feita à semelhança do exposto na seção controle cinético da reação, para a redução dos óxidos de ferro.

Tal como no caso dos óxidos porosos, a baixas temperaturas o controle cinético é feito pela etapa de reação química, enquanto que para temperaturas elevadas teremos a difusão nos poros como etapa determinante.

1.3 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO MODELO DE NÚCLEO REAGIDO E
TOPOQUÍMICO PARA A REDUÇÃO

- a) - Núcleo Reagido - Reação de Primeira Ordem:
Tomando-se a expressão usada por Kraimer¹⁶⁾

$$\frac{dO}{dt} = K O \Delta p^* \quad \{17\}$$

, apresentada na seção 4.1.3.

Se para o intervalo considerado Δp^* é constante com o tempo, independentemente de sua ordem, pode ser englobado na constante de velocidade. Se a reação é de ordem 1 com relação à concentração de oxigênio, tendo-se volume constante, então podemos escrever:

$$\frac{d [O]}{[O]} = K dt \quad \{42\}$$

que integrada resulta

$$\ln \frac{[O]_i}{[O]} = Kt \quad \{43\}$$

onde $[O]_i$ é a concentração inicial de oxigênio e $[O]$ a concentração no instante "t".

Os resultados também podem ser expressos em termos da fração convertida de reagente "f". Sabendo-se que $\frac{[O]}{[O]_i}$ é a fração da

quantidade original de oxigênio que não reagiu, segue-se:

$$f = 1 - \frac{[O]}{[O]_i} \quad \{44\}$$

e então

$$\frac{[O]}{[O]_i} = 1 - f$$

$$Kt = \ell_n \frac{1}{1 - f} \quad \{45\}$$

Se o grau de redução R é definido como

$$R = \frac{\Delta [O]}{[O]_i} \times 100 \quad \{5\}$$

então

$$\frac{R}{100} = f \quad \{46\}$$

e a expressão da redução com relação ao tempo será:

$$\ell_n \frac{100}{(100-R)} = Kt \quad \{47\}$$

, que é a expressão apresentada por Ghosh et alii para reação de primeira ordem¹⁴⁾

b) - Modelo Topoquímico - Núcleo não Reagido:

Admitindo-se, como no anterior, Δp^* constante e supondo a reação ocorrer ao longo de uma interface bem definida, então a variação da quantidade de reagente, em relação ao tempo, será uma função da variação desta área com o tempo.

Neste caso a lei de Nernst pode ser escrita como

$$\frac{dO}{dt} = KA \quad \{48\}$$

A formulação em função da superfície A, de reação é fornecida por Mc Kewan¹⁷⁾:

Considerando uma partícula esférica de raio r_0 e densidade d_0 como um peso w_0 e assumindo a reação ocorrer na interface camada de produto/camada de reagente, então se chamarmos w o peso de material reagido, teremos:

$$\frac{dw}{dt} = KA \quad \{49\}$$

Chamando r_i o raio do núcleo não reagido, então a fração de espessura da partícula que constitui a camada de produto " δ " é dada por:

$$\frac{r_0 - r_i}{r_0} = \delta \quad \{50\}$$

e a área A de reagente pode ser escrita em função de δ e r_0 como sendo:

$$A = 4\pi(r_0 - \delta r_0)^2 \quad \{51\}$$

o peso de material reagido w será:

$$w = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \text{ do} - \frac{4}{3} \pi (r_0 - \delta r_0)^3 \text{ do} \quad \{52\}$$

e assim teremos, da expressão original, diferenciando

$$\frac{dw}{dt} = 4\pi r_0 \text{ do} (r_0 - \delta r_0)^2 \frac{d\delta}{dt} = KA \quad \{53\}$$

Logo

$$K = r_0 \text{ do} \frac{d\delta}{dt} \quad \{54\}$$

que integrada resulta:

$$r_0 \text{ do} \delta = Kt \quad \{55\}$$

, que postula que a camada de produto da reação cresce linearmente com relação ao tempo.

O grau de redução dividido por 100 é a redução fracionária, definida como o peso de oxigênio removido dividido pelo peso total original de oxigênio. Para um instante "t" vale:

$$f = \frac{w}{w_0} = \frac{4/3\pi r_0^3 \text{ do} - 4/3\pi (r_0 - \delta r_0)^3 \text{ do}}{4/3\pi r_0^3 \text{ do}} \quad \{56\}$$

$$f = 1 - (1 - \delta)^3 \quad \{57\}$$

ou ainda

$$\delta = 1 - (1 - f)^{1/3}$$

Substituindo em {55} teremos:

$$r_0 \text{do} [1 - (1 - f)^{1/3}] = Kt \quad \{58\}$$

ou ainda

$$1 - \left(1 - \frac{R}{100}\right)^{1/3} = K't \quad \{59\}$$

, pois "r₀" e "do" são constantes na maiores dos ensaios.

2 - OBSERVAÇÃO DE PELOTAS DE ÓXIDOS DE Fe EM MICROSCOPIA DE LUZ REFLETIDA

2.1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, o emprego da microscopia de luz refletida para observação de seções polidas, como ferramenta básica de investigação, encontra-se amplamente difundido entre os pesquisadores da redução dos minérios de ferro; permitindo o estudo das características das matérias-primas e suas implicações, assim como o comportamento e as propriedades associadas, quando submetidas a um determinado processo de redução. Na realidade, não se pode limitar a abrangência dos métodos microscópicos, sendo impossível enumerar as possibilidades oferecidas desde sua utilização qualitativa até a quantitativa.

Durante a realização deste trabalho, sentiu-se a necessidade da observação microscópica da morfologia das fases obtidas nos diversos ensaios de redução, como fonte complementar indispensável de informação. Pelo fato das pesquisas na Área de Redução terem sido recentemente iniciadas neste departamento, não se pode contar com a infra-estrutura material e de conhecimento para os estudos microscópicos. Assim, tornou-se necessário que, paralelamente à execução do trabalho de mestrado, viessem a somar-se uma série de experiências com a finalidade de desenvolver as técnicas adequadas de preparo e observação (identificação das diversas fases) dos diferentes corpos de prova.

Diversos autores apresentam em alguns de seus trabalhos publicados internacionalmente, descrições de técnicas empregadas no preparo das amostras para a microscopia e/ou identificação das fases (9, 11, 12, 26). Entretanto, somente estas indicações não foram suficientes para que se pudessem resolver todos os problemas surgidos durante as experiências. Através de contatos mantidos por correspondência com alguns destes pesquisadores (Dr. A.L. Morrison, Dr. R.D. Walker, e em especial o Eng^o Gil F. Muniz, o Dr. F. Rose e o Eng^o H. Westemberger) pode-se obter informações complementares, e material de apoio que possibilitaram o desenvolvimento das técnicas desejadas.

2.2 - OBJETIVOS

Este apêndice tem por objetivos:

- apresentar suscintamente os resultados e conclusões das principais experiências realizadas;
- reunir uma série de informações e comentários mais importantes sobre o assunto;
- servir como fonte de consulta e/ou guia para preparo de seções polidas de pelotas de óxidos de ferro.

2.3 - TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA OBSERVAÇÃO SOB LUZ REFLETIDA

2.3.1 - Embutimentos

O embutimento é talvez a etapa mais importante da preparação da amostra, pois sendo esta porosa, cuidados especiais devem ser tomados para que se tenha um preenchimento perfeito dos poros, sob pena de não se conseguir um polimento suficiente nas etapas seguintes. A impregnação insuficiente resulta em arrancamentos na estrutura porosa durante o desbaste e polimento, o que dificulta e até mesmo impede o polimento, pois os grãos soltos riscam as superfícies. Além disto, os arrancamentos modificam a morfologia da estrutura como um todo, podendo até descaracterizá-la completamente. Estes problemas são particularmente críticos no preparo de pelotas com valores de R baixos, devido à sua grande porosidade e menor resistência.

Para que se obtenha uma boa penetração da resina nos poros, a impregnação à vácuo é o procedimento mais empregado. O procedimento e/ou equipamento, entretanto, varia principalmente no que diz respeito às resinas empregadas:^{9, 12, 27, 28)}

- poliéster de cura a frio: polyte + catalizador Mek e acelerador de cobalto;
- resinas epoxi;
- resinas acrílicas.

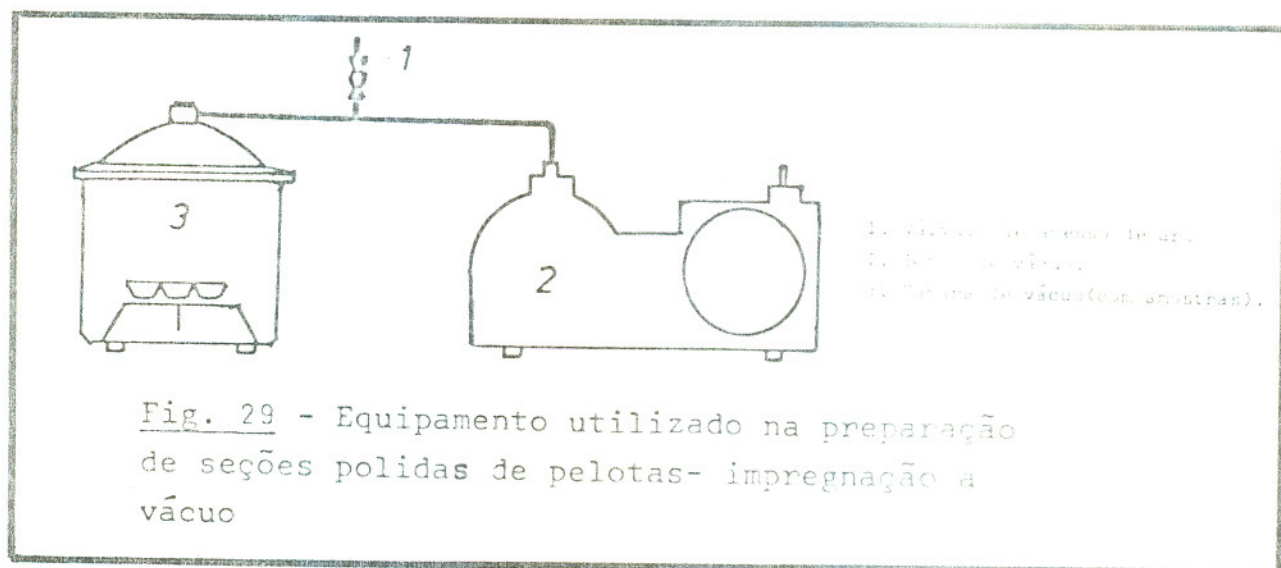
Foram realizadas diversas experiências utilizando-se resina -

fenólica, acrílico autopolimerizante, Araldite CY e Araldite MY. As resinas epoxi apresentaram resultados bem mais satisfatórios em todas as circunstâncias, diferindo pouco entre si. A escolha definitiva recaiu sobre a Araldite MY por razões técnica e econômicas:

Após um conjunto de experiências com esta resina definiu-se um procedimento básico para o embutimento.

As amostras devem ser escolhidas e sua superfície limpa de fi nos e pó s na medida do possível. As pelotas então são desbastadas na lixa nº 100 cuidadosamente, para obter-se duas faces planas e pa ralelas. A eliminação da espessura auxilia na melhor penetração da resina, entretanto, para alguns casos de resistência mecânica muito baixa, recomenda-se o embutimento sem desbaste e posterior reimpreg nação, após o corte.

As amostras assim preparadas são colocadas em formas plásti cas e a resina cuidadosamente despejada sobre elas. Imediatamente - as formas são levadas ao dessecador e aciona-se a bomba de vácuo, - conforme a figura nº 29. A câmara é evacuada lentamente até a resi na começar a "ferver". Neste instante abre-se a válvula lentamente, permitindo a entrada de ar atmosférico, que empurrará a resina mais profundamente nos poros. Repete-se este ciclo duas ou três vezes e por fim deixa-se o material sob vácuo alguns minutos (5 a 10 min.).



As amostras são então estufadas a 45°C até o endurecimento - completo da resina. Após ser retirado da forma plástica o bloco de

resina é levado ao corte em disco de diamante, para obter-se uma face plana de observação no centro da pelota.

Observações: A impregnação sem vácuo, com esta resina, pode dar resultados satisfatórios, desde que não se proceda à cura rápida que estufa e que se reimpregne o material durante as etapas subsequentes, na medida necessária.

2.3.2 - Lixamento

Após o corte, a superfície exposta é examinada quanto ao preenchimento dos poros com resina. Caso seja muito grande o número de poros não preenchidos, recomenda-se uma reimpregnação da superfície com auxílio do vácuo. Como material de reimpregnação pode-se usar uma fina camada da própria resina de embutimento (procedendo-se como uma reimpregnação) ou cola à base de cianoacrilato (Super-Bonder, por exemplo), esta última com a vantagem da secagem muito rápida, sem a necessidade de vácuo.

O lixamento foi realizado em placa de vidro e disco giratório (desbaste mais grosseiro) com o emprego de esmeril ótico Akrolite - de diversas granulometrias misturado com água.

A sequência usada neste trabalho foi:

Desbaste grosseiro: pó 120 em plataforma rotativa.

Lixamento: em placa de vidro, 220, 600 e 800.

Observações: Durante o lixamento deve-se observar a superfície quanto ao aparecimento de buracos e conseqüente necessidade de reimpregnação.

2.3.3 - Polimento

O polimento pode ser feito utilizando-se pó esmeril 1.200 em politriz com feltro e acabamento com alumina também em feltro; ou ainda utilizar-se pasta de diamante na sequência apropriada. A uti-

lização do diamante no polimento encurta os tempos necessários e, em geral, trás resultados melhores.

Durante a etapa de polimento, caso haja necessidade de um reforço de reimpregnação, usou-se espalhar uma finíssima camada de Super Bonder na superfície, obtida passando-se o corpo de prova sobre uma gota desta cola em papel vegetal.

2.4 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES

A identificação dos componentes, para o presente trabalho, limitou-se aos diferentes óxidos de ferro e à fase metálica (os constituintes da ganga e/ou escória não foram investigados): hematita, magnetita, wustita e ferro metálico.

A hematita (Fe_2O_3), hexagonal compacta, possui um brilho muito intenso e característico apresentando-se com coloração branca.

A magnetita (Fe_3O_4), pertencente ao sistema cúbico e apresenta-se com uma cor cinza escuro.

A wustita (FeO), também pertencente ao sistema cúbico, apresenta propriedades óticas muito semelhantes às da magnetita. Sua coloração também cinza escuro, entretanto seu poder de reflexão é menor que o da magnetita.

O ferro metálico apresenta-se com coloração branca e brilho metálico característico, sendo facilmente identificável das outras fases.

Em geral, as identificações foram apoiadas por uma série de procedimentos e informações suplementares de muita importância, como por exemplo:

a) observação das características óticas e morfológicas em comparação com fotografias de outros trabalhos; (7, 8, 9, 11, 12, 26, 27, 29, 30).

b) utilização dos resultados das análises químicas de Raio X R, GM, distribuição das fases;

c) a localização da fase em relação à secção da pelota e em relação às fases vizinhas.

As identificações do ferro metálico e hematita não apresentam

maiores dificuldades, podendo inclusive servirem como guia para as demais identificações. No entanto, a diferenciação entre a Magnetita e a Wustita é bastante difícil, dependendo das circunstâncias, pelo fato das suas propriedades óticas muito próximas. Mesmo assim, grande proveito pode ser tirado do fato de suas capacidades de reflexão serem diferentes, principalmente em imersão em óleo. Alguns autores utilizam-se de ataques químicos como o HCl, HF e solução alcoólica de SnCl_2 para diferenciação. Entretanto, este procedimento apresenta certos inconvenientes (como o fato do HF destruir a Wustita) e nem sempre resulta em boa identificação; como aconteceu no presente estudo, em que a grande microporosidade dos grãos estava associada ao fato de, aparentemente, não se ter anéis bem demarcados de um e outro constituinte.

Esta dispersão dos constituintes na seção e, principalmente, a grande porosidade destes, tornou impossível a distinção dos mesmos para a quase totalidade das seções polidas. Apenas em casos muito raros, em que se tenha anormalmente um grão bastante grande e denso se comparado aos restantes da matriz, foi possível a clara distinção entre as capacidades de reflexão. Isto está exemplificado na fotografia n° 41 onde a reflexão mais clara corresponde ao núcleo de Magnetita e a mais escura à Wustita.

3 - OBSERVAÇÕES SOBRE O COMPORTAMENTO FÍSICO DAS PELOTAS DURANTE A REDUÇÃO

Durante a realização dos diversos ensaios de redução algumas características físicas de comportamento das pelotas chamaram a atenção (inchamento, resistência física, rachaduras, etc.). Estas observações, de resultados paralelos aos ensaios, foram meticolosamente registradas e comparadas, nem sempre resultando conclusivas, pela não adequação dos experimentos ao seu estudo - que foge ao escopo - do presente trabalho. Não obstante, decidiu-se por uma sucinta apresentação e discussão destes resultados, tendo em vista a importância destas características e a possibilidade de servirem como referência à futuros trabalhos.

3.1 - TRINCAS

A aparência externa das pelotas modificou-se com o curso da redução à diferentes temperaturas. Já para graus de redução pequenos, notou-se a formação de trincas na superfície. Estas trincas, de diversos tamanhos e profundidades, não ocorreram quando se realizou apenas aquecimento das pelotas no reator e resfriamento, sem carvão. Portanto não se devem à choques térmico e/ou rápida saída de umidade. Estas trincas formadas a baixas temperaturas e para baixos percentuais de redução persistem para temperaturas e graus de redução maiores; devendo ser atribuídas à formação de Magnetita, pela modificação da rede cristalina de hexagonal compacta, da Hematita, em cúbica, o que introduz uma série de tensões na estrutura da pelota, resultando um afrouxamento da matriz composta pelos grãos e o aparecimento das trincas anulares e radiais. A.N. Pokhvisnev, A.N. Spektor³¹⁾ encontraram uma diminuição da resistência mecânica das pelotas hematíticas, quando da sua redução por mistura $CO/CO_2/N_2$ e o aparecimento de trincas, para graus de redução baixos, da ordem de 11 à 14%. Atribuíram os autores à transformação da Hematita em Magnetita. F. Rose⁶⁾ também associa a redução da Hematita em Magnetita à baixas temperaturas, pelos voláteis do carvão, com a diminuição da resistência mecânica e geração de finos na redução nos fornos rotativos.

Uma idéia da aparência destas trincas pode ser obtida pela observação da macrofotografia nº 42. Cabe fazer referência ao fato de que as pelotas tipo A e B tem um comportamento muito semelhante quanto a esta formação de trincas. As pelotas tipo C, entretanto, apresentaram menor tendência à formação das trincas. Isto pode ter relação com o fato desta pelota ter uma quantidade maior de escória na ligação entre os grãos da matriz, o que poderia, talvez, absorver parcialmente as tensões formadas. Por outro lado, outros fatores tais como basicidade, distribuição da porosidade inicial, compostos formados na escória durante a queima podem igualmente influir para este fenômeno.

3.2 - INCHAMENTO E RESISTÊNCIA MECÂNICA

A literatura existente sobre a variação do volume (inchamento das pelotas e de outras propriedades relacionadas é vasta e diversificada, apresentando resultados bastante discrepantes, o que não é surpreendente devido ao grande número de variáveis de influência. Em realidade, pode-se admitir a existência de uma inter-relação entre a resistência mecânica e a variação de volume, e entre estas e o grau de redução, as fases presentes, a composição química, porosidade e estrutura dos poros. Assim sendo, fatores como condições de redução (temperatura, agente redutor, etc.), propriedades iniciais da pelota (composição química, temperatura de queima, porosidade inicial, fases existentes, etc.) afetarão significativamente os resultados de inchamento e resistência.^{6,7,9,12,31,32,33,34,35,36).}

Dos estudos realizados pelos diversos pesquisadores depreende-se, para a grande maioria dos casos, a associação de uma baixa resistência com aumento de volume. O complexo mecanismo que leva ao inchamento pode ser relacionado, principalmente:³³⁾

- Anisotropia da velocidade de redução na transformação Hematita → Magnetita

- Interferência nos retículos por íons estranhos (álcalis e cálcio)

- Precipitação de Ferro, aparecimento de agulhas de Ferro.

Kortmann et alii^{33,34)} fez um estudo sistemático da influência da quantidade e qualidade da ganga sobre o inchamento (principalmente), perda de resistência e degradação de pelotas hematíticas submetidas à redução, relacionando o comportamento destas com o sistema $\text{CaO} - \text{FeO}_n - \text{SiO}_2$. Constatou o autor a existência de uma zona crítica de inchamento, correspondente à faixa de basicidades baixas - relação $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ menor que 0,7, para ganga presente em quantidades de 0 a 10% em peso. Para a desintegração sob condições fracamente redutoras e a baixas temperaturas, comprovou a existência de duas faixas críticas: para relações $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ menores que 0,1 e para relações maiores que 0,8. Aponta também a importância da temperatura de queima da pelota e do ensaio de redução no comportamento de

inchamento; sendo tanto maior o inchamento quanto menores a temperatura de queima e/ou temperatura do ensaio de redução (valores determinados para temperaturas de queima de 1.300, 1.100 e 900°C, e temperaturas de redução 900, 1.000 e 1.100°C).

Com relação à temperatura de redução, Schenk³²⁾ encontrou valores crescentes do inchamento para temperaturas crescentes (500, 700 e 900°C) e com relação ao Grau de Redução, encontrou uma variação positiva de volume até elevados graus de redução (atribuindo esta variação à mudança Hematita - Magnetita e à formação de uma Wustita porosa), quando se dá uma diminuição do volume atingido com crescente grau de redução (atribuindo à sinterização do ferro). Verificou também, que o volume dos poros é crescente com o grau de redução, devido à remoção do oxigênio e a formação da Wustita. O espectro de distribuição do raio dos poros varia com a temperatura e o grau de redução, havendo aumento da tendência à formação de macroporos, a partir de microporos, para temperaturas e graus de redução crescentes.

Meyer³⁵⁾ apresenta a importância da transformação Hematita → Magnetita na perda de resistência e degradação, por efeito da mudança do arranjo cristalino e anisotropia de redução (velocidade de redução maior na direção perpendicular ao eixo "C" na Hematita), que introduzem variações de volume, tensões e trincamentos nos grãos policristalinos das pelotas. B. Edwards^{7,9)} também apresenta a modificação Hematita → Magnetita como responsável por mudanças estruturais de profundo efeito sobre as características físicas. Para diferentes temperaturas, encontrou diferenças marcantes na morfologia da interface da Magnetita; conforme esta nucleie e cresça em vários lugares ao redor do grão hematítico, encerrando um núcleo desta fase que encolhe com o processo da redução - característico para baixas temperaturas; ou ainda, conforme esta redução se de em planos preferenciais, dentro do grão hematítico, a altas temperaturas. Estas diferenças morfológicas estão relacionadas às diferenças na porosidade (quantitativa e qualitativamente) e às formações das trincas inter e transcristalinas, diretamente ligadas ao inchamento e variação de volume. A existência de escória entre os grãos também influencia nestes fenômenos, dando origem a uma melhora nas propriedades mecânicas para alguns casos.

Por sua vez, o aparecimento da fase de ferro metálico na redução da Wustita, também pode estar associado à variação de volume, conforme sua morfologia, podendo contribuir em larga escala para o inchamento. Wenzel et alii³⁶⁾ identificaram a formação de ferro com forma de agulhas (Wiskers) na superfície da Wustita em direção do espaço livre, com o aumento da porosidade da pelota resultando, conseqüentemente, em grande inchamento.

Durante a execução dos primeiros ensaios, após a remoção das pelotas dos reatores, chamou a atenção o fato do seu tamanho parecer maior em alguns casos (apesar de haver alargamento de algumas rachaduras, notou-se um aumento de volume para todas as pelotas do lote, em geral). Para que se pudesse ter uma idéia mais exata desta variação de volume executaram-se medidas de diâmetros para algumas pelotas. Assim sendo, para as experiências escolhidas foram tomadas seis pelotas e de cada uma delas foram anotados os valores dos três diâmetros perpendiculares entre si, antes e após o ensaio. A variação do volume durante o ensaio foi determinada com base na comparação dos volumes inicial e final médios do lote, calculados a partir da média dos diâmetros médios de cada pelota (média dos três diâmetros perpendiculares). Os valores encontrados podem ser vistos na tabela nº 20.

Quando se observam os valores encontrados para a pelota tipo A para diferentes temperaturas, evidencia-se imediatamente a influência desta sobre os resultados. Para a temperatura de 800°C o inchamento é pequeno (bem como o Grau de Redução) ao longo do tempo e deve ser atribuído, principalmente, ao afrouxamento da estrutura da pelota verificado nas observações das seções polidas, por ocasião da modificação da Hematita em Magnetita. São fatores a serem levados em consideração também, o aparecimento de uma Magnetita e Wustita porosos e a formação das trincas na superfície (este último responsável por introdução de uma imprecisão na medida de ΔV). Na redução da Hematita para a Magnetita (como foi descrito no corpo do trabalho) não se verificou caracteristicamente o efeito anisotrópico do avanço da interface, característico para temperaturas elevadas e que promove grande quebraimento dos grãos por trincas transcristalinas; mas sim o avanço de uma interface razoavelmente homogênea que encerra o núcleo não reduzido, responsável pelo aparecimento de trincamentos radiais esporádicos nos grãos. Assim, pela temperatura bai

xa, é mais difícil o alívio das tensões e as trincas entre grãos são mais comuns. A observação microscópica sugere também a participação dos poros formados na variação de volume, não só pela sua quantidade mas também pelo seu aumento de tamanho. Este crescimento dos microporos, mais visível para Grau de Redução e temperaturas maiores, resultam em um seccionamento dos grãos com consequente desmanchamento da matriz e aumento da quantidade de macroporos (como pode ser visto nas diversas fotografias apresentadas no trabalho).

Para 900°C os valores indicam uma tendência ao inchamento não só maior do que a 800°C como também crescente com o grau de redução. Isto leva a crer que a formação da Wustita e da fase metálica também tem importância determinante nos valores de inchamento. Com efeito, a já citada influência da porosidade está muito associada à formação e redução da Wustita. Paralelamente, as seções polidas apresentaram a formação de uma fase metálica muito porosa e dispersa, ocorrendo também aparecimento de ferro em microporos dos grãos de Wustita também. Estes indícios, associados aos elevados valores de inchamento para alto Grau de Metalização a 900°C e aos resultados de outros pesquisadores, levaram a hipótese da formação de ferro na forma de agulhas.

Da observação de algumas pelotas no Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.), ficou evidenciada a grande importância da formação da fase metálica, nos valores obtidos para o inchamento, pela constatação do crescimento de ferro na forma de Whiskers, na superfície de grãos de Wustita, muito porosos, em quantidades crescentes quanto mais junto à periferia da pelota (vide fotografias n^os 43, 44, 45 e 46). Estas pelotas apresentaram um aspecto mais esponjoso (ave-ludado e macio que as reduzidas em temperaturas menores).

Para as experiências de de 1.000 e 1.050°C, principalmente, observou-se para Graus de Metalização elevados, um aparente "endurecimento" da superfície, quando comparadas às de 900°C. Paralelamente, começaram a aparecer pelotas grudadas entre si nas cargas dos reatores (fortemente ligadas para 1.050°C) e os valores de inchamento diminuíram. As observações microscópicas das seções polidas, por sua vez, mostraram um arredondamento das superfícies dos grãos da fase periférica de ferro metálico evidenciando sinterização. A observação da secção preparada em duas pelotas coladas apresenta uma sinteriza

ção perfeita das duas coroas de ferro. Esta sinterização do ferro - metálico, já encontrada por outros pesquisadores anteriormente, ficou perfeitamente determinada com a realização de ensaios mais prolongados nestas temperaturas (2 h/1000°C e 2 h/1050°C), sendo responsável por uma diminuição dos valores de inchamento.

Quando se analisam os valores obtidos para o inchamento das pelotas B e C em diferentes temperaturas, apesar da dispersão dos resultados as tendências descritas com relação à temperatura se mantêm, para cada uma delas.

No que diz respeito às diferenças entre os três tipos de pelotas, chamou a atenção, em especial, o comportamento da pelota tipo C, que apresentou uma frequência de inchamentos anormais com perda de resistência mecânica muito maior que para as pelotas tipo A e B. Isto se identifica pelos índices mais elevados de ΔV (%) conforme a tabela nº 20.

Estes inchamentos anormais apresentaram-se como variações positivas de volume, da ordem de mais de 40% (até mesmos valores superiores a 100%), associadas a uma aparência esponjosa e resistência mecânica desprezível - esfarelando-se entre os dedos e gerando finos em profusão sob uma leve pressão. A menor tendência ao aparecimento de rachas e o aumento de volume das pelotas C está exemplificado na fotografia nº 34. Nesta, as marcas visíveis na superfície da pelota maior são originárias da pressão exercida pelo inchamento contra as partículas de carvão, associada às características de baixa rigidez. Com efeito, estas pelotas muitas vezes apresentaram-se incrustadas destes grãos e/ou de outras pelotas que incharam menos, exemplificado na fotografia nº 47.

Os resultados obtidos não foram, entretanto, suficientes para a determinação da origem deste comportamento discrepante para os três tipos. Do ponto de vista da basicidade e quantidade de ganga (tabela nº 2), a pelota C é a que apresentaria melhores características para que o inchamento fosse mínimo, de acordo com os resultados publicados por Kortmann^{33,34}). Isto sugere, pelo menos em parte, a não participação ou pequena influência dos mecanismos propostos - por este nos inchamentos aqui verificados. Entretanto, deve-se ter em mente o fato de que as pelotas utilizadas não foram produzidas - em laboratório e que valores discrepantes (como foram encontrados)

para os inchamentos de um mesmo lote podem ser atribuídos à heterogeneidade de propriedade iniciais. Assim, os maiores inchamentos registrados para pelotas tipo C podem estar relacionados a uma maior heterogeneidade de composição química, temperatura de queima, etc.

A formação de ferro, por sua vez, parece ter papel fundamental na ocorrência destes inchamentos; não são por estarem associados a elevados Graus de Metalização, como também pelos resultados obtidos no M.E.V.:

- Os inchamentos anormais apresentaram-se como pelotas extremamente porosas, resultado da formação de uma fase metálica de ferro na forma de pequenas agulhas ramificadas e entrelaçadas em número elevadíssimo e homoganeamente espalhadas em todas as direções, dando a impressão visual de uma "densa floresta". A observação de um espécime com carvão encravado na superfície pelota C revelou que o efeito de "afundamento" do grão é devido a um envolvimento parcial deste por uma rede de Whiskers de ferro entrelaçados - vide fotografias n°s 48 e 49.

APÊNDICE 4

- TABELAS -

TABELA Nº 3

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 750°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|-----------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelas Pesagens |
| 0 | 2,8 | 11,0 | 55,4 | 69,5 | 48,5 | 47,5 (35,5) | 0 (16) | 4,0 (0) | 9,3 | 6,3 |
| 120 | 1,2 | 53,9 | 18,4 | 73,5 | - | 37,6 | 60,8 | 1,6 | 26,0 | 28,1 |
| 240 | 1,5 | 61,0 | 11,3 | 73,8 | - | 23,0 | 75,0 | 2,0 | 29,6 | 32,3 |

TABELA Nº 4

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 800°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição do Fe _{tot} nos Oxidos - % Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|-------------------------------|----------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pelas Análises Químicas | Pelos Pesos |
| 0 | 0,6 | 31,7 | 38,0 | 70,3 | - | 81,1 | 18,1 | 0,8 | 15,8 | 13,7 |
| | 0,6 | 28,7 | 40,8 | 70,1 | - | 87,3 | 11,9 | 0,8 | 14,5 | 14,9 |
| 60 | 1,0 | 56,3 | 15,6 | 72,9 | - | 32,1 | 66,5 | 1,4 | 27,1 | 28,4 |
| | 0,8 | 59,2 | 12,5 | 72,5 | - | 25,9 | 73,0 | 1,1 | 28,3 | 29,3 |
| 120 | 4,1 | 61,3 | 9,6 | 75,0 | - | 19,2 | 75,3 | 5,5 | 32,7 | 33,3 |
| | 2,7 | 61,2 | 10,1 | 74,0 | - | 20,5 | 75,9 | 3,6 | 31,2 | 33,1 |
| 180 | 10,3 | 55,5 | 9,5 | 75,3 | - | 18,9 | 67,4 | 13,7 | 38,3 | 40,3 |
| | 8,1 | 56,3 | 10,8 | 75,2 | - | 21,5 | 67,7 | 10,8 | 35,7 | 36,0 |
| 240 | 11,8 | 54,5 | 9,5 | 75,8 | - | 18,8 | 65,6 | 15,6 | 39,5 | 42,8 |
| | 8,1 | 56,9 | 9,9 | 74,9 | - | 19,8 | 69,4 | 10,8 | 36,1 | 38,5 |
| 360 | 15,8 | 51,2 | 9,8 | 76,8 | - | 19,1 | 60,3 | 20,6 | 42,8 | 42,4 |
| | 14,4 | 52,9 | 9,2 | 76,5 | - | 18,0 | 63,2 | 18,8 | 41,9 | 41,9 |
| 480 | 16,7 | 51,8 | 8,7 | 77,2 | - | 16,9 | 61,5 | 21,6 | 44,0 | 45,3 |
| | 18,3 | 49,7 | 9,4 | 77,4 | - | 18,2 | 58,2 | 23,6 | 45,0 | 44,5 |

TABELA Nº 5

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 850°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos Óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ ≡GM | Pela Análise Química | Pelas Pesagens |
| 0 | 2,5 | 33,9 | 34,5 | 70,9 | - | 73,0 | 23,5 | 3,5 | 19,4 | 17,5 |
| 120 | 18,2 | 48,8 | 10,5 | 77,5 | - | 20,3 | 56,2 | 23,5 | 44,5 | 47,7 |
| 240 | 33,6 | 37,4 | 9,5 | 80,5 | - | 17,7 | 40,6 | 41,7 | 57,2 | 56,6 |

TABELA Nº 6

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 900°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos Oxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|-------------------------------|----------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pelas Análises Químicas | Pelos Pesos |
| 0 | 0,70 | 55,6 | 16,9 | 73,2 | - | 34,6 | 64,4 | 1,0 | 26,3 | 29,7 |
| | 1,16 | 52,0 | 19,6 | 72,8 | - | 40,4 | 58,0 | 1,6 | 25,4 | 28,3 |
| | 1,4 | 57,1 | 15,0 | 73,5 | - | 30,6 | 67,5 | 1,9 | 27,8 | 27,6 |
| 30 | 15,9 | 51,4 | 9,4 | 76,7 | - | 18,4 | 60,9 | 20,7 | 43,0 | 43,0 48,0 |
| 60 | 37,3 | 36,0 | 8,3 | 81,6 | - | 15,3 | 39,0 | 45,7 | 60,4 | 57,4 |
| | 36,7 | 35,3 | 9,8 | 81,8 | - | 18,0 | 37,1 | 44,9 | 59,3 | 57,6 |
| | 36,4 | 34,5 | 9,6 | 80,5 | - | 17,9 | 36,9 | 45,2 | 59,5 | 58,3 |
| 90 | 48,7 | 28,9 | 7,2 | 84,8 | - | 12,7 | 29,8 | 57,4 | 68,8 | 67,1 68,4 |
| 120 | 58,4 | 18,1 | 9,7 | 86,2 | - | 16,9 | 15,4 | 67,7 | 74,7 | 75,0 |
| | 58,5 | 19,4 | 8,4 | 86,3 | - | 14,6 | 17,6 | 67,8 | 75,3 | 76,9 |
| 180 | 74,0 | 11,7 | 4,5 | 90,2 | - | 7,5 | 10,5 | 82,0 | 86,3 | 86,3 84,0 |
| 240 | 84,0 | 5,2 | 3,6 | 92,8 | - | 5,8 | 3,7 | 90,5 | 92,4 | 93,2 94,0 |

TABELA Nº 7

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 950°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelas Pesagens |
| 0 | 3,2 | 57,3 | 13,1 | 73,6 | - | 26,7 | 69,0 | 4,3 | 30,3 | 32,2 |
| 60 | 54,2 | 22,4 | 7,5 | 84,1 | - | 13,4 | 22,2 | 64,4 | 73,3 | 73,4 |
| 120 | 82,3 | 4,1 | 3,8 | 90,2 | - | 6,3 | 2,5 | 91,2 | 89,7 | 91,5 |

TABELA Nº 8

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 1.000°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos Óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|-------------------------------|----------------|
| | Fe ^o | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ^o =GM | Pelas Análises Químicas | Pelos Pesos |
| 0 | 14,6 | 52,4 | 10,0 | 77,0 | - | 19,5 | 61,5 | 19,0 | 41,7 | 41,2 42,3 |
| 30 | 63,8 | 18,9 | 5,4 | 88,1 | - | 9,2 | 18,4 | 72,4 | 79,5 | 77,3 79,3 |
| 60 | 84,7 | 5,5 | 2,3 | 92,5 | - | 3,7 | 5,5 | 90,8 | 93,0 | 91,2 |
| | 84,6 | 5,7 | 2,1 | 92,4 | - | 3,4 | 5,0 | 91,6 | 93,6 | 91,7 |
| 90 | 93,5 | 0,7 | 0,2 | 94,4 | - | 0,3 | 0,6 | 99,0 | 99,3 | 97,8 97,1 |
| 150 | 93,9 | 0,7 | 0,1 | 94,7 | - | 0,1 | 0,7 | 99,1 | 99,4 | 97,7 97,8 |
| 180 | 94,5 | 1,0 | 0,1 | 95,6 | - | 0,1 | 1,0 | 98,9 | 99,2 | 98,2 |
| | | | | | | | | | | |

TABELA Nº 9

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO A, a 1.050 °C

| Tempo (min) | Análises Químicas-% Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|----------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelos Pesos |
| 0 | 34,8 | 37,4 | 8,80 | 81,0 | - | 16,3 | 40,7 | 43,0 | 58,4 | 56,1 57,6 |
| 30 | 81,3 | 8,10 | 1,90 | 91,3 | - | 3,1 | 7,9 | 89,0 | 92,0 | 89,9 |
| | 82,5 | 6,15 | 2,65 | 91,3 | - | 4,3 | 5,3 | 90,4 | 92,6 | 91,6 |
| 60 | 93,4 | 0,65 | 0,05 | 94,1 | - | 0,1 | 0,7 | 99,2 | 99,4 | 98,1 99,2 |
| 120 | 93,5 | 0,81 | 0,09 | 94,4 | - | 0,1 | 0,9 | 99,0 | 99,3 | 97,4 97,8 |

TABELA N° 10

ANÁLISE IMEDIATA PARA A REDUÇÃO DA
PELOTA "A" A DIFERENTES TEMPERATURAS

| T(°C) | t(min) | Cinza (bs) % | Mat.Vol. (bs) % | Cfixo (bs) % | |
|-------|--------|-----------------|--------------------|-----------------|------|
| 700 | 0 | 35,2 | 12,4 | 52,4 | |
| | 120 | 37,8 | 7,7 | 54,5 | |
| | 240 | 39,5 | 8,9 | 51,6 | |
| 800 | 0 | 36,1 | 4,6 | 59,3 | |
| | | 39,2 | 4,5 | 56,3 | |
| | 60 | 39,0 | 3,3 | 57,7 | |
| | | 39,7 | 3,1 | 57,2 | |
| | 120 | 39,6 | 3,0 | 57,4 | |
| | | 40,9 | 2,8 | 56,3 | |
| | | 41,1 | 2,8 | 56,1 | |
| | | 41,5 | 2,7 | 55,8 | |
| 900 | 0 | 41,0 | 2,9 | 56,1 | |
| | | 41,3 | 3,3 | 55,4 | |
| | 30 | 41,9 | 2,3 | 55,8 | |
| | 60 | 47,0 | 1,7 | 51,3 | |
| | 1000 | 0 | 43,5 | 4,5 | 52,0 |
| | | 30 | 48,1 | 3,7 | 48,2 |

TABELA Nº 11

DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO

| T (°C) | Tempo (min) | R (interpo do nas curvas) | \bar{R} | $\ln(100-\bar{R})$ ou $\ln [O]$ | $\ln \bar{v}_R$ ou $\ln \Delta R/\Delta t$ |
|-----------|----------------|------------------------------------|-----------|---------------------------------------|---|
| 900°C | 0 | 28,5 | 35,75 | 4,163 | - 0,727 |
| | 30 | 43,0 | 50,5 | 3,902 | - 0,693 |
| | 60 | 58,0 | 63,0 | 3,611 | - 1,099 |
| | 90 | 68,0 | 72,0 | 3,332 | - 1,322 |
| | 120 | 76,0 | 81,5 | 2,918 | - 1,696 |
| | 180 | 87 | 90,0 | 2,302 | - 2,302 |
| | 240 | 93 | | | |
| 1.000°C | 0 | 41,7 | 60 | 3,69 | + 0,20 |
| | 30 | 78,3 | 84,9 | 2,72 | - 0,82 |
| | 60 | 91,5 | 94,5 | 1,70 | - 1,61 |
| | 90 | 97,5 | | | |

TABELA Nº 12

ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS DA REDUÇÃO

| 800°C | | | 900°C | | | 1.000°C | | |
|-------------|-------|--------------|-------------|-------|--------------|-------------|-------|--------------|
| Tempo (min) | CO2 % | Coleta (min) | Tempo (min) | CO2 % | Coleta (min) | Tempo (min) | CO2 % | Coleta (min) |
| 20 | 38,8 | 0,75 | 10 | 26,9 | | 0 | 23,8 | 0,25 |
| 27 | 36,0 | | 25 | 28,0 | | 10 | 20,0 | 0,25 |
| 30 | 35,4 | 1,0 | 30 | 28,5 | | 15 | 20,0 | |
| 40 | 35,2 | 1,25 | 40 | 28,4 | | 20 | 20,6 | 0,25 |
| 50 | 33,0 | 1,25 | 50 | 28,2 | 0,5 | 30 | 20,8 | |
| 65 | 32,2 | 1,5 | 65 | 28,8 | | 40 | 20,5 | 0,5 |
| 80 | 30,4 | 2,0 | 80 | 28,8 | | 50 | 20,3 | |
| 100 | 30,4 | 2,25 | 95 | 28,8 | | 60 | 19,2 | 0,75 |
| 120 | 30,8 | 3,00 | 110 | 28,9 | 1,0 | 70 | 17,0 | |
| 140 | 30,5 | 3,75 | 130 | 28,9 | 1,25 | | | |
| 160 | 30,8 | 3,75 | 145 | 29,0 | | | | |
| 180 | 31,2 | 4,0 | 160 | 28,9 | 3,0 | | | |
| 200 | 30,8 | 4,25 | 170 | 28,9 | 3,5 | | | |
| 220 | 32,2 | 4,0 | 190 | 28,4 | | | | |
| 250 | 32,5 | 5,5 | 210 | 28,0 | 3,5 | | | |
| 285 | 30,8 | 8,75 | 220 | 27,4 | | | | |
| | | | 230 | 27,9 | | | | |
| | | | 240 | 20,8 | | | | |

TABELA Nº 14

COMPARAÇÃO PARA A REDUÇÃO DAS PELOTAS TIPO "A", "B" e "C"; a 800°C

| Pelota Tipo | Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| | | Fe ^o | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ^o -GM | Pela Análise Química | Pelas Pesagens |
| A | 180 | 10,3 | 55,5 | 9,5 | 75,3 | - | 18,9 | 67,4 | 13,7 | 38,3 | 40,4 |
| | | 8,1 | 56,3 | 10,8 | 75,2 | - | 21,5 | 67,7 | 10,8 | 35,7 | 36,0 |
| B | 180 | 10,8 | 53,4 | 10,6 | 74,8 | - | 21,3 | 64,3 | 14,4 | 38,2 | 45,6 |
| | | | | | | | | | | | 40,7 |
| C | 180 | 8,3 | 54,3 | 9,5 | 72,1 | - | 19,8 | 68,7 | 11,5 | 36,6 | 37,7 |
| | | | | | | | | | | | 38,7 |

TABELA Nº 15

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO B, A 900°C

| Tempo (min) | Análises Químicas - % Peso Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|----------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelos Pesos |
| 0 | 2,5 | 53,3 | 17,0 | 72,8 | - | 35,0 | 61,6 | 3,4 | 27,8 | 28,0 28,0 |
| 60 | 34,1 | 32,8 | 12,6 | 79,5 | - | 23,8 | 33,2 | 43,0 | 56,7 | 56,8 |
| | 38,3 | 36,7 | 5,5 | 80,5 | - | 10,2 | 42,2 | 47,6 | 62,8 | 57,9 |
| 120 | 59,3 | 20,8 | 6,6 | 86,7 | - | 11,4 | 20,2 | 68,4 | 76,4 | 77,2 73,0 |
| 240 | 79,9 | 7,2 | 3,2 | 91,0 | - | 5,3 | 6,9 | 87,8 | 90,7 | 90,5 |
| | 82,4 | 6,2 | 3,4 | 92,0 | - | 5,5 | 4,9 | 89,6 | 91,8 | 91,1 |

TABELA N^o 16

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO C, a 900°C

| Tempo (min) | Análises Químicas - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|---------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|----------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelos Pesos |
| 0 | 0,9 | 54,6 | 17,6 | 73,1 | - | 36,1 | 62,7 | 1,2 | 26,1 | 28,7 |
| 60 | 36,1 | 28,6 | 12,5 | 77,2 | - | 24,3 | 28,9 | 46,8 | 59,1 | 57,9 |
| | 35,7 | 38,4 | 3,8 | 77,9 | - | 7,2 | 46,9 | 45,9 | 62,3 | 59,6 |
| 120 | 57,0 | 19,3 | 6,2 | 82,5 | - | 11,3 | 19,7 | 69,0 | 76,8 | 76,5 |
| | 58,2 | 20,8 | 4,6 | 83,6 | - | 8,2 | 22,2 | 69,6 | 77,9 | 74,9 |
| 240 | 80,9 | 5,4 | 2,1 | 88,4 | - | 3,6 | 4,9 | 91,5 | 91,1 | 93,6 |
| | 81,1 | 4,0 | 3,3 | 3,3 | - | 5,6 | 2,7 | 91,7 | 92,9 | 92,5 |

TABELA Nº 17

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO B, a 1.000°C

| Tempo (min) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição Fe _{tot} nos Óxidos-% Peso | | | | R (%) | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|----------------------|----------------------------|-------------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ = GM | Pela Análise Química | Pelas Pesagens |
| 0 | 15,7 | 49,0 | 11,3 | 76,0 | - | 22,3 | 57,0 | 20,7 | 42,2 | 40,2 39,7 |
| 30 | 62,4 | 19,9 | 5,3 | 87,6 | - | 9,1 | 19,7 | 71,2 | 78,8 | 76,4 78,8 |
| 60 | 85,0 | 5,7 | 1,8 | 92,5 | - | 2,9 | 5,2 | 91,9 | 93,9 | 92,7 89,9 |

TABELA Nº 18

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA TIPO C, a 1.000°C

| Tempo (min) | Análise Química -% Peso da Amostra | | | | Distribuição do Fe _{tot} nos óxidos - % | | | | R (%) | |
|----------------|------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|-------------------|
| | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelas Pesagens |
| 0 | 15,5 | 49,2 | 8,2 | 72,9 | - | 16,8 | 61,9 | 21,3 | 43,8 | 41,4 43,6 |
| 30 | 57,8 | 20,7 | 5,6 | 84,1 | - | 10,0 | 21,3 | 68,7 | 76,9 | 76,7 77,5 |
| 60 | 75,6 | 8,6 | 3,3 | 87,5 | - | 5,6 | 8,0 | 86,4 | 89,7 | 87,2 |
| | 75,0 | 9,6 | 2,6 | 87,2 | - | 4,5 | 9,5 | 86,0 | 89,6 | 86,6 |

TABELA Nº 19

RESULTADOS PARA A REDUÇÃO DA PELOTA A, EMPREGANDO-SE UM PERFIL LENTO DE AQUECIMENTO

| T(°C) | Tempo (min.) | Análise Química - % Peso da Amostra | | | | Distribuição de Fe _{tot} nos óxidos - % Peso | | | | R (%) | |
|-------|-----------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|--|--------------------------------|------|---------------------|----------------------------|----------------|
| | | Fe ⁰ | Fe ⁺⁺ | Fe ⁺⁺⁺ | Fe _{tot} | Fe ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | FeO | Fe ⁰ =GM | Pela Análise Química | Pelos Pesos |
| 750 | 140 | 2,38 | 32,1 | 36,32 | 70,8 | - | 76,9 | 19,7 | 3,4 | 18,5 | 17,4 |
| 850 | 180 | 9,9 | 50,0 | 14,2 | 74,2 | - | 28,7 | 58,0 | 13,3 | 35,8 | 37,0 |
| 950 | 240 | 44,35 | 30,5 | 8,15 | 83,0 | - | 14,7 | 31,9 | 53,4 | 65,7 | 67,3 |
| 975 | 280 | 73,90 | 11,1 | 4,4 | 89,4 | - | 7,4 | 9,9 | 82,7 | 86,8 | 87,3 |
| 1.000 | 310 | 91,00 | 1,9 | 0,8 | 93,7 | - | 1,3 | 1,6 | 97,1 | 96,7 | 96,0 |
| 1,010 | 340 | 93,00 | 1,0 | 0,5 | 94,5 | - | 0,8 | 0,8 | 98,4 | 98,75 | 98,2 |
| | | | | | | | | | | | |

TABELA Nº 20

INCHAMENTO: VARIAÇÃO DO VOLUME MÉDIO DO LOTE DE SEIS PELOTAS.

| T (°C) | Tempo (min.) | ΔV (%) | | |
|-----------|-----------------|-------------|---------------|--------------|
| | | Pelota A | Pelota B | Pelota C |
| 800 | 180 | 9,8 | 7,9 | 15,3 |
| | | 12,8 | 16,9 | 18,2 |
| | 240 | 11,7 8,8 | | |
| | 360 | 12,8 | | |
| 900 | 30 | 22,2 | | |
| | | 12,0 | | |
| | 60 | | 16,5 36,8* | 37,9 52,1 |
| | | 180 | 32,7 28,3 | |
| 240 | 33,8 | 38,2* | 53,6 | |
| | 36,5 | 14,2 | 38,3 | |
| 1000 | 30 | 19,5 | 14,1 | 16,4 |
| | | 24,7 | | 49,4 |
| 60 | 15,4 | 2,3 | 27,0 | |
| | 19,5 | | 21,7 | |
| 1050 | 30 | 26,4 | | |
| | | 24,9 | | |
| 120 | 3,6 | | | |
| | 10,3 | | | |

*Obs.: Nos dois casos a elevação da média deveu-se a um único caso de inchamento anormal no lote, da ordem de 150%.

$$- (\%) \Delta V = \frac{\text{Volume inicial} - \text{Volume final}}{\text{Volume inicial}} \times 100.$$

APÊNDICE 5.

- FOTOGRAFIAS -

FOTO Nº 1 - Pelota A no iní
cio da redução a 750°C ($t=0$).
Núcleo claro hematítico.
Banda externa escura de Mag
netita e Wustita.
Ampliação: 3,5 x

FOTO Nº 2 - Pelota A. Redu
ção a 750°C ($t=0$). Interfa
ce Hematita (claro) - Mag
netita (acinzentado).
(200 x).

FOTO Nº 3 - Pelota A. Redu
ção a 750°C ($t=0$). Magneti
ta penetrando em núcleo He
matítico ao longo de uma
fissura. (200 x).

FOTO Nº 4 - Pelota A - redu
ção a 750°C ($t = 0$). Nú
cleo Hematítico (claro) re
sidual em grão Magnetítico
(cinza). (500 x)

FOTO Nº 5 - Pelota A. Redução a 750°C (t = 0). Fissuração do grão na transformação Hematita Magnetita. M.E.V. (1000 x)

FOTO Nº 6 - Pelota A. Sem redução. Arranjo dos grãos da pelota, evidenciando os poros. M.E.V. (200 x)

FOTO Nº 7 - Pelota A, sem redução. Grãos Hematíticos M.E.V. (500 x).

FOTO Nº 8 - Pelota A. Reduzida durante 4 h a 750°C. Matriz de Magnetita e Wustita. 200 x

FOTO Nº 9 - Pelota A. Redução a 800°C (t = 0). Matriz Magnetítica-Wustítica. Homogênea na seção. (200 x)

FOTO Nº 10 - Pelota A. Redução a 800°C (t = 2h). Semi-centro da seção. Matriz Magnetítica-Wustítica (escura) com formação de ferro metálico (branco) (200 x)

FOTO Nº 11 - Detalhe da foto nº 10, mostrando o crescimento de ferro junto ao macroporo. (500x).

FOTO Nº 12 - Pelota A. Redução a 800°C (t = 6h). Periferia e início da zona de transição. Ferro (branco) e Wustita (cinza) ilhas de Wustita - Topoquímico de grão. 200 x

FOTO Nº 13 - Pelota A.
Redução a 800°C (t = 6h).
Núcleo da seção polida
mostrando a existência
do ferro metálico disse
minado na matriz. (200 x).

FOTO Nº 14 - Pelota A.
Redução a 900°C (t = 1h).
Periferia da seção mos-
trando Fe^O e zona de tran
sição. (200 x).

FOTO Nº 15 - Pelota A.
Redução a 900°C (t = 3h).
Periferia, evidenciando
o aumento de camada exter
na de Fe^O . (200 x).

FOTO Nº 16 - Pelota A.
Redução a 900°C. (t = 3h).
Campo situado no semi-cen
tro - fim da zona de tran
sição.

FOTO Nº 17 - Pelota A.
Redução a 1000°C. (t = 1h).
Aparência topoquímica da
seção. Banda clara, Fe⁰;
escura, Magnetita e Wus-
tita. Ampliação 2,5 x

FOTO Nº 18 - Pelota A.
Redução a 1050°C. (t = 0).
Aparência topoquímica da
seção. Banda clara, Fe⁰ ;
escura, Magnetita e Wusti-
ta. Ampliação 2 x

FOTO Nº 19 - Pelota A.
Redução a 1000°C. (t = 1h).
Periferia - formação de
Fe⁰. (200 x).

FOTO Nº 20 - Pelota A.
Redução a 1000°C. (t = 1h).
Semi-centro. Zona de tran-
sição composta de Wustita
e Ferro (200 x)

FOTO Nº 21 - Pelota A.
Redução a 1000°C. (t = 1h).
Núcleo. Matriz Magnetítica
- Wustítica de grãos porosos.

FOTO Nº 22 - Pelota A.
Redução a 1050°C. (30min).
Periferia. Crescimento dos
grãos de Fe^O por sinterização
(200 x).

FOTO Nº 23 - Pelota A.
Redução a 1050°C. (t = 1h)
Região de sinterização da
superfície de duas pelotas
(50 x).

FOTO Nº 24 - Macrofotografia
da seção polida da foto
nº 23. Ampliação 2 x

FOTO Nº25 - Pelota não re
duzida tipo C. Matriz de
grãos hematíticos. (Claro).
Macroporos (escuro) 50x

FOTO Nº26 - Idem 25.
(200x).

FOTO Nº27 - Pelota não re
duzida tipo B. Grãos hema-
títicos (claro). Macropo-
ros (escuro) (50x).

FOTO Nº28 - Idem 27.
(200x)

FOTO Nº29 - Pelota não re
duzida tipo A. Grãos hema-
títicos (claro). Macroporos
(escuro) (50x).

FOTO Nº30 - Idem 29.
(200x)

FOTO Nº31 - Pelota C. Redu
ção a 800°C (t=3h). Matriz
de Magnetita e Wustita
(cinza). Macro e microporos
(preto).

FOTO Nº 32 - Pelotas não
reduzidas utilizadas nos
ensaios.

FOTO Nº 33 - Aparência ca
racterística das Pelotas
A e B, quando reduzidas. (Redução a 900°C - t=2h).

FOTO Nº 34 - Aparência ca
racterística da Pelota C,
quando reduzida. Observou-
se menor rachamento e maior
inchamento. (Redução a 900°C
t=2h).

FOTO Nº 35 - Pelota A. Re-
dução ao longo do perfil
lento de aquecimento (se-
ção 5.4). Temperatura de
750°C. Matriz Magnética
(cinza). (200x).

FOTO Nº 36 - Idem 35, para temperatura de 950°C. Periferia. Ferro metálico (branco) com ilhas de Wustita no interior (cinza). (200x)

FOTO Nº 37 - Pelota reduzida retirada da carga de um forno rotativo SL/RN. Amostrador nº2. Matriz de grãos de Hematita e Magnetita (cinza). Ferro (branco) Poros (preto) 200x.

FOTO Nº38 - Idem a 37, para o amostrador 3. Zona periférica da pelota - grãos achatados de ferro (branco). Abaixo: zona de transição, com Wustita (cinza). Preto poros.

FOTO Nº 39 - Pelota amostrada na descarga do forno rotativo. Detalhe da zona periférica, com achatamento dos grãos de Fe.

FOTO Nº 40 - Detalhe da região central da seção de uma pelota amostrada na saída do forno rotativo. Grãos de Wustita (cinza) e ferro (branco).

FOTO Nº 41 - Pelota A. Redução a 900°C ($t=1\text{h}$). Diferença de reflexão entre Magnetita (mais clara) e Wustita (mais escura). Ferro-branco. Porosidade preto. (500x-imersão em óleo).

FOTO Nº 42 - Formação de trincas profundas na redução da pelota A a 800° C (t = 3h).

FOTO Nº 43 - Núcleo da Pelota A vista ao M.E.V. Redução a 900 C (t 3h). Grãos de Wustita porosa com formação de Whiskers de Ferro. (410x).

FOTO Nº 44 - Pelota A. Vista no M.E.V. com redução de 3h a 900 C. Whiskers de Ferro crescendo em grão Wustítico poroso (850x).

FOTO Nº 45 - Idem foto 44.
(880x).

FOTO Nº 46 - Pelota C redu-
zida a 900°C ($t = 2\text{h}$). Grande
formação à periferia (850x).

FOTO Nº 47 - Macrofotografia
mostrando inchamento anormal
da pelota C a 900°C e 2h de
redução. Incrustação de grãos
de carvão. Colagem a outra pe-
lota. (8x).

FOTO Nº 48 - Pelota da foto 47 observada ao M.E.V. Larga formação de "agulhas" de Fe na superfície, junto ao grão de carvão incrustado (parte escura superior esquerda) 900° C/2h. (100x).

FOTO Nº 49 - Detalhe dos Whiskers de Fe da foto 48 (200x).