

1190f

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA, METALURGIA
E MATERIAIS - PPGEEMM

*Contribuição à redução direta de minério de ferro
com redutor sólido: influência do teor de cinzas
do carvão e de um agente gaseificante adicional.*

por

EDUARDO OSÓRIO
Engenheiro metalúrgico

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

PORTO ALEGRE

1 9 8 5

*Contribuição à redução direta de minério de ferro
com redutor sólido: influência do teor de cinzas
do carvão e de um agente gaseificante adicional.*

D I S S E R T A Ç Ã O

*Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM, como par
te dos requisitos para a obtenção do Título de*

Mestre em Engenharia

Área de Concentração - Metalurgia extrativa

por

Eduardo Osório - Engenheiro Metalúrgico

1 9 8 5

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Metalurgia extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.



Orientador: Hartwig Rupp
Dr. Ing. Dipl. Wirtsch. Ing.
PPGEEMM/RWTH

Banca Examinadora:
Helena Leister
Livre Docente
UFRGS/Aços Finos Piratini

Rene Rech
Mestre em Ciências
UFRGS/CIENTEC

Mário Saffer
Doutor em Engenharia
CIENTEC

Coordenador do PPGEEMM

Lírio Schaeffer
Doutor em Engenharia

A G R A D E C I M E N T O S

Aos Profs. Drs. Hartwig Rupp e Helena Leister pela orientação recebida.

Aos Profs. Zuleika C. C. da Silva e Rene Rech pela colaboração prestada.

Aos colegas e técnicos do PPGEEMM, em especial a Gilcemar Franco e Nestor Heck, pelo auxílio concedido.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro dado a este trabalho.

R E S U M O

Estudou-se nesse trabalho a influência da adição de líquidos (água e álcool etílico) na redução direta de pelotas hematíticas com redutor sólido nas temperaturas de 950, 1000 e 1050°C. Pesquisou-se a influência da adição desses líquidos sobre a velocidade de redução do minério (através do grau de redução) e sobre a variação de volume ocorrida nas pelotas durante a redução (através de variação de diâmetro e observações em microscópio ótico e eletrônico).

Paralelamente estudou-se a influência do teor de cinzas do carvão sobre sua reatividade, através de testes de redução de pelotas com carvões desgaseificados e não desgaseificados e também testes de gaseificação dos carvões, todos a 950°C.

Os ensaios foram realizados em reatores aquecidos por forno elétrico. Empregaram-se carvões da mina Butiá Recreio (RS) de 35% de cinzas (desgaseificados) nos testes com adição de líquidos e carvões da mina de Leão (RS) lavados, com diversos teores de cinzas e não lavados (R.O.M.).

Concluiu-se que a adição de líquidos aumenta a redução das pelotas e proporciona diminuição do inchamento.

Verificou-se que utilizando-se carvões previamente desgaseificados não houve considerável influência do teor de cinzas sobre a reatividade, entretanto com carvão não desgaseificados esta influência tornou-se significativa.

A B S T R A C T

The influence of addition of liquids (water and ethylic alcohol) in the direct reduction of haematite pellets with solid reductor in the temperatures of 950, 1000 and 1050°C has been studied. The influence of the addition of these liquids upon the reduction velocity (through the reduction grad) and the volume modification occurred on the pellets during the reduction (through diameter variation and observation with optical and electronic microscope).

At the same time the influence of the ash content on the reactivity, through tests of direct reduction of pellets with char and coal and also tests of gaseification all at 950°C.

The test were performed with reactors heated in electric oven. The used coals were Butiã-Recreio (RS) mine with 35% ashes (tests with liquids addition) and Leão mine (RS) washed with different ashes contents and ROM.

It was concluded that liquid addition increases the pellets reduction while decreases the swelling.

It was verified that with char there was not remarkable influence of ash content upon reactivity. Although with coal this influence turned to be significant.

Í N D I C E

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS -----	1
1.1. Introdução -----	1
1.2. Objetivos -----	2
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	3
2.1. Problemática da formação de anéis e aglomerações- -----	3
2.1.1. Fatores principais -----	3
2.1.2. Importância de se ter um redutor com alta reatividade no processo -----	5
2.2. Reatividade de carvões -----	6
2.2.1. Diferença na gaseificação com CO_2 e H_2O --	6
2.2.2. Fatores que influem na reatividade de um carvão -----	8
2.3. Influência da adição de H_2 ao gás redutor CO sobre a velocidade de redução -----	12
2.3.1. Considerações térmicas -----	13
2.3.2. Considerações termodinâmicas -----	13
2.3.3. Considerações cinéticas -----	14
2.4. Mudanças estruturais nas pelotas durante a redução -----	17
2.4.1. Influência das propriedades iniciais das pelotas sobre as mudanças estruturais ----	18
2.4.2. Mudanças estruturais durante a redução ---	19
III. MÉTODOS E MATERIAIS -----	26
3.1. Materiais -----	26
3.2. Equipamentos -----	26
3.2.1. Ensaio em escala de laboratório -----	29
3.2.2. Ensaio em escala semi-piloto -----	29

3.3. Metodologia -----	31
3.3.1. Testes de redução com adição de líquidos -	31
3.3.2. Testes com carvões de diferentes teores de cinzas -----	31
3.3.3. Testes de desgaseificação -----	36
3.4. Procedimento experimental -----	37
 IV. RESULTADOS -----	 46
4.1. Testes de redução para verificar a influência da adição de líquidos -----	46
4.1.1. Testes com adição de água -----	46
4.1.2. Testes com adição de álcool etílico -----	46
4.1.3. Testes com adição de mistura álcool e água	47
4.2. Testes para verificar a influência do teor de cin zas na reatividade dos carvões -----	48
4.2.1. Testes estáticos de redução -----	48
4.2.2. Testes dinâmicos de redução -----	48
4.2.3. Testes de redução em escala semi-piloto --	49
4.2.4. Testes dinâmicos de gaseificação -----	49
4.3. Observações de pelotas (dos testes de redução com adição de líquidos) em microscópio ótico de luz refletida e em microscópio eletrônico de varredu- ra -----	52
4.3.1. Observações de seções polidas em microscó- pio ótico -----	52
4.3.2. Observações em microscópio eletrônico ----	54
4.3.3. Testes de redução de pó de pelota em micros- cópio eletrônico de varredura com disposi- tivo adicional de aquecimento e tratamento com gás -----	56
 V. DISCUSSÃO -----	 74
5.1. Testes de redução com injeção de líquidos -----	74
5.1.1. Testes com injeção de água -----	74
5.1.2. Testes com adição de mistura álcool e água	84
5.1.3. Variação de volume ocorrido nos testes com adição de água -----	85

5.2. <i>Discussão dos testes de redução com carvões de diferentes teores de cinzas</i> -----	86
VI., CONCLUSÕES -----	97
VII., ANEXOS -----	100
7.1. <i>Testes preliminares de injeção de água</i> -----	100
7.2. <i>Testes básicos de gaseificação</i> -----	100
7.3. <i>Tabelas dos resultados</i> -----	103
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	108
BIBLIOGRAFIA -----	109

ÍNDICE DAS TABELAS

Tab. I	<i>Adição de catalisadores de gaseificação em substâncias carbonosas -----</i>	11
Tab. II	<i>Análise química do minério de ferro -----</i>	27
Tab. III	<i>Análise imediata do carvão empregado nos testes de adição de líquidos -----</i>	27
Tab. IV	<i>Análise imediata dos carvões usados nos ensaios para verificar a influência do teor de cinzas sobre a reatividade -----</i>	28
Tab. V	<i>Análise imediata dos carvões após desgaseificação -----</i>	28
Tab. VI	<i>Condições de execução dos testes com injeção de H₂O -----</i>	49
Tab. VII	<i>Condições de execução dos testes com injeção de mistura de álcool e água 50% -----</i>	50
Tab. VIII	<i>Condições de execução dos testes com carvões de diferentes teores de cinzas a 950°C -----</i>	50
Tab. IX	<i>Resultados dos testes de redução a 950°C em escala semi-piloto (forno Salvís) -----</i>	51
Tab. X	<i>Condições de execução dos testes dinâmicos de desgaseificação com CO₂ a 950°C -----</i>	51
Tab. XI	<i>Poder redutor (m) dos gases gerados na gaseificação adicional de C pela H₂O injetada -----</i>	79
Tab. XII	<i>Energia consumida nos testes de redução com injeção de água -----</i>	82
Tab. XIII	<i>Requerimento de energia no forno rotativo industrial -----</i>	83
Tab. XIV	<i>Análise petrográfica dos carvões A, C e D -----</i>	89
Tab. XV	<i>Quantidade de cinzas dos carvões não desgaseificados -----</i>	90
Tab. XVI	<i>Quantidade de matéria volátil nos carvões não desgaseificados -----</i>	91

Tab. XVII	Análise qualitativa dos gases gerados pela matéria volátil dos carvões não desgaseificados ---	91
Tab. XVIII	Condições dos testes preliminares (1. ^a e 2. ^a séries) -----	101
Tab. XIX	Resultados dos testes preliminares (1. ^a série) -	101
Tab. XX	Resultados dos testes preliminares (2. ^a série) -	102
Tab. XXI	Resultados dos testes de redução com adição de H ₂ O (1. ^a série) -----	103
Tab. XXII	Resultados dos testes de redução com adição de H ₂ O (2. ^a série) -----	104
Tab. XXIII	Resultados dos testes de redução com adição de H ₂ O (3. ^a série) (a 1050°C) -----	104
	Testes a 1000°C -----	105
	Testes a 1050°C -----	105
Tab. XXIV	Resultados dos testes de redução com adição de mistura de álcool e água -----	106
Tab. XXV	Resultados dos testes de redução estáticos, com carvões de diversos teores de cinzas da série M (carvões desgaseificados) -----	106
Tab. XXVI	Resultados dos testes de redução estáticos com carvões de diversos teores de cinzas da série N (carvões desgaseificados) -----	107
Tab. XXVII	Resultados dos testes estáticos de redução com carvões de diversos teores de cinzas da série O (carvões não desgaseificados) -----	107

ÍNDICE DAS FIGURAS

Fig. 1	- Diagrama oxidação-redução dos sistemas Fe-C-H-O	14
Fig. 2	- Desenho esquemático do equipamento utilizado nos testes de redução com adição de líquidos -----	39
Fig. 3	- Esquema (a) e fotografia (b) do aparelho de injeção de líquidos -----	40
Fig. 4	- Esquema do reator utilizado nos testes com adição de líquidos -----	41
Fig. 5a	- Esquema do equipamento utilizado nos ensaios dinâmicos -----	42
Fig. 5b	- Foto do equipamento utilizado nos ensaios dinâmicos -----	43
Fig. 6	- Perfil de temperatura ao longo do forno de três zonas -----	44
Fig. 7	- Perfil de temperatura da carga do reator e do forno ao longo do teste de redução com adição de líquidos -----	45
Fig. 8	- Grau de redução (GR) em função da vazão de água (V) dos testes da 1ª série (altura da carga 220 mm) e da 2ª série (altura da carga 110 mm) ----	58
Fig. 9	- Grau de redução (GR) em função da vazão de água (V) dos testes da 3ª série (altura de carga 110 mm e injeção de N ₂ durante todo o teste) -----	59
Fig. 10	- Consumo de carbono em função da vazão de água (V) dos testes da 3ª série -----	60
Fig. 11	- Inchamento das pelotas em função da vazão de água (V) dos testes da 3ª série -----	61
Fig. 12	- Grau de redução (GR) em função da vazão (V) dos testes com injeção da mistura álcool e dos testes com injeção de água a 1000°C -----	62

- Fig. 13 - Consumo de carbono em função da vazão (V) dos testes com injeção de mistura água e álcool e dos testes com injeção de água a 1000°C ----- 63
- Fig. 14 - Grau de redução (GR) em função do teor de cinzas dos carvões dos testes estáticos das séries M e N (carvões desgaseificados) e série 0 (carvões não desgaseificados) a 950°C ----- 64
- Fig. 15 - Perda de peso (ΔP) em função do tempo (t) dos testes dinâmicos de redução a 950°C ----- 65
- Fig. 16 - Perda de peso (ΔP) em função do tempo (t) dos testes dinâmicos de gaseificação de carvões com CO_2 a 950°C ----- 66
- Fig. 17 - Razão oxigênio removido/carbono consumido para os testes de redução com injeção de água da 3ª série ----- 94
- Fig. 18 - Inchamento em função do grau de redução (GR) para os testes de redução com injeção de água da 3ª série ----- 95
- Fig. 19 - Balanço de massa dos carvões A e D dos testes de redução estáticos com carvões de diferentes teores de cinzas da série 0 ----- 96

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A redução direta de minério de ferro é uma alternativa à siderurgia clássica que usa o Alto Forno para a redução do minério. O redutor empregado no Alto Forno, o coque, é praticamente todo importado e representa uma considerável parcela da nossa balança de pagamentos. Por outro lado, o Rio Grande do Sul conta com uma grande reserva de carvão estimada em 20 bilhões de toneladas. As jazidas em exploração produzem carvão não coqueificável. O principal problema dos carvões Sul-brasileiros é seu elevado teor de cinzas, juntamente com o alto custo e baixo rendimento da lavagem. Isto acarreta problemas tecnológicos e econômicos, particularmente na redução direta com redutor sólido tais como:

- diminuição do volume útil do forno e conseqüente perda de produtividade;
- aumento do consumo específico de energia (mais material inerte na carga);
- aumento da tendência de formação de aglomerações;
- influência sobre a reatividade do carvão.

A redutibilidade do minério de ferro e a reatividade do carvão redutor são parâmetros importantes no processo, pois estão relacionados diretamente com a produtividade do forno. A influência da redutibilidade do minério na operação e performance do forno é ainda ponto de controvérsia (4, 5). Entretanto, a reatividade do carvão tem sido apontada como principal fator determinante da taxa de reação global (3, 4, 5, 6). O emprego de carvão com alta reatividade minimiza a formação de aglomerações, porque quanto mais rea

tivo for o carvão menor é a temperatura e o tempo para se atingir um determinado grau de metalização.

A velocidade de redução do sistema minério-carvão é limitada pela etapa de gaseificação do carvão, efetuada somente pelo CO_2 proveniente da redução de óxido de ferro. O CO gerado por esta gaseificação é o principal gás redutor empregado na redução do minério.

Se a oferta de agentes gaseificantes for aumentada, por exemplo adicionando-se H_2O ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (álcool etílico), mais gases redutores serão gerados (CO e H_2) e maior será a velocidade de redução.

A adição desse novo gás redutor ao sistema, o H_2 , deve trazer muitas vantagens para o processo, tais como:

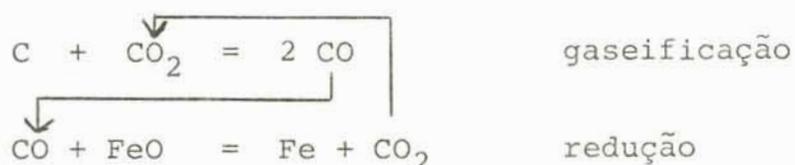
- aumento da velocidade de redução;
- possibilidade de abaixamento da temperatura dentro do forno, com diminuição da tendência de formação de aglomerações;
- diminuição do inchamento das pelotas na redução e conseqüente diminuição da quantidade de finos (também com repercussão direta na formação de anéis).

1.2. OBJETIVOS

É objetivo deste trabalho melhorar a produtividade do processo de redução direta com redutor sólido, aumentando a velocidade de redução do minério de ferro e diminuindo a tendência de formação de aglomerações através de um aumento da disponibilidade de gases redutores. Para isso, decidiu-se adicionar álcool etílico e acelerar a velocidade de gaseificação do carvão, adicionando-se um agente gaseificante extra (água). Paralelamente, estudou-se a reatividade de um carvão redutor, através da variação de seu teor de cinzas, assunto de grande controvérsia na literatura.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As matérias primas utilizadas no processo de redução direta com redutor sólido em forno rotativo são: carvão não coqueificável, minério de ferro (pelotizado ou granular) e calcáreo utilizado para dessulfuração. A redução se faz no estado sólido, sem que haja fusão da carga. O carvão se apresenta como uma dupla função: gerar CO através de sua gaseificação e produzir calor necessário para as reações de gaseificação e redução através da combustão do carbono, dos voláteis e de parte do CO com o ar injetado ao longo do forno. Neste processo o CO gerado pela gaseificação do carvão é o agente redutor do óxido de ferro, enquanto que o CO₂ resultante dessa redução é utilizado como agente gaseificante do carvão.



O produto obtido, o ferro esponja, empregado na etapa subsequente em aciaria elétrica, é de alta qualidade em comparação com a sucata. Pelo fato de não conter impurezas não ferrosas é muito apropriado para a fabricação de aços especiais, além de não estar sujeito a constantes variações de preços do mercado, características da sucata.

2.1. Problemática da formação de anéis e aglomerações

2.1.1. Fatores principais

Nos fornos de redução direta é comum a formação de encrustações aderentes à parede, formando uma fina camada pro-

tetora ao refratário. Ao crescer, essa camada pode formar os chamados "anéis de colagem", que causam transtornos ao processo e obrigam a interrupção da campanha para a sua remoção. Essas aglomerações aderentes aos refratários diminuem o espaço útil do forno, podendo até bloqueá-lo completamente. Os anéis são considerados o principal problema limitante da duração da campanha de fornos rotativos de redução direta (1, 2, 3, 4).

Muitos fatores podem afetar a formação e o crescimento dos anéis, tais como (3):

- características físico-químicas, de amolecimento e decrepitação do minério de ferro;
- natureza do redutor usado, particularmente a temperatura inicial de fusão das cinzas e reatividade;
- condições de transferência de calor na zona de redução do forno;
- parâmetros de operação do forno tais como perfil de ar, rotação, grau de enchimento e razão $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{total}}$.

A formação de aglomerados (1) é causada por fusões locais que unem as partículas sólidas formando blocos maiores. Dependendo de alguns fatores, as aglomerações podem ou não aderir à parede refratária com a possibilidade de formação de anéis.

A temperatura é a causa imediata das fusões locais. Quando misturas eutéticas dos componentes da carga (óxido de ferro, Al_2O_3 e SiO_2 das cinzas do carvão e CaO) se formam, pode haver aparecimento de fase líquida, o que desencadeia as reações determinantes do fenômeno. Diagramas de fases desses compostos revelam temperaturas de fusão a partir de $1070^{\circ}C$, enquanto que testes de temperaturas de amolecimento dos aglomerados indicam amolecimento entre 1020 e $1060^{\circ}C$.

Análises dos aglomerados (1) mostraram que são formados por materiais oriundos de finos menores que $1,0$ mm, pois

estes tem grande superfície e tendem à sinterização mais facilmente que materiais granulares. Estes finos podem aglutinar e incorporar materiais maiores.

Algumas incrustações são causadas também por sinterização do ferro esponja, através de pontes de ferro metálico devido a excesso de temperatura e baixas relações C_{fix}/Fe_{tot} na zona de descarga do forno (3, 4, 5).

Leister e Formoso (1) concluíram, em seus estudos sobre os anéis do forno rotativo, que é a matéria mineral do carvão, com altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , que reage com o FeO e CaO da carga causando aglomerações. Leister (6) quando estudou um carvão não coqueificável do Rio Grande do Sul verificou que quando este alcança altos níveis de conversão da carbono se degrada facilmente proporcionando alta quantidade de finos, pois é o carbono que confere a resistência mecânica ao esqueleto de cinzas.

2.1.2. Importância de se ter um redutor com alta reatividade no processo

A reatividade do carvão redutor é um fator muito importante na redução direta (3, 4, 5, 6). O emprego de carvão com alta reatividade melhora o rendimento do forno e minimiza a formação de aglomerações, pois são menores a temperatura e o tempo necessários para se atingir um determinado grau de metalização, aumentando a capacidade do forno. Empregando-se menor temperatura, menor é a tendência à formação de anéis. A diferença entre as temperaturas do gás e do sólido no forno decresce com o aumento da reatividade. Se esta diferença é apreciável, isto significa que a transferência de calor entre os gases e os sólidos é pobre, isto é, o calor ao invés de ser transferido para os sólidos se concentra tanto na superfície do leito como nas paredes refratárias, causando deste modo a fusão e colagem dos materiais.

2.2. Reatividade de carvões

Reatividade pode ser definida como a velocidade com que o carbono reage com um agente gaseificante (entre os quais o CO_2 e H_2O).

2.2.1. Diferenças na gaseificação com CO_2 e H_2O

Influência dos agentes gaseificantes

A reação do carbono com dióxido de carbono (CO_2) é geralmente mais lenta do que a com vapor d'água a igual concentração de reagentes (7) e temperatura.

Koba e Shiro (8) realizaram estudos de gaseificação de diversos coques com misturas $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ a 1200°C . A reatividade dos coques reagidos com H_2O foi significativamente maior do que com CO_2 puro. A reatividade aumentou proporcionalmente com o aumento do teor de H_2O na mistura a partir de 10%. Entretanto, reatividade mínima foi encontrada com teores de H_2O entre 2-4%. Exames micrográficos mostraram que a gaseificação com H_2O desenvolveu muitos poros no interior do coque, enquanto que a reação com CO_2 foi próxima à superfície produzindo uma face relativamente lisa.

Walker também constatou uma maior reatividade para carvões gaseificados com H_2O do que com CO_2 . Uma das razões para esta maior reatividade deveria ser o menor tamanho da molécula de H_2O (por conseguinte maior difusibilidade) o que favoreceria a sua difusão nos microporos dos carvões. Foi encontrada uma difusibilidade efetiva de $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ até dez vezes maior do que CO-CO_2 (9).

Foi realizada uma pesquisa sobre a formação e estrutura dos poros em linhitos reagidos com diversos agentes gaseificantes (10). A reação com H_2O proporcionou maior área

superficial e maior volume de poros do que a reação com CO_2 .

Davis e Reynolds (11) determinaram a reatividade de onze coques reagidos com H_2O e CO_2 nas temperaturas de 800, 950 e 1100°C . A reatividade com H_2O foi maior especialmente a 800 e 950°C . As duas reações se beneficiam com o aumento da temperatura, porém a reação de Boudouard (CO_2) é mais endotérmica e deve ser mais favorecida com o aumento da temperatura do que a reação com vapor.

Influência dos produtos da gaseificação

A influência dos produtos das reações de gaseificação (H_2 e CO) sobre a velocidade de gaseificação dos carvões tem ainda muita controvérsia.

Gaballah e Szekely (12) verificaram que a taxa de gaseificação do coque aumenta consideravelmente com a adição (até 5%) de H_2 ao gás do Alto Forno. Outra pesquisa (13) sugere que a gaseificação por CO_2 é retardada pelo H_2 e que a reação por H_2O é retardada menos pelo H_2 do que pelo CO .

Turkdogan e Vinters (14) concluíram que pequenas quantidades de CO retardam muito a gaseificação de grafite e carvão vegetal por CO_2 . Explicaram que isto se deve à inibição ocasionada pelo CO e H_2 que são adsorvidos quimicamente nos centros ativos em detrimento do CO_2 ou H_2O .

Solano et alli (15) constataram que o H_2 age como inibidor na gaseificação por H_2O de "char" (resíduo da desgaseificação não aglomerado) de baixo rank e tem pouco efeito em chars de médio rank. Além disso é um forte acelerador da gaseificação de chars produzidos por carvão de alto rank.

McKee (16) demonstrou que o H_2 pode ser um acelerador da reação $\text{C-H}_2\text{O}$ quando quantidades apreciáveis de Fe estão presentes. Quando o Fe já está oxidado o H_2 não atua mais

como catalisador.

2.2.2. Fatores que influem na reatividade de um carvão

"Rank" (*Grau de carbonificação*)

Segundo diversos pesquisadores a reatividade de um carvão é inversamente proporcional a seu rank.

Chiu (17) estudou os fatores que afetam a reatividade de coques produzidos por carvões de diversas partes do mundo. Constatou um aumento da reatividade com o decréscimo do rank dos coques. Carvões de maior rank têm maior grau de grafitização e menor número de centros ativos.

Hippo e Walker (18) fizeram testes de gaseificação com carvões americanos de diversos ranks e acharam que a reatividade decresce com o aumento do rank. A maior reatividade de carvões de menor rank deve-se, ao menos em parte, a maior porcentagem de volume de poros na forma de macroporos e a melhor utilização da área superficial de microporos na reação.

Gudenau (5) testou vários carvões (desde o antracito até o linhito) na redução de minério de ferro em forno rotativo. Quanto menor foi o rank do carvão maior a sua reatividade, menor a temperatura necessária para redução do minério e maior a produtividade do forno.

Outra possível causa para a maior reatividade dos linhitos (baixo rank) em relação aos antracitos (alto rank) é a maior concentração de elementos catalizadores da gaseificação nas cinzas dos linhitos (19).

Porosidade e área superficial

A maioria dos pesquisadores concorda que paredes espessas, baixa porosidade e pequenas áreas superficiais tendem

a conferir baixa reatividade devido a resistência à penetração do agente gaseificante no interior do carvão para temperaturas maiores que 900°C (18, 3, 9). Entretanto, Chiu (17) não encontrou relação alguma entre a porosidade e a reatividade em testes entre 800 e 1100°C . A razão para isso seria, provavelmente, que o efeito da porosidade não é tão importante como outros fatores tais como rank, constituintes das cinzas entre outros.

Apesar da porosidade conferir um aumento da superfície de contato do carvão com o agente gaseificante, uma alta porosidade não implica necessariamente em alta reatividade, pois é necessário que os sítios ativos (onde ocorre a reação) não estejam totalmente grafitizados.

Teor de cinzas

O teor e a constituição das cinzas é de grande importância na reatividade de carvões e chars.

As cinzas podem agir como inibidoras bloqueando os poros do carvão no curso da reação, dificultando o contato do agente gaseificador com as superfícies de reação. Quando isso acontece há uma diminuição da reatividade com o aumento do teor de cinzas do carvão.

As cinzas podem conter também elementos que atuam como catalizadores da reação de gaseificação. Um grande número de trabalhos têm sido feitos para verificar uma correlação entre os elementos constituintes das cinzas dos carvões e a reatividade. A tabela I mostra os resultados de algumas pesquisas de adição de impurezas (principalmente sais e metais) em carvões e chars, tendo-se em conta sua ação catalizadora da reação de gaseificação.

Quando Ba e K foram adicionados às cinzas e estas após misturadas em carvões do RS (20), não se observou efeito catalítico. Com o decorrer da reação uma camada de cin-

zas se interpos entre os catalizadores e a matéria carbonosa. Na gaseificação de carvões desgaseificados e não desgaseificados impregnados com catalizadores os efeitos catalíticos cessaram com um alto grau de conversão (85%), devido à formação de uma camada espessa de cinzas.

Walker e colaboradores (21, 22, 18, 3, 15) estudaram o efeito da remoção da material mineral em diversos carvões e chars através de desmineralização com ácidos. A desmineralização produziu, em geral, um aumento da área superficial e do volume dos poros. Para carvões de alto rank, a retirada das cinzas aumentou a reatividade. A influência do aumento de porosidade sobre a reatividade foi maior do que a influência negativa da retirada de catalizadores. Em carvões de baixo rank (especialmente linhitos), a desmineralização diminuiu muito a reatividade devido à retirada de catalizadores. O aumento da porosidade, neste caso, não teve muita influência pois estes carvões já possuíam alta porosidade.

Outros pesquisadores (19) encontraram resultados semelhantes. A remoção das cinzas de linhitos diminuiu a reatividade e quando essas cinzas foram colocadas em antracitos houve um aumento da reatividade destes. Não foi possível saber se o aumento da reatividade é devido ao abaixamento da energia de ativação ou pelo aumento do número de sítios ativos.

Outros mecanismos de catálise são supostos como uma sequência de reações de redução, oxidação e carbonetação (23).

Marcílio (24) testou vários carvões sul-brasileiros não coqueificáveis com teores de cinzas entre 20-50%. Com o aumento do teor de cinzas foi encontrado um aumento da reatividade tomando por base a massa de carbono reagente, e uma diminuição da reatividade considerando-se a massa de carbono restante (este último foi considerado mais apropriado para medição da reatividade).

Caramão (25) também realizou pesquisas sobre a influência do teor de cinzas na reatividade de diversos carvões sul-brasileiros. A reatividade dos chars aumentou com o aumento do teor de cinzas, considerando-se a massa de carbono (segundo o autor, melhor parâmetro para se medir a reatividade), e diminuiu considerando-se a massa total da amostra. Após o consumo de 60% do carbono, a reatividade diminuiu com o aumento do teor de cinzas, devido ao bloqueio dos poros pela formação de uma camada de cinzas, o que dificultou a difusão dos gases.

Catalisadores	Agente gaseificante	Material	Temperatura (°C)	Ref. Bib.
CaCO ₃ , BaCO ₃ , SrCO ₃ MgCO ₃ , nitratos, óxidos, cloretos e sulfetos de Ba	H ₂ O	grafite	800-1100	16
Carbonatos de Li, K, Na	CO ₂	grafite		23
LiO ₂ , Fe*	CO/CO ₂	carbono amorfo	800-1090	29
Al, Ca, Fe, Mg, Na, Si, K, Ti	H ₂ O	chars de antracito e lignito/grafite	800-1100	19
K	CO ₂	coque	800-1200	26
Na, K, Fe, Ca, Mg	CO ₂	coque	1050	17
K ₂ CO ₃	CO/CO ₂	coque	800-1050	31
K ₂ CO ₃ , KOH, NaCl, KCl, LiCl, RbCl, CsCl	H ₂ O	char de carvão sub-betuminoso	850-1000	20
Ba, K	H ₂ O	nao-coq. desg. e nao-desg.	850-1000	20
NaCO ₃ , K ₂ CO ₃ , NaCl, KCl, CaAc ₂ , MgAc ₂	CO ₂	Butiã-Pecreio (RS) desg.	950	30
Na, K, Fe, Mg, Ca	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ CO+H ₂ /H ₂ O	char de linhitos	650, 760, 790	28
K, Na; Ca, Fe, Mg	H ₂ O	char de linhitos	650-800	22

Tabela I: Adição de catalisadores de gaseificação em substâncias carbonosas

* Na redução de minério de ferro com carbono, o Fe⁰ formado durante a redução também catalisou a reação de Boudovard.

Influência de desgaseificação e do teor de matéria volátil.

Durante a desgaseificação, devido à retirada de matéria volátil, ocorre um aumento da área superficial do carvão, criação de novos poros e o crescimento dos existentes (32, 33, 22). Existe, portanto, uma tendência geral de aumento da reatividade com o aumento da matéria volátil (também porque existe uma dependência do teor de voláteis com o rank do carvão).

Temperaturas altas e tempos prolongados de desgaseificação diminuem a reatividade do char. Há um decréscimo da superfície e volume dos poros e uma diminuição do número de sítios ativos devido a grafitização (17, 33, 10).

Variação da reatividade durante a reação

A variação da reatividade no curso da reação depende muito do carvão utilizado. Em geral, no início da reação há um aumento da reatividade para a maioria dos carvões, devido ao consumo de carbono, o que causa aumento da porosidade e da área superficial. Na parte final da gaseificação (consumo de carbono > 50%) pode haver uma sinterização da matéria mineral com diminuição dos poros e aumento da grafitização com a conseqüente queda da reatividade (35, 32, 9).

Com carvões de alta teor de cinzas ainda há o problema da formação da camada de cinzas que causa a diminuição da reatividade.

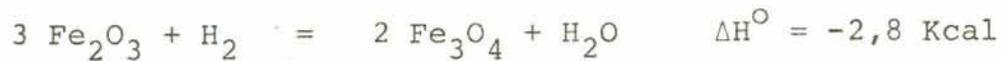
2.3. Influência da adição de H_2 ao gás redutor CO sobre a velocidade de redução

A redução de óxidos de ferro por H_2 e por CO é muito semelhante. Isto é, a redução acontece em três estágios acima de $570^{\circ}C$, exibindo magnetita e wustita ao lado do ferro

metálico, e em dois estágios abaixo de 570°C sem a formação da wustita. Entretanto, existem diferenças de naturezas térmicas, termodinâmicas e cinéticas entre estes tipos de redução (CO e H₂) (36, 37, 38).

2.3.1. Considerações térmicas

O calor das reações a 25°C com H₂ é o seguinte:



Para as reações com CO:



Observa-se que, tanto a reação global quanto a reação de redução da wustita à ferro metálico (que constitui a etapa mais difícil de redução), são endotérmicas quando realizadas com H₂ e exotérmicas com CO. Este fato constitui uma desvantagem, do ponto de vista térmico, da redução por H₂ em relação a redução por CO.

2.3.2. Considerações termodinâmicas

A diferença de comportamento termodinâmico entre a re-

dução por H_2 e por CO está indicada na figura 1 (diagrama Fe-C-H-O).

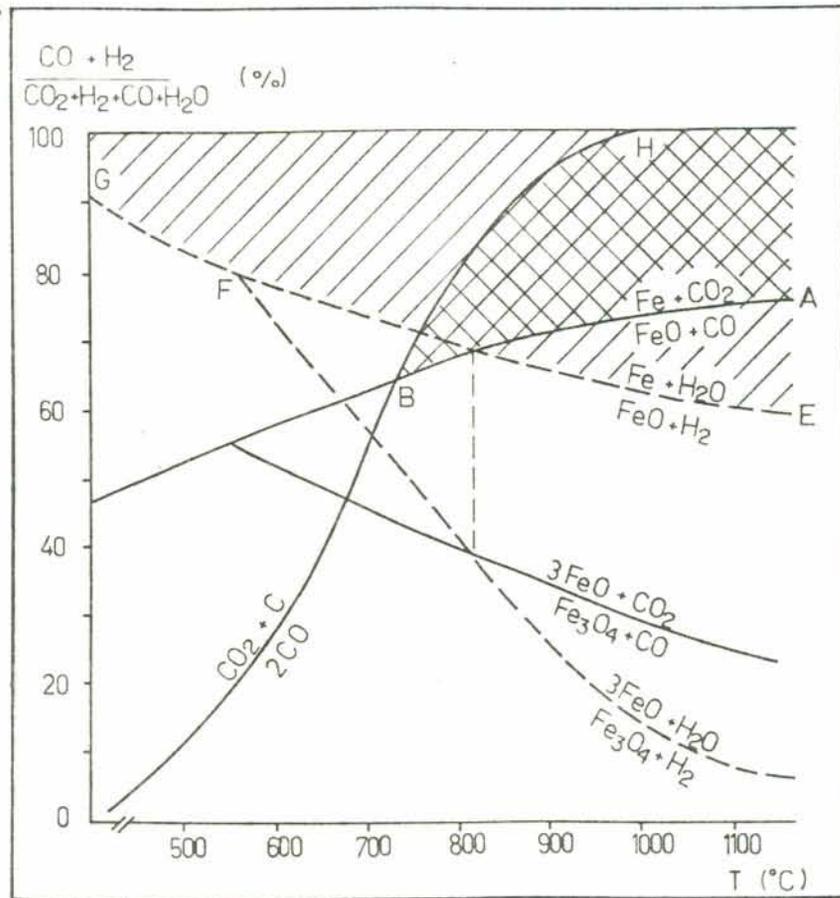


Fig. 1: Diagrama oxidação-redução dos sistemas Fe-C-H-O

Vê-se que na redução por CO apenas as condições correspondentes à área ABH são redutoras em relação aos óxidos de ferro. Na redução por H_2 o campo de condições redutoras é muito mais amplo correspondendo toda a área acima EFG. Nota-se que a $820^{\circ}C$, termodinamicamente, os poderes redutores do H_2 e CO se igualam. Acima dessa temperatura o poder redutor do H_2 é maior que o do CO e abaixo de $820^{\circ}C$ é menor. Isto é, para temperaturas elevadas são necessários teores mais altos de CO do que H_2 para se conseguir a redução do óxido à ferro metálico. Porém, para temperaturas baixas o H_2 leva a vantagem de ser estável e não se decompor como o CO.

2.3.3. Considerações cinéticas

A cinética da redução de óxidos de ferro por H_2 , CO e carbono puros tem sido objeto de muitos trabalhos (12, 29, 31, 36, 51). Entretanto, poucas pesquisas têm sido realiza-

das para estudar a redução de óxidos por misturas $\text{CO} + \text{H}_2$.

Um dos primeiros pesquisadores a estudar o comportamento de óxidos de ferro na redução por CO e H_2 foi Wiberg(52). O H_2 mostrou-se como o redutor mais rápido até 75% de grau de redução. A partir daí, a taxa de redução decresceu mais rapidamente do que com CO . Também o tempo para completar a redução foi mais longo. A explicação desse fato experimental reside na formação de um envelope de ferro contínuo na periferia do grão de wustita (partindo-se de minério magnetita). Pela redução por CO , o carbono depositado difunde no ferro até o óxido subjacente (wustita). Ao reagir com o oxigênio nele contido formam-se gases, a pressão é aumentada, ocasionando a quebra da camada de ferro expondo, assim, a estrutura de óxido ao acesso dos gases redutores.

Edström constatou que a redução de hematita a 1000°C é mais rápida com H_2 do que com CO . Ele explicou este fato pela maior difusibilidade da molécula de H_2 em relação à molécula de CO , devido ao menor tamanho da primeira. Daí resulta que o H_2 penetra nos poros muito mais rapidamente que o CO e a redução completa-se em menor tempo. Também foi verificado que uma pequena quantidade de CO_2 no gás redutor retarda muito a redução da wustita. H_2O tem também o mesmo efeito, porém menor que o CO_2 .

Gaballah et alii (53, 54) pesquisaram a redução de hematita granular pura e aglomerada por misturas $\text{CO} + \text{H}_2$ em três temperaturas: 680, 812 e 950°C . A primeira é uma temperatura termodinamicamente desfavorável à redução por H_2 , na qual também a deposição de carbono é muito importante. A 812°C os poderes redutores do CO e H_2 se igualam (termodinamicamente) e a 950°C a redução por H_2 é favorecida. Foi verificado que a queda da velocidade no decorrer da redução é minimizada com o aumento do teor de H_2 . A 680 e 812°C a velocidade cresceu até 25% de H_2 , a partir desse teor permaneceu constante. Nessas temperaturas, com altos teores de CO ,

foi constatada deposição de carbono (fenômeno semelhante ao verificado por Wiberg), responsável pela alta velocidade de redução encontrada a 812°C com teores de H_2 entre 10 e 25%. A 950°C , a adição de H_2 ao gás redutor (de 0 a 100%) aumentou significativamente a velocidade de redução até que foi atingido cerca de 80% de grau de redução, a partir daí a adição de H_2 não influenciou sobre a velocidade ou até a diminuiu em alguns casos. Gaballah et alli atribuíram este comportamento a diversos fatores, tais como: formação de camada de ferro mais compacta na redução por H_2 e diminuição da deposição de carbono, que é favorecida em altas concentrações de CO.

A cinética da redução de pelotas comerciais de hematita foi estudada por Szekely et alli (55, 56) nas temperaturas entre 600 e 1200°C com misturas $\text{CO} + \text{H}_2$. Em todas temperaturas foi encontrado um aumento do grau de redução com o aumento do teor de H_2 na mistura num dado tempo. Quanto à velocidade de redução foi verificado à 900°C uma taxa dez vezes maior com puro H_2 do que com puro CO; e valores intermediários para misturas desses gases. Esta grande diferença na taxa de reação foi atribuída a maior difusibilidade efetiva da molécula de H_2 em comparação à molécula de CO.

Turkdogan e Vinters (57) também realizaram testes de redução com pelotas de hematita sintéticas entre 700 e 1100°C com misturas de $\text{CO} + \text{H}_2$ em todas as proporções. Encontraram que quanto maior a temperatura empregada, maior é a influência da adição de H_2 ao gás ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 9/1$). A 800°C a redução com H_2 puro levou mais tempo do que com CO puro. Para temperaturas mais elevadas notou-se uma grande influência na taxa de reação quando foi adicionado até 40% de H_2 no gás redutor. A partir de 40% o aumento da velocidade de redução não foi muito significativo. A taxa de redução com H_2 puro foi de cerca de uma ordem de magnitude maior do que com CO puro. A causa disso foi conferida à área superficial dos poros, causada pelo H_2 e CO e suas diferentes difusibilidades efetivas, visto que na redução de pelotas, pelo menos a par

tir de 50% de redução, há um controle pela difusão gasosa nos poros da camada de ferro.

Vários estudos já foram feitos sobre a injeção de combustíveis extras no Alto Forno, com finalidade de aumentar o teor de H_2 no gás redutor. Sakurai et alli (59) pesquisaram o efeito da adição do H_2 no gás de alto forno, através da injeção de carvão em pó com água, óleo ou alcatrão nas temperaturas entre 1100 e 1500°C. O aumento do teor de H_2 no gás (entre 1 e 8%) ocasionou um apreciável aumento da redução, proporcional ao teor de H_2 no gás, além de outras vantagens inerentes ao sistema do Alto Forno.

Gaballah e Szekely (12) também pesquisaram as taxas de redução da wustita e de consumo de coque sob condições que simulavam a cuba de um Alto Forno. Substituindo parte do gás (constituído de CO e CO_2) por H_2 até 25%, foi verificado um significativo aumento da redução da wustita e um menor aumento do consumo de coque. Estes aumentos foram crescentes com a temperatura (990 - 1050°C). A 1050°C observou-se uma dependência linear do grau de redução com o teor de H_2 adicionado. Com 25% de H_2 , nesta temperatura, o grau de redução foi três vezes maior do que o obtido sem H_2 . A 1000°C a influência da adição de H_2 foi bem menor, começando a aparecer apenas a partir de 15% de H_2 .

A amplitude do aumento da velocidade de redução em função do teor de H_2 no gás redutor como foi visto, é diferente de um autor a outro, e é função das propriedades dos óxidos de ferro, da temperatura e dos métodos experimentais entre outros fatores.

2.4. Mudanças estruturais nas pelotas durante a redução

As mudanças estruturais que ocorrem durante a redução de pelotas hematíticas de alto teor de ferro têm sido objeto de muitas investigações (35, 36, 39-43, 46-48, 51-54, 58, 61-78), com resultados nem sempre concordantes.

Existem vários fatores que influem na fragilização e conseqüentemente no inchamento durante a redução de minério de ferro, visto que um aumento de volume de uma pelota ou minério ocorre paralelamente à sua degradação durante a redução (52, 64). Entre os fatores referentes às condições de redução tem-se tempo, temperatura e gases redutores, e os referentes às propriedades das pelotas de minério de ferro pode-se destacar: a porosidade inicial, composição química, fases existentes e condições de queima das pelotas.

2.4.1. Influência das propriedades iniciais das pelotas sobre as mudanças estruturais

O papel da porosidade inicial sobre a degradação é importante na redução das pelotas. As pelotas porosas sofrem redução uniforme. O enfraquecimento da estrutura, devido a transformação de hematita à magnetita, ocorre simultaneamente em toda pelota (61). Já as pelotas densas sofrem uma redução topoquímica e a fragilização se faz por etapas, permitindo uma maior solidez no núcleo, garantindo, portanto, mais resistência do que as pelotas porosas (73). Do ponto de vista teórico, a redução múltipla da hematita até ferro é acompanhada de uma diminuição de volume (42): 1 cm^3 de hematita compacta corresponde a $0,462 \text{ cm}^3$ de Fe sem poros. Quanto maior é a porosidade inicial da pelota maior será a porosidade final após a redução. Uma pelota hematítica com 30% de porosidade, após a redução estará com 50% de poros. É este aumento de porosidade que dá ao produto obtido o aspecto esponjoso característico (42, 58).

A coerência de uma pelota hematítica é assegurada por dois tipos de ligações intergranulares: as ligações do óxido de ferro, que são as ligações hematíticas e as ligações de escória (52). Durante a redução a 500°C , as ligações de hematita e de escória são muito frágeis para resistir às tensões induzidas pela anisotropia de redução da hematita e pela variação de volume durante a formação da magnetita. A

altas temperaturas (900 a 1100°C) as ligações hematíticas são também muito frágeis. Porém, as de escória já são suficientemente plásticas para dar uma coerência apreciável ao agregado cristalino (73). Walter e Carpenter (39) também constataram que as escórias diminuem o inchamento das pelotas pois aglomeram os grãos hematíticos. Ao contrário Rupp e Gudenau (69) crêem que inclusões de ganga reforçam a crepitação do óxido, por causa da diferença de dilatação térmica entre as fases. A natureza e a quantidade de ligações intergranulares são correlacionadas, de uma maneira não muito bem definida, à basicidade e à quantidade de ganga de pelotas. Índices de basicidade (CaO/SiO_2) são freqüentemente relacionadas com resistência mecânica e inchamento das pelotas.

Outro importante fator que influencia o inchamento final de uma pelota reduzida é a temperatura de queima a que é submetida a pelota crua. Foi constatado que quanto menor for a temperatura de queima maior será o inchamento desta pelota durante a redução, pois maior será sua porosidade inicial (74, 78).

2.4.2. Mudanças estruturais durante a redução

Redução de hematita à wustita

É consenso entre a grande maioria dos pesquisadores (62, 63, 65, 52, 5, 69, 70, 73, 77) que a fragilização dos óxidos de ferro ocorre principalmente na redução de hematita à magnetita.

Teoricamente, um decréscimo de volume de 4,9% acompanha a redução de hematita à magnetita (65), mas na prática uma grande expansão é observada, indicando que uma considerável quantidade de espaços vazios é criada durante a redução. Esses espaços vazios compreendem: fraturas transgranulares, intergranulares e poros, sendo que a quantidade relativa de cada um depende da temperatura. As causas para essa degradação são:

- anisotropia da velocidade de redução da hematita (responsável pela formação de irregularidades na malha cristalina, aumento da porosidade e conseqüente aumento de volume);
- transformação da malha hexagonal da hematita em malha cúbica de faces centradas da magnetita (introduzindo fissuras e um aumento de volume).

A fragilização durante a etapa magnetita-wustita é menor do que na etapa anterior, pois não há modificação da rede cristalina nem anisotropia de redução. Tanto a magnetita quanto a wustita têm malha cúbica de face centrada. No entanto, os defeitos da rede cristalina, as fraturas inter e transgranulares e porosidade elevada ocorridos na etapa hematita-magnetita são integralmente transmitidos durante a redução da magnetita até wustita (65, 73).

Há muita controvérsia quanto ao surgimento ou não de trincas durante o aquecimento do minério no reator devido a choques térmicos e/ou rápida saída de umidade. Azevedo (51) repetiu o ciclo térmico de seus experimentos sem redutor e não constatou nenhum tipo de trincas, o mesmo acontecendo com B. Edwards (65). Já Walker e Carpenter (39) e Turkdogan e Vinters (40) observaram trincas radiais e circunferências, que aumentavam com a elevação da temperatura entre 800 e 1020°C. Supuseram que essas trincas poderiam ter aparecido no resfriamento.

O inchamento que ocorre nos primeiros instantes da redução é chamado "inchamento normal". Este aumento de volume se dá até que o ferro metálico comece a surgir. B. Edwards encontrou na redução da hematita à magnetita com H₂ um aumento de volume crescente de 16 a 25%, para temperaturas entre 800 e 1100°C. Na redução hematita até wustita observaram a mesma dependência da temperatura com o aumento de volume da etapa anterior, porém com valores de inchamento um pouco maiores (2%). Walker et alli (39, 63) encontraram valores parecidos aos de Edwards para o inchamento de briquetes,

de Fe_2O_3 reduzidos com CO. Para temperaturas entre 900 e 1100°C o aumento de volume foi entre 15 e 20% até magnetita e de 20 a 27% na redução até wustita. Edström (52) verificou mudanças de volume em cubos de hematita reduzidos com CO/CO₂, encontrando inchamento de 25 e 35% nas reduções até magnetita e wustita, respectivamente. Alguns autores observaram um aumento de volume até 950°C (61, 64), outros até temperaturas maiores que 1000°C (39, 52, 63, 65).

A grande maioria das pesquisas realizadas (39, 40, 42, 52, 58, 61, 63, 64, 65, 68) verificaram que o volume dos poros é crescente com o grau de redução (temperatura e tempo) e que há uma tendência à formação de macroporos a partir de microporos. O espectro de distribuição do raio dos poros varia com a temperatura e com as condições de redução. Wright (64) constatou que o tamanho médio dos poros e o volume total dos poros cresce com o aumento da temperatura de redução (entre 700 e 900°C) e com o perfil de aquecimento. A temperaturas menores que 900°C , o volume dos poros está contido dentro de duas faixas de tamanho de poros. A primeira faixa, de poros de $1\ \mu\text{m}$ de raio é similar ao observado em pellets não reduzidos e é causada pelos vazios interpartículas das pelotas de óxido. A segunda faixa, consistindo de poros menores é causada pelo desenvolvimento de poros nos grãos pela remoção do oxigênio durante a redução. A temperaturas maiores que 900°C , devido à incrível mobilidade do Fe durante a redução, os vazios interpartículas crescem e se unem com os interstícios das partículas formando grandes poros.

A importância da composição química do gás redutor se faz notar no desenvolvimento da degradação durante a redução dos óxidos de ferro. Esta deve-se a maior tensão de difusão do CO₂ (formado a partir de CO) em relação ao H₂O (formado durante a redução pelo H₂) (77). Observou-se na redução pelo CO que os poros são maiores e a degradação é mais intensa do que na redução pelo H₂, o que conduz a um maior inchamento nos óxidos de ferro reduzidos com CO (52, 71).

Turkdogan e Vinters (58) também verificaram que a estrutura dos poros obtida com CO é mais grosseira do que a obtida na redução com H₂ e justificaram o fato por ser a taxa de redução por CO mais lenta do que por H₂.

Redução de wustita à ferro metálico

A última fase da redução (wustita-ferro) não introduz qualquer desagregação ao material. Ao contrário, nesta etapa, há uma diminuição do volume dos óxidos de ferro reduzidos, devido à reconsolidação a quente da wustita e, principalmente, do ferro metálico chamada sinterização. Há uma tendência geral de aumento da sinterização com o grau de redução (39, 43, 52, 69, 70, 71).

Rupp e Gudenau (69, 70) encontraram uma diminuição de volume de 25% nesta etapa a 950°C. Narita et alli (76) encontraram valores similares a Rupp para diminuição de volume em pelotas hematíticas na redução a 910°C com misturas CO/H₂/CO₂, e constataram ainda que essa contração volumétrica ocorre a partir de 60 a 70% de grau de redução. Fuwa e Ban-ya (71) encontraram uma grande diminuição de volume em pelotas a partir de 1000°C na redução com CO. Edström (52) entretanto mediu uma contração de apenas 10% em cubos de hematita na redução a 1000°C com CO. Segundo Wenzel et alli (5) há uma maior tendência da sinterização quando o ferro cresce de maneira rugosa de que quando cresce em forma plana e compacta.

O tipo de gás redutor tem fundamental importância no inchamento final de pelotas hematíticas. Estudos em microscópio eletrônico de varredura (53, 54) mostraram que a redução por H₂ produz uma camada compacta de ferro, enquanto que por CO a camada de ferro é menos compacta e fissurada. Rupp (69) e Gaballah (54) também observaram que a redução por CO provoca a formação de grande fissuras, e que, praticamente, terminam por quebrar toda a amostra e que por isso, há um grande aumento de volume, enquanto que pelo H₂ aparecem fis

suras pequenas. A redução por H_2 ocorre mais rapidamente e a fase ferro, que tem grande tendência a sinterizar, aparece em menos tempo do que no caso da redução por CO. Esta sinterização impede o alargamento das fissuras e provoca uma diminuição do volume na fase final. Em outro trabalho (57) Turkdogan e Vinters, ao final de 130 min de redução de pelotas comerciais com CO (grau de redução de 90%), encontraram inchamento de 25%, enquanto que na redução com H_2 após 30 min (grau de redução de 100%) nenhuma variação apreciável de volume foi notada. Caballah, Szekely e Yoon verificaram que, quanto maior o teor de H_2 no gás redutor CO menor foi o inchamento das pelotas.

Há ainda alguma controvérsia sobre a influência do poder de redução dos gases redutores sobre a variação de volume de óxidos de ferro. Alguns pesquisadores (39, 52, 61, 71) verificaram que o inchamento é maior na redução com gás de alto poder redutor. Outros afirmam que quanto mais fraca for a mistura gasosa (tanto na redução por CO quanto na redução por H_2) maior será o aumento de volume obtido pelo minério na redução (64, 69, 73).

Durante a redução de óxidos de ferro, segue-se ao inchamento normal, na etapa final de redução (wustita- Fe^0) uma ligeira contração de volume, devido à sinterização. Contudo em certas pelotas de minérios hematíticos, este efeito é substituído por um aumento violento de volume, chamado inchamento catastrófico, que introduz uma grande degradação nas pelotas. Este inchamento anormal, que se apresenta como um aumento de volume de mais de 40% e as vezes maior que 100%, é causado pela formação de agulhas de Fe fibroso (Whiskers) na superfície da wustita durante sua redução com CO.

Essas agulhas podem ser conceituadas como filamentos monocristalinos de dimensões muito pequenas ($\varnothing < 50 \mu m$). Seu crescimento, provavelmente, é devido a impurezas adsorvidas na wustita como CaO , Na_2O , K_2O , heterogeneidade superficial da wustita e fase gasosa não uniforme (54, 62, 63, 67, 69-72, 77).

O inchamento supõe-se originado da colisão e crescimento de uma agulha de ferro sobre um grão adjacente de wustita que é então empurrado para o lado.

Dependendo do número de núcleos, o ferro reduzido pode ter uma variedade de formas, desde a de um cogumelo até de uma agulha (63).

A composição química dos gases redutores têm grande influência na formação de ferro em agulhas.

Em geral, as agulhas de ferro começam a aparecer por volta de 700°C na redução por CO. A 900°C elas são muito numerosas e a partir de 1000°C elas são substituídas por ferro em forma mais composta, devido a sua sinterização. Adicionando H_2 ao gás redutor (CO), constataram um favorecimento de crescimento de ferro em camadas compactas (62, 67, 69, 71). Somente Gaballah (54) encontrou considerável formação de ferro em agulhas com misturas CO + H_2 .

Os valores de inchamento encontrados devido à presença de ferro como agulhas na redução por CO varia desde 40% (62) até 300% (71), enquanto na redução com H_2 até uma mesma redução o aumento do volume não passa de 25% (71).

Quanto ao poder redutor dos gases reagentes foi constatado que a tendência de formação de agulhas de ferro é diminuída com misturas redutoras mais fracas (67, 72).

A influência do teor de CaO no minério é muito discutida. Alguns pesquisadores encontraram maior formação de agulhas com teores crescentes de CaO (62), outros observaram agulhas sem a presença de CaO, Na_2O ou K_2O .

A suposição de que todo o inchamento catostrofico é causado por agulhas de ferro é ainda muito discutível. Walker et alli (6) encontraram inchamento de 130% na redução de bri

quete com CO a 1020°C sem expressiva formação de agulhas. Wright, na redução de pelotas com mistura de 76% H_2 , 16% CO + 8% CO_2 , observou um aumento de volume de 64% sem presença de agulhas (apenas ferro em forma de nódulos e projeções). Quando grãos de wustita estão próximos um do outro, a nucleação e crescimento de ferro, de qualquer tipo, criará uma cunha que tende a forçar os grãos a separar-se. Embora as agulhas de ferro possam ser um útil indicador de excessivo inchamento, a sua ausência não é necessariamente indicativa de pequeno aumento de volume.

Também a deposição de carbono tem sido considerada como causa da degradação dos óxidos de ferro reduzidos pelo CO (53, 66). Este fator é bastante influenciado pelas condições dos testes. Assim é que, quando alguns pesquisadores encontram uma relação entre a fragilização de sinteres (devido a redução anisotrópica da hematita) reduzidas pelo CO a temperatura de 500°C , e a deposição de carbono, outros explicam o fato pela coincidência de temperaturas em que esses dois fenômenos são máximos (77). Na redução a temperaturas mais altas (700 a 950°C), a deposição de carbono afeta de maneira diferenciada a resistência dos óxidos de ferro. O carbono depositado no grão de ferro reage com a wustita subjacente, formando bolhas de gás que quebram a estrutura de ferro (53). Gaballah observou também que a deposição de carbono passa por um máximo em função do teor de H_2 (< 25%) na mistura CO + H_2 e em função da temperatura (temperaturas baixas). Turkdogan e Vinters (66) estudaram a deposição de carbono em ferro poroso a partir de mistura CO + H_2 . Determinaram que o depósito de carbono pode consistir de cementita e grafita. Há uma expansão acompanhando a formação de cementita e sua subsequente decomposição a ferro e grafita podendo ser responsável pela desintegração e dispersão de ferro no depósito de carbono. Observaram também que a presença de 1 a 2% de H_2 em CO aumenta muitas vezes a deposição de carbono. Com o aumento de temperatura (400 - 1000°C) a deposição diminui. Fuwa e Ban-ya (71) verificaram que a deposição de carbono não foi responsável pelo inchamento dos minérios tanto a 600°C como a 1000°C .

III. MÉTODOS E MATERIAIS

3.1. Materiais

Em todos os testes foram empregados somente matérias primas nacionais.

Usou-se minério de ferro pelotizado industrialmente (hematita), de granulometria entre 11 e 12 mm, cuja análise química consta da tabela II.

O carvão empregado nos ensaios em que se fazia adição de líquidos, normalmente usado no forno rotativo de uma indústria local, era proveniente da mina Butiá-Recreio. Na tabela III constam as análises imediatas deste carvão desgaseificado e não desgaseificado. Para se testar a influência do teor de cinzas do carvão sobre a reatividade, utilizaram-se carvões da mina de Leão: carvão não lavado R.O.M (tipo A) e carvões lavados industrialmente de aproximadamente 40, 35 e 20% de cinzas (tipo B, C e D, respectivamente). Essas frações eram provenientes do mesmo carvão, isto é, não foram obtidas através de misturas. Em alguns ensaios realizados com carvões desgaseificados utilizaram-se também carvões tipo E e F, obtidos por misturas estequiométricas dos carvões C e D desgaseificados da seguinte maneira: $E = 60\% D + 40\% C$; $F = 26\% D + 74\% C$. As análises imediatas desses carvões constam da tabela IV. A tabela V mostra as análises imediatas dos carvões de Leão depois de desgaseificados. A granulometria utilizada em todos os carvões foi de 2-4 mm, obtida por moagem e peneiramento desprezando-se os finos abaixo de 2 mm.

Nos testes de injeção de líquidos utilizaram-se água destilada e álcool etílico a 96%.

Fe _{tot} (%)	67,5
S (%)	0,016
MgO (%)	0,30
CaO (%)	0,72
Al ₂ O ₃ (%)	0,76
SiO ₂ (%)	1,88

Tabela II - Análise química do minério de ferro.

	U	CZ _{bs}	MV _{bs}	C _{fix bs}
Não desgaseificado	-	32,1	29,6	38,3
Desgaseificado	1,94	43,5	1,6	54,9

Tabela III - Análise imediata do carvão empregado nos testes de adição de líquidos.

	% U	% CZ _{bs}	% MV _{bs}	% C _{fix bs}
A	5,0	53,5	22,5	24,0
B	5,8	38,5	27,9	33,6
C	7,7	33,7	28,9	37,3
D	10,3	19,1	34,8	46,1

Tabela IV - Análise imediata dos carvões usados nos ensaios para verificar a influência do teor de cinzas sobre a reatividade.

	% U	% CZ _{bs}	% MV _{bs}	% C _{fix bs}
A	0,5	67,2	1,3	31,5
B	0,7	53,9	1,3	44,8
C	0,6	52,0	1,3	46,7
D	0,8	30,0	1,1	68,8
E	0,7	38,8	1,2	60,0
F	0,7	46,3	1,2	52,5

Tabela V - Análise imediata dos carvões após desgaseificação

3.2. Equipamentos

A maioria dos ensaios foram realizados com equipamentos em escala de laboratório, muitos dos quais construídos especialmente para o tipo de teste desejado.

3.2.1. Ensaio em escala de laboratório

Testes de redução com adição de líquidos

Nesses testes utilizou-se um forno vertical resistivo de 160 mm de diâmetro interno e 900 mm de altura, com três zonas de temperaturas controladas independentemente por fontes tiristorizadas. Os reatores empregados eram de aço inoxidável SAE 304 com 48 mm de diâmetro externo, 2 mm de espessura de parede e 800 mm de altura, com tampa rosqueada. Inseridos na tampa havia três tubos soldados, cujas funções eram de permitirem a saída dos produtos gasosos, injeção de líquidos e colocação de termopar.

Devido à boa homogeneidade de temperatura conseguida neste forno, utilizaram-se em cada teste três reatores dispostos triangularmente como pode ser visto na Figura 2.

O desenho esquemático e a fotografia dos aparelhos de injeção utilizados nesses testes se encontram na figura 3. Eles consistem, basicamente, de um motor com rotação constante de 1 RPM em cujo eixo giratório associou-se uma haste rosqueada com uma porca. A esta porca conectou-se um tubo que a impedindo de girar, avançava ao longo da haste rosqueada. Na extremidade do tubo havia uma placa que com o avanço comprimia o êmbolo de uma seringa cheia de líquido. A vazão do líquido era função do passo da rosca na haste e do diâmetro da seringa.

Os líquidos eram injetados através de um tubo de aço inoxidável de 6 mm de diâmetro e 900 mm de altura, colocado no centro ao longo da retorta, com uma única abertura no fundo. A função desse tubo era de fazer com que o líquido ti-

vesse sua passagem forçada até o fundo do reator, vaporizando-se, aquecendo-se em uma câmara especial e após reagindo com a carga no seu caminho ascendente. O reator com seus detalhes está na figura 4.

Os produtos gasosos que deixavam o reator, eram obrigados a passar por um recipiente com água, o que a princípio impedia entrada de ar falso no sistema.

Testes com carvões de diferentes teores de cinzas

Nos testes em que se testou a influência do teor de cinzas, usou-se um forno elétrico resistivo vertical com diâmetro interno de 110 mm e comprimento de 500 mm com 3,6 KW de potência e controle de temperatura tipo liga-desliga. Os reatores utilizados eram semelhantes aos dos testes com injeção de líquidos, porém com 300 mm de altura. Nesses ensaios utilizou-se somente um reator por teste, colocado no eixo central do forno para obtenção de uma melhor reprodutibilidade dos resultados.

Para os ensaios dinâmicos de redução e de gaseificação de carvão, a variação de peso foi registrada continuamente ao longo do tempo. A carga era colocada num pequeno reator de aço inoxidável SAE 304 com diâmetro de 48 mm e altura de 110 mm, sem tampa. Nos ensaios de redução, o reator era suspenso por um fio conectado a uma célula de carga e esta a uma ponte amplificadora onde era feita a leitura de perda de peso. Este pequeno reator foi colocado dentro de um reator maior, cujo diâmetro era aproximadamente igual ao do forno. O fio de sustentação do reator menor passava por um orifício da tampa do reator maior, por onde também fazia-se a vedação com N_2 . Um esquema deste equipamento está representado na figura 5.

Nos ensaios dinâmicos de gaseificação o fio de sustentação do reator foi substituído por um tubo central (semelhante ao utilizado para injeção de líquidos) através do qual

além de sustentar o reator, se injetava CO_2 .

3.2.2. Ensaio em escala semi-piloto

Foram feitos testes de redução no forno Salvis da unidade de redução direta de uma empresa local, a fim de verificar-se a influência das cinzas na reatividade do carvão em escala semi-piloto. Este forno, rotativo elétrico horizontal, é usado para simular experimentos do forno rotativo industrial de redução de minério de ferro. Maiores detalhes deste forno são encontrados na literatura (6).

3.3. Metodologia

3.3.1. Testes de redução com adição de líquidos

Testes com adição de água

As temperaturas utilizadas para esses ensaios (950, 1000 e 1050°C) são temperaturas encontradas nos fornos rotativos de redução direta na zona de redução. Essas três temperaturas combinadas com o tempo de redução de 100 min, proporcionam uma ampla faixa de grau de redução do minério: desde 60% até quase 100%.

Empregaram-se vazões de H_2O de 0,04 até 0,5 ml/min durante os últimos 60 min de redução. Para a carga utilizada (130g de minério e 61 g de carvão), considerando-se que o carbono presente no início da injeção (após 40 min) seja gaseificado 50% pelo CO_2 (proveniente da redução do minério) e 50% pela H_2O injetada, a quantidade estequiométrica de H_2O seria de 15 g ou 0,25 ml/min.

Com a possibilidade de utilização de um forno de três zonas tiristorizado, o qual proporcionava maior zona de temperatura constante, pensou-se em dobrar a altura da carga

(220mm) para que os testes fossem mais representativos (1.^a série), porém isso causou resultados inesperados que serão discutidos mais adiante, obrigando a usar novamente a altura da carga inicial (2.^a série). A interpretação dos resultados dessa série forçaram sua interrupção e realização de uma 3.^a série, na qual se injetava N_2 durante todo o ensaio.

Testes com adição de álcool etílico

Até o presente momento não se obteve qualquer informação sobre o emprego de álcool etílico na redução direta de minério de ferro. Como é demonstrado nos ensaios básicos (ver anexo), o álcool não atua como agente gaseificante do carvão. A utilização do álcool na redução direta atualmente não é justificável economicamente, mas seu emprego poderá trazer muitos benefícios tecnológicos ao processo.

As condições em que foram realizados os testes são as mesmas da 3.^a série de adição de H_2O , porém somente na temperatura de $1000^{\circ}C$.

Por razões técnicas usou-se, em seguida, uma mistura de 50% água e 50% álcool, utilizando-se as mesmas condições anteriores.

Controle de temperatura

Como a temperatura é um dos fatores mais importantes nas reações pesquisadas, a medição e o rígido controle de temperatura eram fundamentais.

Inicialmente, realizou-se uma exaustiva medição de temperatura do forno de três zonas, no centro e próximo à parede, a fim de se obter o melhor perfil através do ajuste da temperatura das três zonas. A figura 6 mostra o melhor perfil conseguido no centro do forno. Próximo à parede a variação de temperatura era mais acentuada. Observa-se na fi-

gura que entre 40 e 60 cm a variação de temperatura era de apenas 4°C. Nesta região ficou localizado o reator.

Medindo-se a temperatura durante o aquecimento no centro e no fundo do reator, verificou-se que durante os 100 min de teste, não se alcançava um perfil isotérmico. Então optou-se por fazer um superaquecimento escalonado. A melhor combinação de temperatura e tempo foi a seguinte:

Teste a 950°C

$T_1 = T_2 = 1020^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1000^{\circ}\text{C}$	de 0 a 16 min
$T_1 = T_2 = 985^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 970^{\circ}\text{C}$	de 16 a 30 min
$T_1 = T_2 = 950^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 930^{\circ}\text{C}$	a partir de 30 min

Testes a 1000°C

$T_1 = T_2 = 1070^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1050^{\circ}\text{C}$	de 0 a 16 min
$T_1 = T_2 = 1035^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1025^{\circ}\text{C}$	de 16 a 30 min
$T_1 = T_2 = 1005^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 980^{\circ}\text{C}$	a partir de 30min

Testes a 1050°C

$T_1 = T_2 = 1100^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1080^{\circ}\text{C}$	de 0 a 16 min
$T_1 = T_2 = 1075^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1055^{\circ}\text{C}$	de 16 a 30 min
$T_1 = T_2 = 1050^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 1030^{\circ}\text{C}$	a partir de 30 min

Sendo T_1 , 2 ou 3 = temperatura nominal da respectiva zona, numeradas de cima para baixo.

A figura 7 mostra os perfis de temperatura no forno e no centro da carga para testes feitos a 1000°C. Observa-se que a água foi injetada somente aos 40 min de teste, pois a partir daí obteve-se um perfil de temperatura mais ou menos isotérmico. Mediu-se também temperaturas no fundo do

reator. A 10 min de teste a diferença entre a temperatura do fundo e do centro da carga é de 50°C, a 20 min é de 20°C, aos 30 min baixa para menos de 10°C.

3.3.2. Ensaios com carvões de diferentes teores de cinzas

Testes estáticos de redução

A fim de se estudar a influência que o teor de cinzas de um carvão exerce sobre a reatividade elaborou-se uma série de experimentos de redução de minério de ferro com carvão. A reatividade dos carvões era medida de uma forma indireta, através do grau de redução (GR) do minério.

Escolheu-se a temperatura de 950°C para todos os testes, por ser a mais comumente empregada em ensaios de reatividade de carvões e, também, de redução de minério de ferro.

Na primeira série (M) de testes realizados utilizou-se carvões desgaseificados com seis teores de cinzas diferentes. Usou-se inicialmente carvão desgaseificado para evitar alguma influência da matéria volátil e também porque alguns métodos de ensaios de reatividade recomendam emprego de carvões desgaseificados. Usou-se a relação

$$\frac{C_{\text{fix}}}{Fe_{\text{tot}}} = 0,38 \text{ que é um valor encontrado em fornos rotativos de redução direta e também já utilizado em outras pesquisas. Estes testes tiveram duração de 1h30min.}$$

ativos de redução direta e também já utilizado em outras pesquisas. Estes testes tiveram duração de 1h30min.

Não se observou influência muito significativa do teor de cinzas sobre a redução do minério. Decidiu-se, então, diminuir a disponibilidade de carbono, baixando-se a relação

$$\frac{C_{\text{fix}}}{Fe_{\text{tot}}} \text{ para } 0,30 \text{ e também aumentar o tempo de teste para } 3\text{h}$$

(série N). Novamente nenhuma tendência nítida foi verificada.

Utilizando-se carvão não desgaseificado e mantendo-se os outros parâmetros, diferenças entre os carvões de variados teores de cinzas foram observadas (série O).

As quantidades de minério e de carvão não eram as mesmas nos testes com diferentes teores de cinzas. Elas estavam fixadas através de dois parâmetros: altura da carga igual a 110mm (zona de temperatura constante no reator) que correspondia a 175 cm^3 , e na relação $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}}$.

Controle de temperatura

A temperatura do forno era controlada por um termopar situado próximo à parede interna numa altura média. No centro da carga a 6 cm do fundo da retorta foi colocado um termopar de cromel-alumel, conectado através de fio de compensação a um milivoltímetro digital.

A temperatura do forno era mantida entre $960-970^{\circ}\text{C}$. Desvios muito pronunciados da temperatura da carga eram corrigidos no controlador de temperatura do forno.

Foram feitos perfis de temperaturas para todos os testes com carvões desgaseificados.

Testes dinâmicos de redução

Para observar as variações de redução com diversos carvões, continuamente ao longo de todo o teste, fez-se testes de redução dinâmicos. Nesses ensaios registrou-se a perda de peso da carga através de uma célula de carga, acoplada a uma ponte amplificadora com precisão de 0,1 g. As condições de testes empregadas foram idênticas as dos testes estáticos com carvões não desgaseificados. Para poder se fazer uma comparação entre as curvas, usou-se um fator de correção

para a "massa ativa" dos carvões, isto é, a matéria volátil e o carbono fixo, tomando por base o carvão A. Isto possibilitou a correlação da perda de peso com a redução do minério.

Testes de redução em escala semi-piloto

No intuito de confirmar os testes realizados em escala de laboratório realizaram-se ensaios em escala semi-piloto no forno Salvis, mantendo-se as mesmas condições dos testes com carvões não desgaseificados.

Testes de reatividade com CO₂

Realizaram-se, também, testes dinâmicos de medição "direta" da reatividade de carvões de diferentes teores de cinzas. Adaptou-se o método Koppers de determinação de reatividade de coques às condições empregadas nos testes de redução com carvões não desgaseificados. O volume de carvão A, C e D em cada teste era constante e igual a 153 cm³. As curvas foram posteriormente padronizadas em relação a quantidade de carbono fixo no carvão A. A vazão de CO₂ foi de 0,9 l/min.

O controle de temperatura dos testes dinâmicos era feito por um termopar colocado fora da retorta menor. Através de testes anteriores, sem medição de peso, calculou-se a temperatura real no centro da carga, possibilitando assim uma comparação com o termopar externo.

3.3.3. Testes de desgaseificação

Com o carvão já moído entre 2-4 mm, carregava-se os reatores de acordo com a zona de temperatura constante do forno. Com o forno já "encharcado" eram colocados três reatores. As retortas eram bem vedadas e, devido à pressão positiva da saída dos voláteis, não havia possibilidade de contato com o ar. Após 1 h, na temperatura de 950°C, as retortas

eram retiradas do forno e, durante 10 min, resfriadas ao ar com passagem de N_2 e logo após resfriadas na água.

3.4. Procedimento experimental

O procedimento seguido em todos os testes era o seguinte:

- secagem das matérias primas;
- pesagem da carga com precisão de décimo de grama;
- carregamento dos reatores: os reatores eram carregados de tal maneira que a carga ficasse dentro da zona de temperatura mais constante no forno;
- colocação dos reatores no forno já aquecido na temperatura desejada;
- finalizado o teste, resfriamento dos reatores fora do forno (com exceção dos testes dinâmicos) durante 5 min, e após resfriamento brusco em água, sempre com passagem de N_2 ;
- pesagem das frações magnéticas e não magnéticas;
- moagem de amostras dos produtos obtidos na granulometria menor que 60 mesh;
- análise química via úmida (Fe^O , Fe^{++} , Fe_{tot}) da fração magnética (ferro esponja) e análise imediata (U, MV, CZ, C_{fix}) da fração não magnética ("char").

Nos resultados, cada ponto de uma curva corresponde a um teste, com exceção das curvas das figuras 10, 11 e 13 onde foram colocadas as médias dos testes.

Nas curvas referentes aos graus de redução usou-se uma média do grau de redução obtido pela análise química e do obtido por pesagem, através das seguintes fórmulas:

$$GR \text{ (pesagem)} = \frac{P_i - P_f}{P_i \times 0,43 \times Fe_{tot}} \times 100$$

onde P_i = peso inicial do minério

P_f = peso final do minério reduzido

e o denominador representa o peso de oxigênio inicial amostra.

$$\text{GR (análise)} = \frac{(\text{Fe}^{\circ} \times 0,4286) + (\text{Fe}^{++} \times 0,1429)}{\text{Fe}_{\text{tot}} \times 0,4286} \times 100$$

Em geral, os valores de grau de redução obtidos por pesagem e por análise eram bastante semelhantes.

Nos testes de redução em que havia adição de água, faziam-se medições do diâmetro das pelotas de minério antes e após os testes. As medições eram feitas sobre uma espécie de calha inclinada graduada. As pelotas eram enfileiradas aleatoriamente, e o comprimento total medido. Repetia-se cinco vezes este procedimento, com o diâmetro médio das pelotas reduzidas obtinha-se o inchamento ocorrido em um teste através da variação de volume.

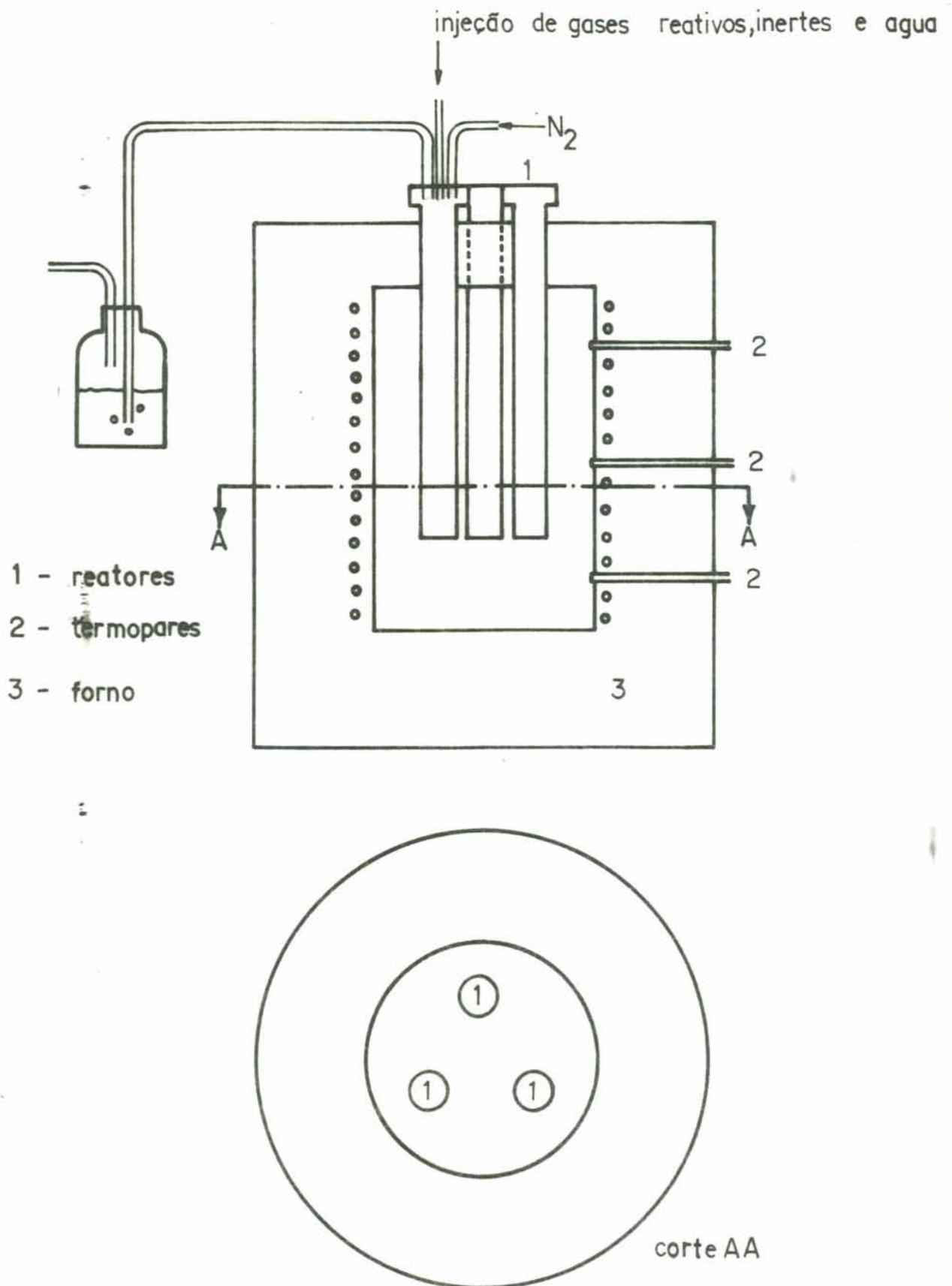
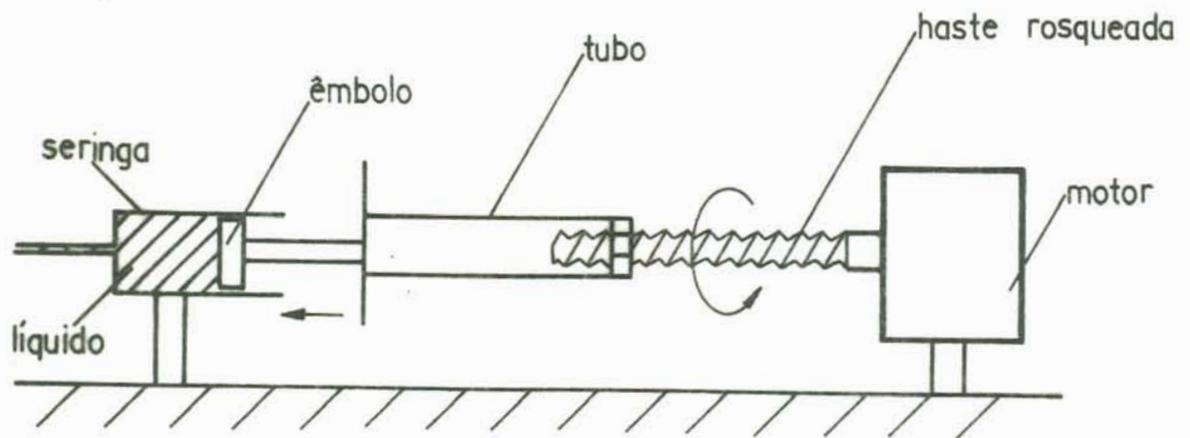


Fig. 2: Desenho esquemático do equipamento utilizado nos testes de redução com adição de líquidos

a)



b)

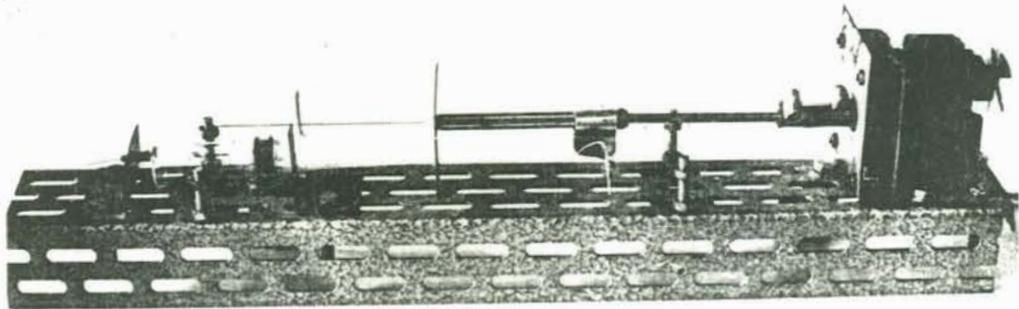


Fig. 3: Esquema(a) e fotografia(b) do aparelho de injeção de líquidos.

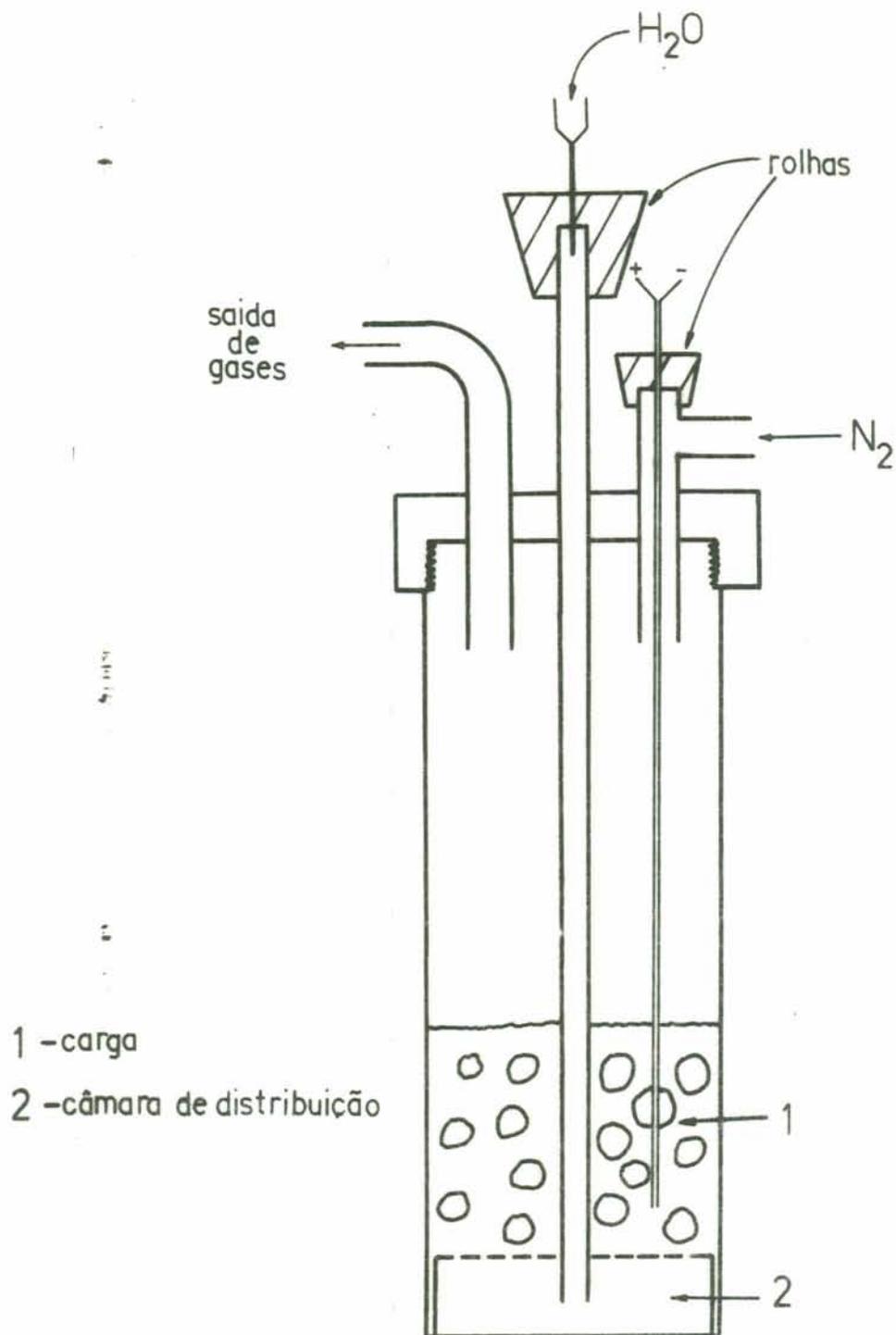


Fig. 4: Esquema do reator utilizado nos testes com adição de líquidos.

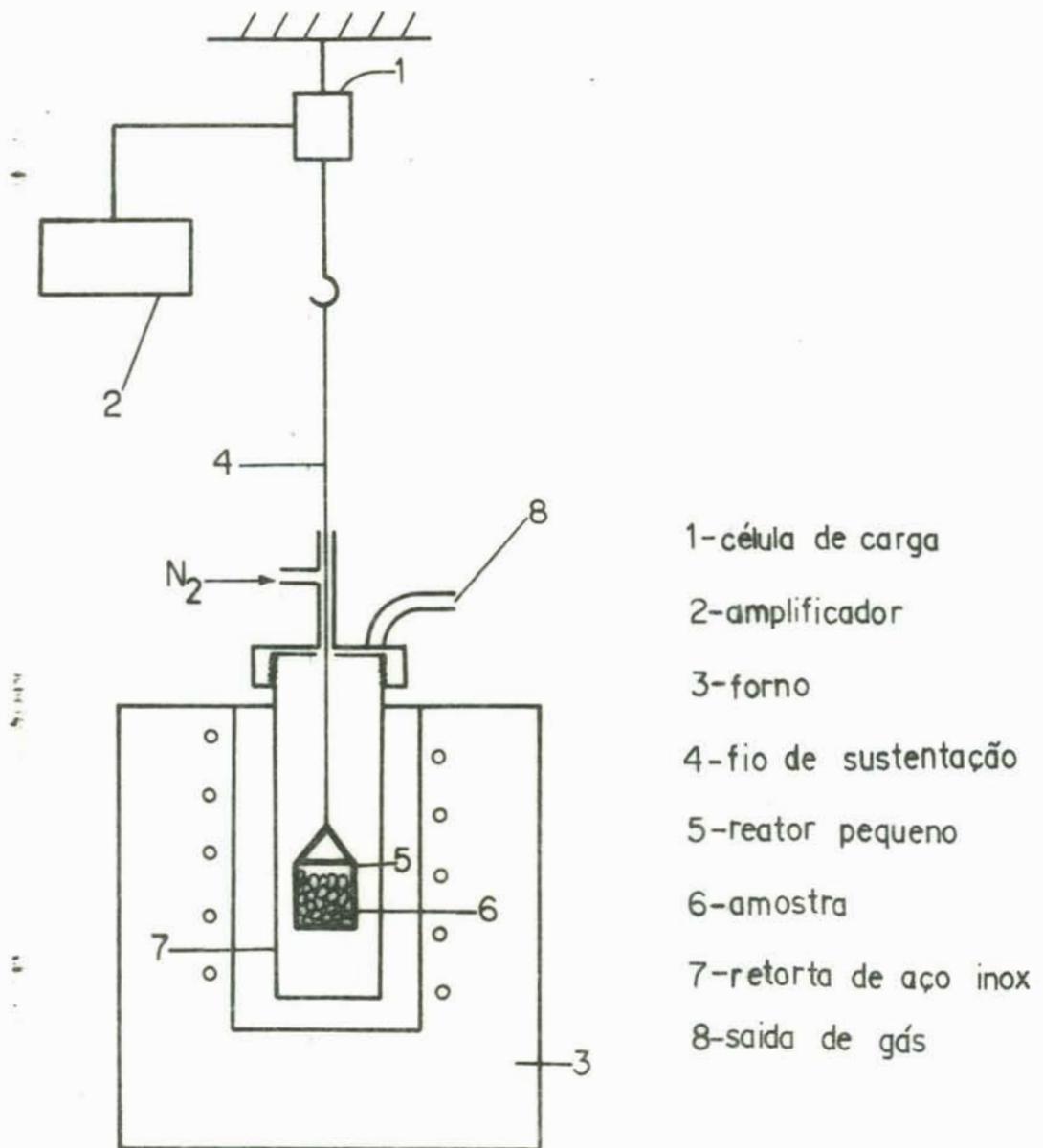


Fig. 5a: Esquema do equipamento utilizado nos ensaios dinâmicos



Fig. 5b: Foto do equipamento utilizados nos ensaios dinâmicos

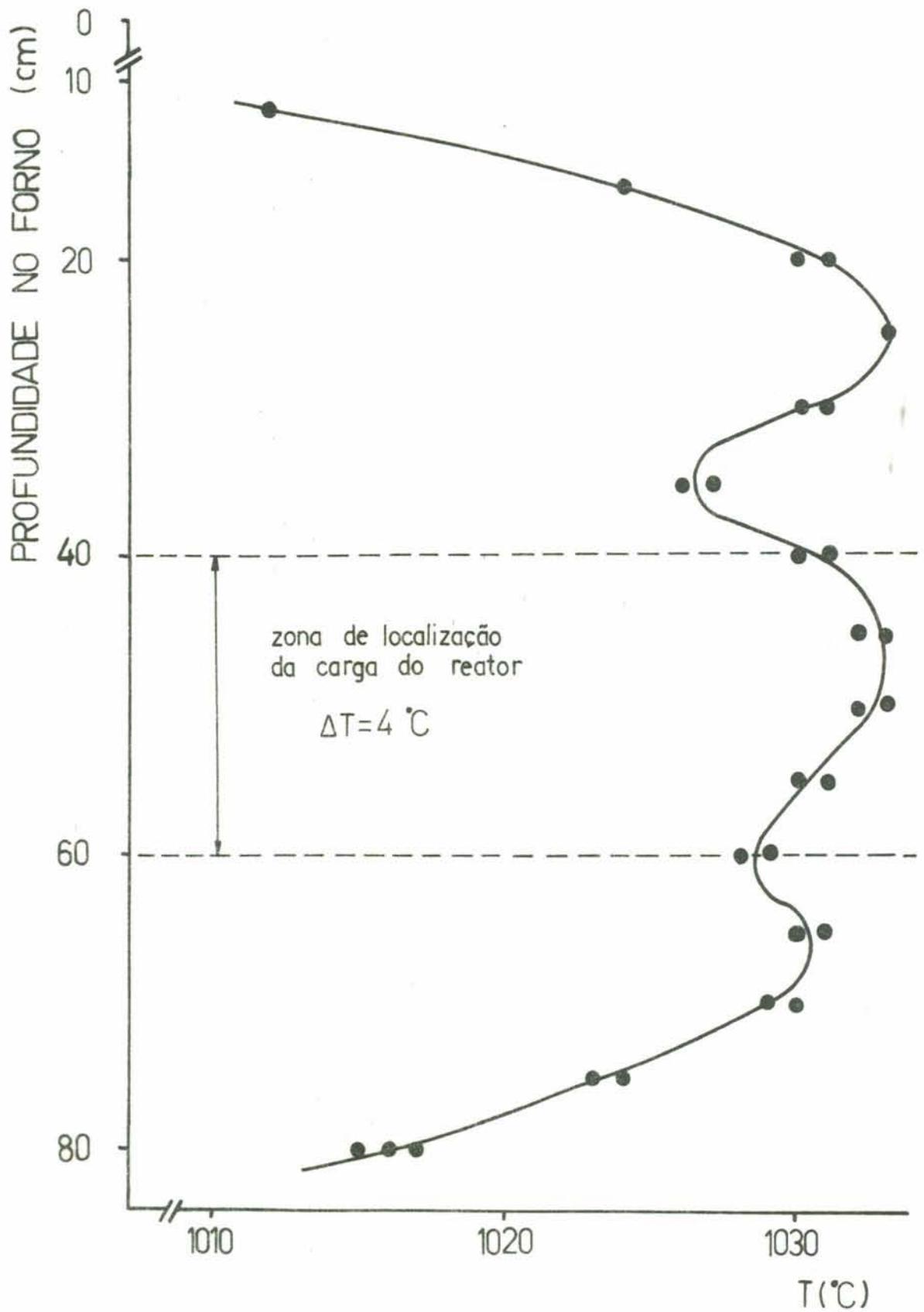


Fig. 6: Perfil de temperatura ao longo do forno de três zonas.

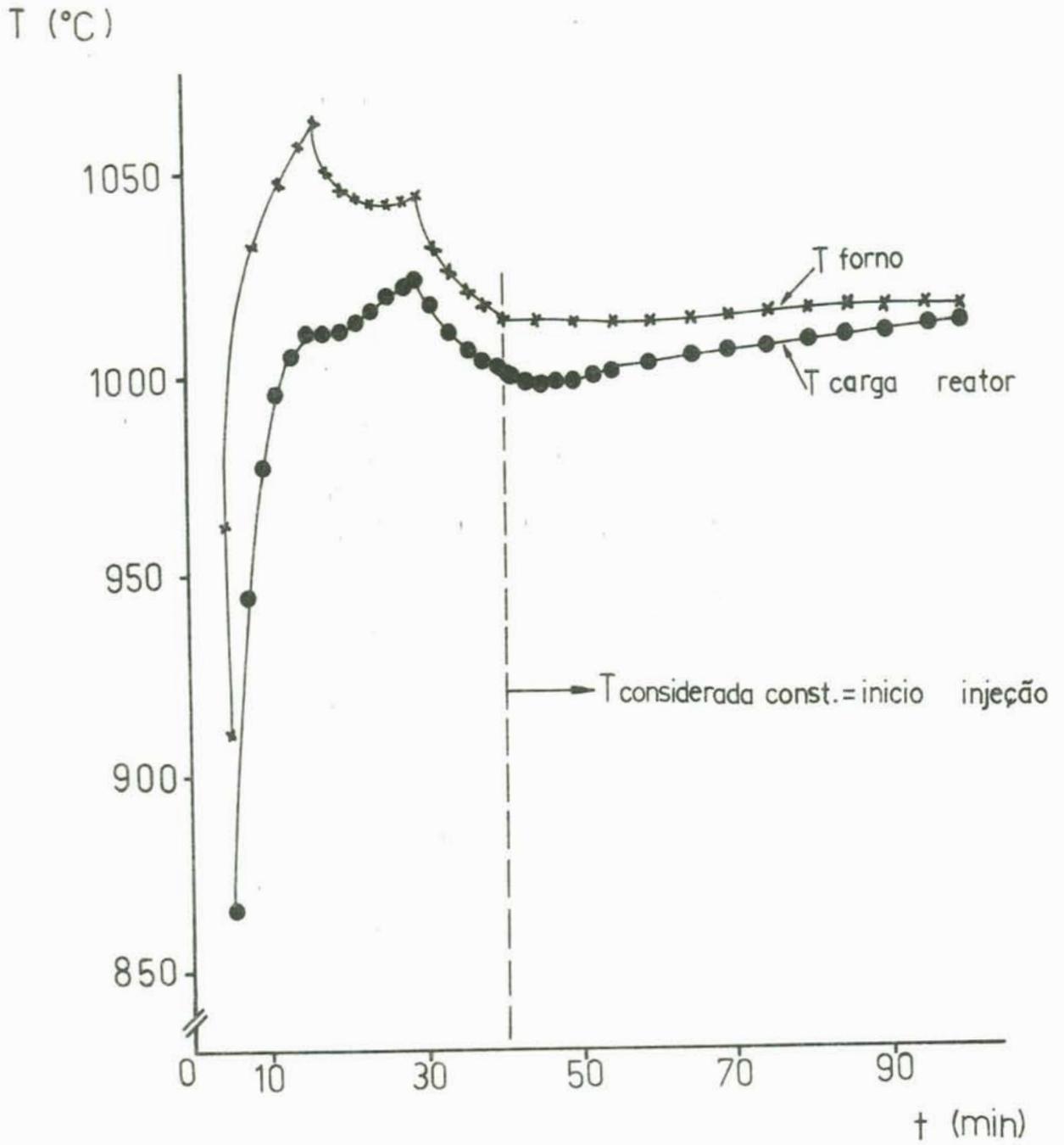


Fig. 7: Perfil de temperatura da carga do reator e do forno ao longo do teste de redução com adição de líquidos.

IV. RESULTADOS

4.1. Testes de redução para verificar a influência da adição de líquidos

4.1.1. Testes com adição de água

As condições em que foram efetuados estes testes estão tabeladas na tabela VI.

Os resultados, sob forma gráfica, podem ser vistos nas figuras 8, 9, 10 e 11.

Na figura 8 tem-se o gráfico grau de redução (GR) em função da vazão (V) para testes feitos com carga de 220 mm de altura (1.^a série). Para vazões maiores que 0,25 ml/min há um decréscimo do grau de redução. No mesmo gráfico tem-se o resultado da 2.^a série, isto é, testes com carga de 110 mm. Esta curva mostra uma máxima redução para vazão de 0,12 ml/min e uma redução para vazão de 0,50 ml/min, menor do que sem injeção de água. Observa-se no eixo das abcissas que as vazões da 1.^a série correspondem ao dobro das vazões da 2.^a, porém a relação vazão/carga se manteve constante.

A figura 9 mostra curvas de grau de redução em função da vazão para 950, 1000 e 1050^oC. Nessas duas primeiras temperaturas observa-se que há um grau de redução máximo na vazão de 0,12 ml/min. A 1050^oC o grau de redução continua crescendo até a vazão de 0,25 ml/min.

O gráfico do consumo de carbono em função da vazão utilizado para a 3.^a série consta na figura 10. Para as três temperaturas, quanto maior a vazão maior é o consumo de car

bono. A 950°C tem-se o mais baixo consumo de carbono enquanto que entre 1000° e 1050°C observou-se pouca diferença no consumo com a injeção de água.

A figura 11 apresenta a variação de volume (inchamento) das pelotas em função da vazão de água para a 3ª série de testes. Nota-se que em todas as curvas, o inchamento é maior nos testes em que não se injetava água. Observa-se também uma tendência de diminuição do inchamento com o aumento da vazão principalmente a 1050°C .

4.1.2. Testes com adição de álcool etílico

A injeção de álcool causou muitos problemas, pois além de dissolver as colas e vedantes utilizados, desenvolveu alta pressão no interior dos reatores, o que danificou os sistemas de injeção.

Apesar disso os testes realizados mostraram uma tendência de aumento do grau de redução com a injeção de álcool, sem que para isso houvesse significativo gasto adicional de carvão na temperatura de 1000°C .

4.1.3. Testes com mistura álcool e água

Em função das dificuldades encontradas com a injeção de álcool puro, injetaram-se misturas a 50% de álcool e água. Com essa mistura não foram desenvolvidas pressões internas que danificassem os aparelhos injetores.

As condições de realização desses testes se encontram na tabela VII. O gráfico grau de redução em função da vazão consta na figura 12. Na figura 13 está plotado o gráfico de consumo de carbono versus a vazão empregada. A fim de comparação, foram colocados nesses dois gráficos os resultados obtidos com água pura a 1000°C . Observa-se que tanto o grau de redução quanto o consumo de carbono crescem com a injeção de álcool e água até a vazão de $0,34\text{ml/min}$.

4.2. Testes para verificar a influência do teor de cinzas na reatividade dos carvões

4.2.1. Testes estáticos de redução

As condições desses testes de redução constam na tabela VIII. Os resultados das três séries de testes (M, N e O) são mostrados compactamente na figura 14, a qual mostra o grau de redução em função do teor de cinzas dos carvões empregados. Os resultados dos testes com carvões desgaseificados (série M e N), para melhor comparação com os da série O, foram representados no gráfico com seus teores de cinzas originais, isto é, antes de serem desgaseificados. A temperatura utilizada para todos os testes foi sempre de 950°C. Para diferentes séries, isto é, diferentes razões carbono fixo/ferro total ($C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}}$) e tempos de ensaio obtêm-se diferentes níveis de grau de redução. Somente na série O, usando-se carvões desgaseificados, notou-se uma considerável influência do teor de cinzas sobre o grau de redução atingido pelo minério, obtendo-se um mínimo grau de redução com carvão pré-lavado B (de aproximadamente 40% de cinzas), com carvões previamente desgaseificados não foi possível detectar uma nítida dependência do teor de cinzas sobre o grau de redução.

4.2.2. Testes dinâmicos de redução

Nesses testes, as condições são as mesmas usadas nos testes estáticos com carvões não desgaseificados (série O) e também se encontram na tabela VIII.

Na figura 15 são mostrados os resultados desses testes de redução com permanente registro de perda de peso (ΔP). As curvas representadas são referidas a um mesmo teor de carbono fixo e de matéria volátil (tomando por base o carvão A). Até uma perda de peso de 28 g essas curvas se confundem. Nesta etapa ocorre desgaseificação do carvão e redução do minério pelos voláteis. Depois de 25 min de teste as curvas começam a divergir rapidamente devido a diferença de reatividade dos carvões. O grau de redução (GR) final das pelotas confirmam a tendência das curvas. A maior perda de peso ocorreu nos testes com carvão D (com GR de 71%) seguido com carvão A (GR de 68%) e por último com carvão C (GR de 65%).

4.2.3. Testes de redução em escala semi-piloto

A tabela IX mostra o grau de redução atingido nos testes realizados no forno rotativo Salvis. As condições dos testes foram as mesmas da série O. Esses resultados mostram que os carvões pré-lavados C e B apresentam menor reatividade de que o carvão não lavado A e o carvão D, confirmando a tendência dos testes realizados em escala de laboratórios com esses carvões.

4.2.4. Testes dinâmicos de gaseificação

A fim de se verificar a influência do teor de cinzas sobre a reatividade do carvão através de uma medição direta, sem a ocorrência da reação paralela (redução do minério), realizaram-se testes dinâmicos de gaseificação dos carvões com CO_2 . As condições de execução desses testes estão na tabela X. Os resultados, expressos como curvas de variação de peso (ΔP) em função do tempo, constam na figura 16. Utilizou-se o mesmo volume de carga em todos os testes, por isso as curvas são corrigidas por fatores que levam em conta as diferentes quantidades de carbono fixo dos carvões. No início dos testes houve uma rápida perda de peso correspondente à desgaseificação. O carvão C foi o menos reativo com uma perda relativa de carbono de 58%, enquanto que os carvões A e D tiveram um consumo de carbono de 71 e 72% respectivamente.

	1 ^a série	2 ^a série	3 ^a série
Carvão utilizado	Desgaseificado	Desgaseificado	Desgaseificado
$C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}}$	0,38	0,38	0,38
T (°C)	1000	1000	950, 1000 e 1050
T (min)	40 + 60 c/inj.	40 + 60 c/inj.	40 + 60 c/inj.
V (ml/min)	0-0,25-0,50-1,0	0-0,12-0,25-0,50	0-0,04-0,07 0,12-0,25
Altura da carga (mm)	220	110	110
Período de injeção de N_2	Só no resfriamento	Só no resfriamento	Durante todo o teste

Tabela VI: Condições de execução dos testes com injeção de H_2O

Carvão Utilizado	Desgaseificado
C_{fix}/Fe_{tot}	0,38
T (°C)	1000
T(min)	40 + 60 c/injeção
V(ml/min)	0-0,12-0,25-0,34
Altura da Carga(mm)	110
Período de injeção de N ₂	Durante todo o teste

Tabela VII: Condições de execução dos testes com injeção de mistura álcool e água 50%.

Carvões Utilizados	Série M	Série N	Série O	Ensaio Dinâmico
	A,B,C,D,E,F Desgaseificados	A,C,D Desgaseificados	A,B,C,D Não desgaseificados	A,B,C,D Não desgaseificados
C_{fix} Fe_{tot}	0,38	0,30	0,30	0,30
Tempo	1 h 30 min	3 h	3 h	3 h

Tabela VIII: Condições de execução dos testes com carvões de diferentes teores de cinzas a 950°C.

Tipo de carvão	Grau de Redução
A	70,3%
B	68,5%
C	64,4%
D	69,0%

Tabela IX: Resultados dos testes de redução a 950°C em escala semi-piloto (forno Salvis)

Carvões Utilizados	A, C e D não desgaseificados
Vazão de CO ₂	0,9 l/min
Peso corrigido de Carbono	33,3 g

Tabela X: Condições de execução dos testes dinâmicos de gaseificação com CO₂ a 950°C.

4.3. Observações de pelotas (dos testes de redução com adição de líquidos) em microscópio ótico de luz refletida e em microscópio eletrônico de varredura.

Pretende-se, através de exames em microscópio ótico e eletrônico, verificar as diferenças morfológicas das fases presentes nas pelotas reduzidas com e sem a presença de H_2 no gás redutor, assim como também observar as diferenças em relação à seção das pelotas e em relação às temperaturas de redução.

4.3.1. Observações de seções polidas em microscópio ótico

Para o embutimento das seções polidas utilizou-se Araldite MY com o auxílio de vácuo, a fim de se obter uma melhor penetração da resina nos poros, procurando evitar assim o arrancamento de grãos durante o lixamento.

As amostras eram colocadas em estufa a $50^{\circ}C$ até seu total endurecimento. Após, as amostras eram cortadas na altura do centro das pelotas. A superfície esposta, que devia estar isenta de vazios, sofria um desbaste preliminar com lixa e após um polimento através de uma seqüência de pós abrasivos.

Fez-se observações de testes realizados nas três temperaturas (950 , 1000 e $1050^{\circ}C$), sem injeção de água e com injeção nas vazões de $0,12$ e $0,25$ ml/min, além de testes com mistura álcool e água e também hematita não reduzida.

As seções polidas das amostras obtidas nos testes usando misturas álcool e água e as de hematita ficaram com má qualidade, isto é, quase não se pode observar os grãos. A razão disso poderia ser a baixa fluidez e conseqüentemente a má penetração do araldite nos poros das pelotas. As partes escuras e difusas observadas nessas fotos provavelmente eram vazios de partículas arrancadas.

Nessas fotografias, os grãos cinzas são de Wustita ou magnetita, entretanto, para os graus de redução obtidos, o teor de magnetita presente é muito baixo. Os grãos brancos são de ferro metálico e as partes escuras são vazios.

As observações que são feitas a seguir se referem somente a testes com e sem injeções de H_2O nas três temperaturas.

Para todas as vazões empregadas e temperaturas, se observa que na periferia da pelota a redução é completa (fotos 1, 2 e 3). Com a distância aumentando a margem da pelota para o centro, o teor de FeO aumenta gradualmente, (fotos 4, 5 e 6).

A $950^{\circ}C$ os grãos do interior das pelotas são pequenos e muito dispersos e são constituídos principalmente de Wustita(4). Não é possível se observar diferenças significativas entre as pelotas reduzidas sem a presença de H_2O , com a presença de H_2O e suas diferentes vazões. A razão disso se deve a pouca diferença de grau de redução obtidas entre elas nesses testes.

A $1000^{\circ}C$, no centro das pelotas reduzidas sem adição de água aparecem áreas de ferro metálico isoladas. Nessa região as áreas de Wustita estão predominando (5). Ao contrário, na redução com adição de $0,12\text{ ml/min}$ de água, o teor de ferro no centro das pelotas é bastante maior do que no caso anterior(7). Nesta região pode ser distinguido o comportamento topoquímico de redução em alguns grãos, isto é, na margem já se formou ferro, entretanto no centro do grão ainda aparece Wustita. Comparando-se a amostra reduzida com adição de $0,12\text{ ml/min}$ com a de $0,25\text{ ml/min}$ de água não se observa diferença apreciável, pois o grau de redução desses dois testes são muito parecidos.

A 1050°C se consegue notar diferenças mais acentuadas. Os grãos de ferro da zona periférica com injeção de 0,25 ml/min (foto 8) (maior redução obtida) são maiores e mais compactos, isto é, estão mais sinterizados do que os sem injeção de H₂O (foto 3). Com vazão de 0,25 ml/min (foto 9) no centro da pelota, ao contrário do que sem injeção de H₂O (foto 6), não aparece mais wustita. Isso quer dizer que a redução é praticamente completa no centro da pelota.

Existe em geral, uma diferença entre as pelotas reduzidas com (fotos 7 e 9) e sem injeção de água (fotos 5 e 6) de tal forma que as pelotas reduzidas no primeiro caso mostram aparentemente uma superfície mais densa dos grãos individuais, especialmente a 1000 e 1050°C.

Comparando os testes a 950, 1000 e 1050°C entre eles, pode ser dito (sempre considerando-se que é o centro das pelotas que é observado) que com o aumento da temperatura de redução o teor de FeO é decrescente (fotos 4 e 9). A 1050°C observa-se uma grande sinterização dos grãos de ferro esponja (10), principalmente na margem das pelotas. Observa-se que os grãos são bem mais compactos e maiores do que a 950°C (1) e bem mais compactos que a 1000°C (2).

4.3.2. Observações em microscópio eletrônico

Realizaram-se observações em microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.) de pelotas reduzidas a 1000 e 1050°C. Examinaram-se dois casos extremos quanto ao grau de redução: sem injeção e com injeção de H₂O nas vazões de 0,12 ml/min para testes a 1000°C e 0,25 ml/min para testes a 1050°C. Em todas as pelotas foram observadas a superfície externa e interna. Para obtenção desta última, as pelotas foram quebradas através de uma cunha sobre as rachaduras. Observa-se na foto 11 a superfície externa de uma pelota reduzida com suas grandes rachaduras. Foram tiradas aproximadamente 30 fotos com diversas ampliações de regiões consideradas típicas e também algumas consideradas

atípicas. A discussão a seguir é feita sobre as fotos tiradas de regiões típicas.

Comparação entre testes com e sem injeção de H₂O:

A 1000°C examinado-se a superfície interna, observa-se claramente que nos testes em que se injetou H₂O, a superfície é compacta e praticamente não há presença de agulhas de ferro (foto 12) ao contrário do que se observa em testes sem injeção de H₂O (foto 13 e 20).

Na foto 14 vê-se uma das poucas áreas que apresentam algumas agulhas de ferro crescendo a partir de grãos de Wustita, apesar disso, observa-se que o ferro se apresenta muito mais compacto e em camadas do que o ferro que cresce sem a presença de H₂.

A 1050°C, embora a presença de agulhas de ferro seja bem menor, constata-se que a superfície interna (sem injeção de H₂O) é mais áspera e heterogênea (foto 15) enquanto que com a presença de H₂O ela é mais arredondada e homogênea (foto 16).

Considerando-se a superfície externa, observa-se que a 1050°C os grãos das pelotas de testes sem adição de H₂O (foto 17), são menores que os com injeção de 0,25 ml/min (foto 18).

Comparação entre superfície externa e interna das pelotas:

A 1050°C, com ou sem injeção de H₂O, a superfície externa é muito mais homogênea (lisa e compacta) (foto 15) do que a superfície interna (foto 17).

Essa diferença fica mais acentuada a 1000°C, pois nessa temperatura a formação de Whiskers é máxima na superfície interna (13) enquanto que na superfície externa sua forma é mais compacta e lisa (19).

Comparação entre as temperaturas de 1000 e 1050°C

A superfície interna a 1000°C é muito mais heterogênea e com o ferro predominantemente em forma de agulhas (fotos 13 e 20). A 1050°C as agulhas que existiam a 1000°C, através da difusão tornam-se mais arredondadas e compactas (foto 15).

As superfícies externas, tanto a 1000°C quanto a 1050°C são lisas e compactas (foto 19). Observa-se que a 1050°C os grãos são um pouco maiores e menos porosos que a 1000°C (foto 17).

Deposição de carbono:

Em algumas fotos (12 e 18) observa-se uma sedimentação de pequenas partículas que tornam a superfície dos grãos de ferro mais ásperas. A causa disso, provavelmente deve ser a deposição de carbono. Nota-se que essa deposição ocorre preferencialmente em pelotas que foram reduzidas com a presença de H₂.

4.3.3. Testes de redução de pó de pelota em microscópio eletrônico de varredura com dispositivo adicional de aquecimento e tratamento com gás

Realizaram-se testes de redução de pelotas, moídas na granulometria de 0,03 a 0,06mm, com misturas CO/CO₂ a 9/1 e misturas CO/CO₂/H₂ a 8/1/1 na temperatura de 950°C. Nesses testes a redução era acompanhada visualmente ao longo do teste (até 1h). Detalhes do equipamento utilizado nesses ensaios, realizados no exterior, são encontrados na literatura (70).

Na redução com CO/CO₂ o crescimento de ferro ocorreu na forma de agulhas, as quais, com o decorrer do tempo sofreram arredondamento e compactação. Ao contrário, nos testes com presença de H₂ no gás redutor houve formação de ferro em camada quase contínua perfurada por grandes poros, e assim sendo, nenhuma destruição da estrutura via crescimen-

to de ferro em forma de agulha pode ocorrer. A formação de poros e fissuras ocorreram da mesma maneira nos dois casos.

Com a adição de H_2 , houve também uma significativa deposição de carbono. Eventualmente esta alta deposição é devido ao efeito catalítico do ferro mais rapidamente reduzido pela presença de H_2 .

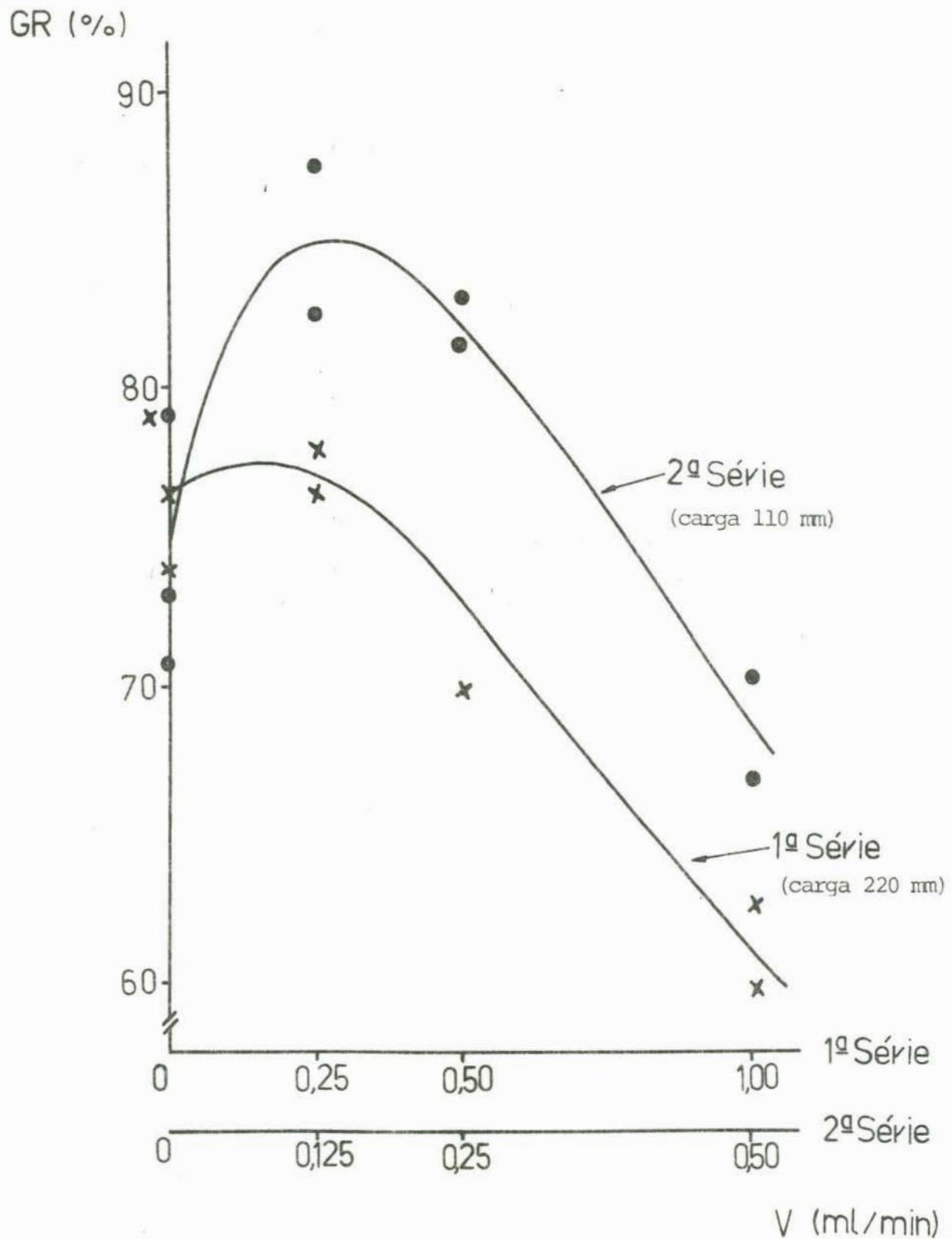


Fig. 8: Grau de redução (GR) em função da vazão de água (V) dos testes da 1ª série (altura da carga 220 mm) e da 2ª série (altura da carga 110 mm).

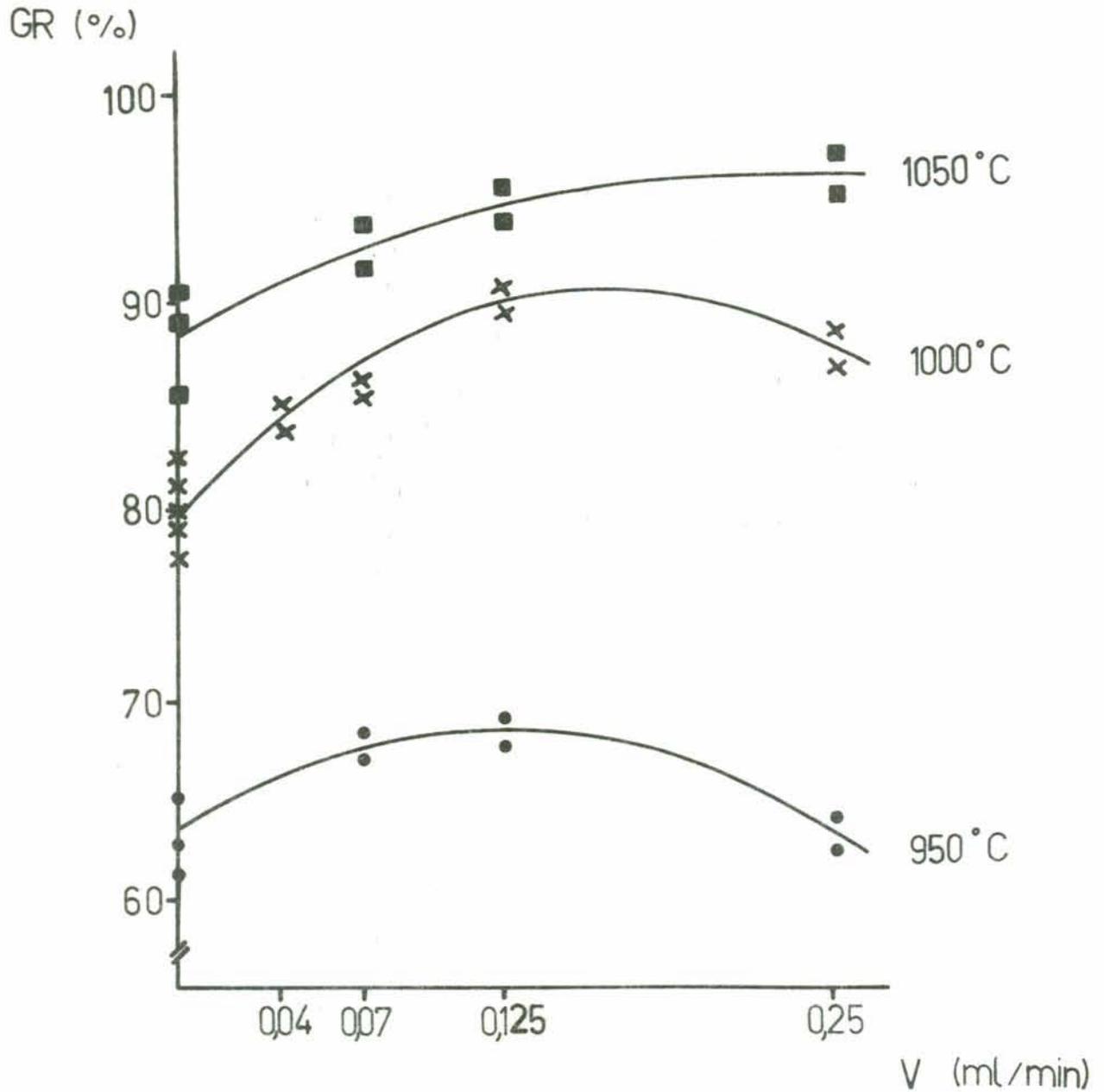


Fig. 9: Grau de redução (GR) em função da vazão de água (V) dos testes da 3ª série (altura da carga 110mm e injeção de N_2 durante todo o teste).

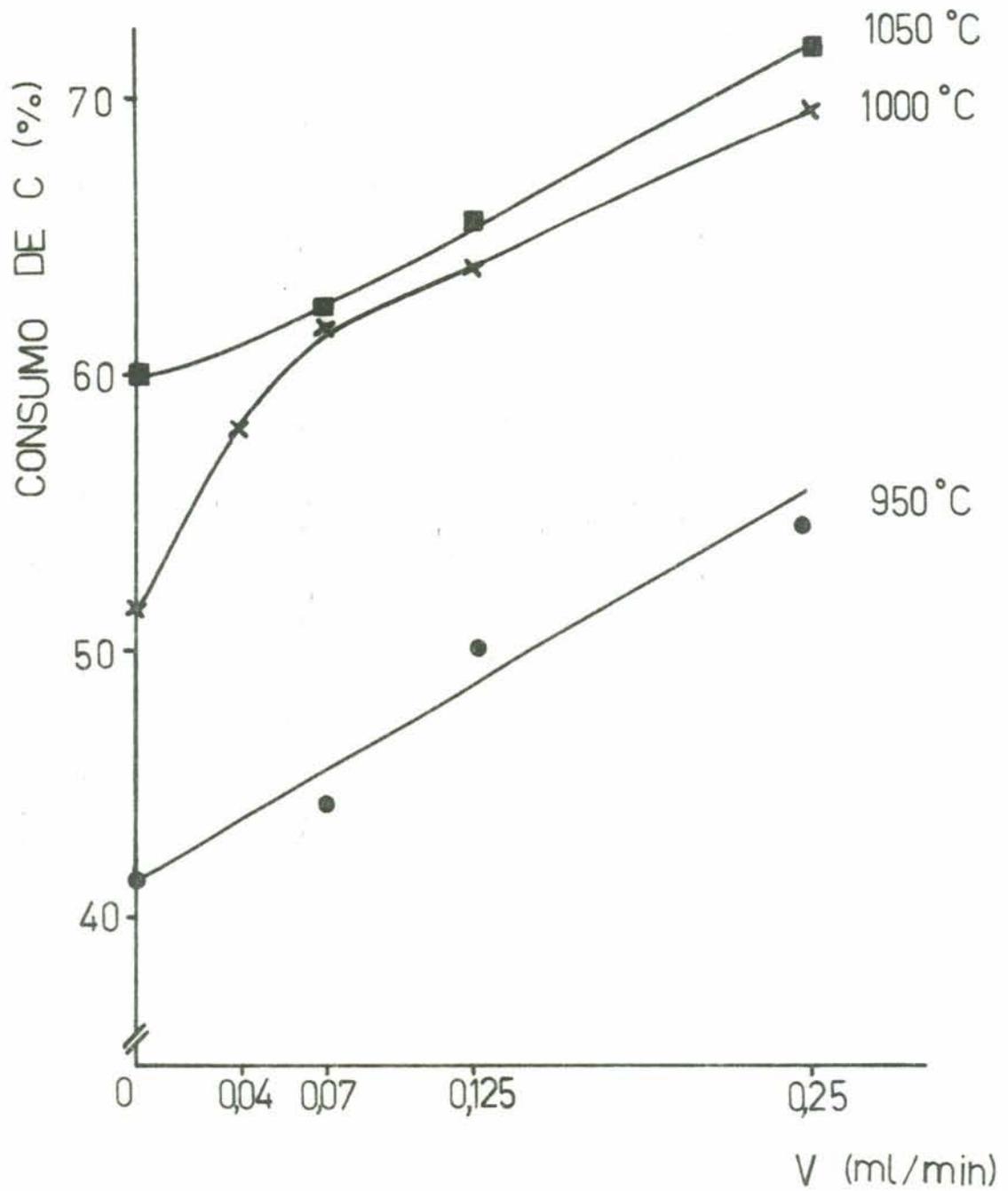


Fig. 10: Consumo de carbono em função da vazão de água (V) dos testes da 3^a série.

Os pontos das curvas, representam a média dos resultados.

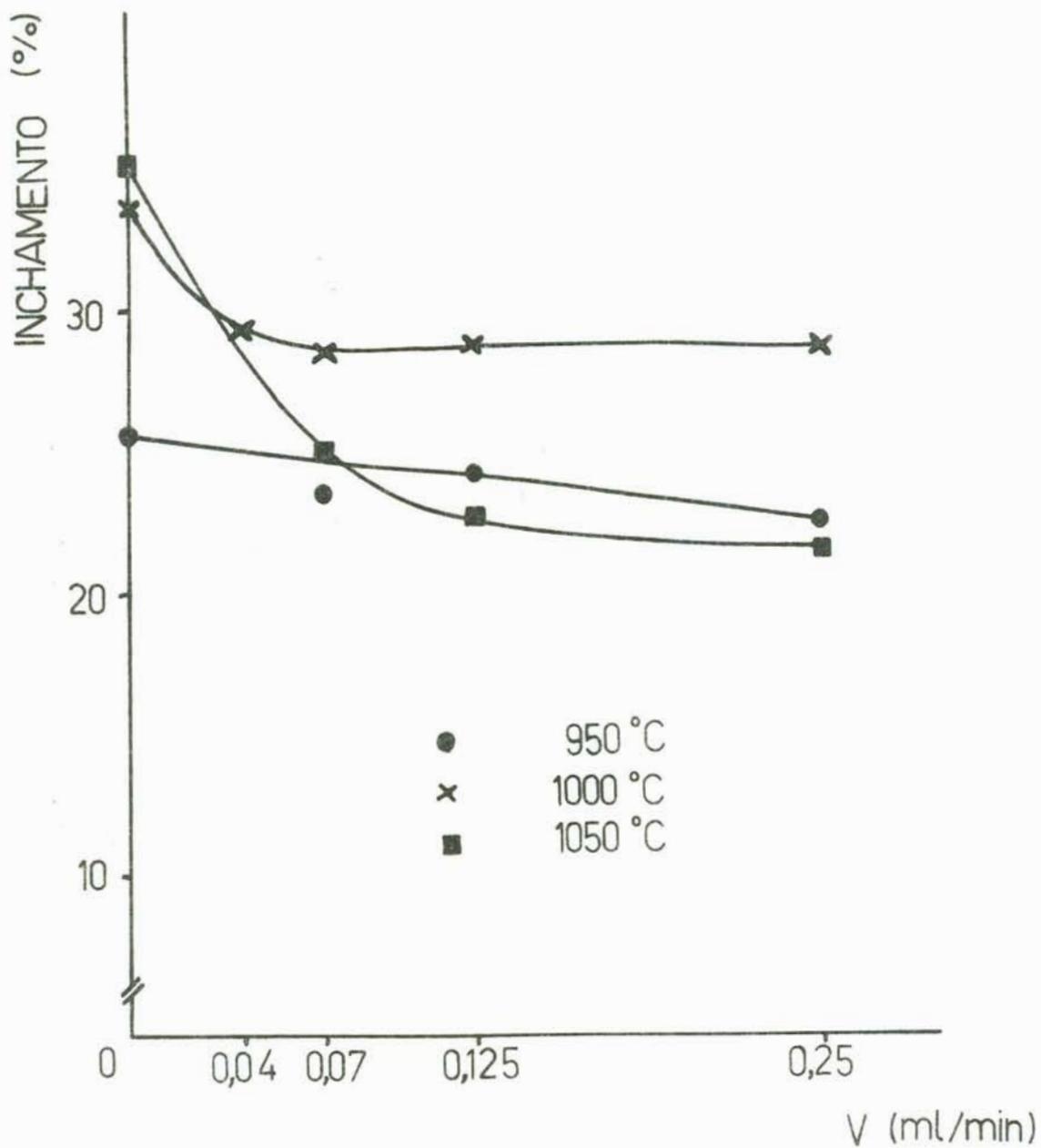


Fig. 11: Inchamento das pelotas em função da vazão de água (V) dos testes da 3^a série.

Os pontos das curvas, representam a média dos resultados.

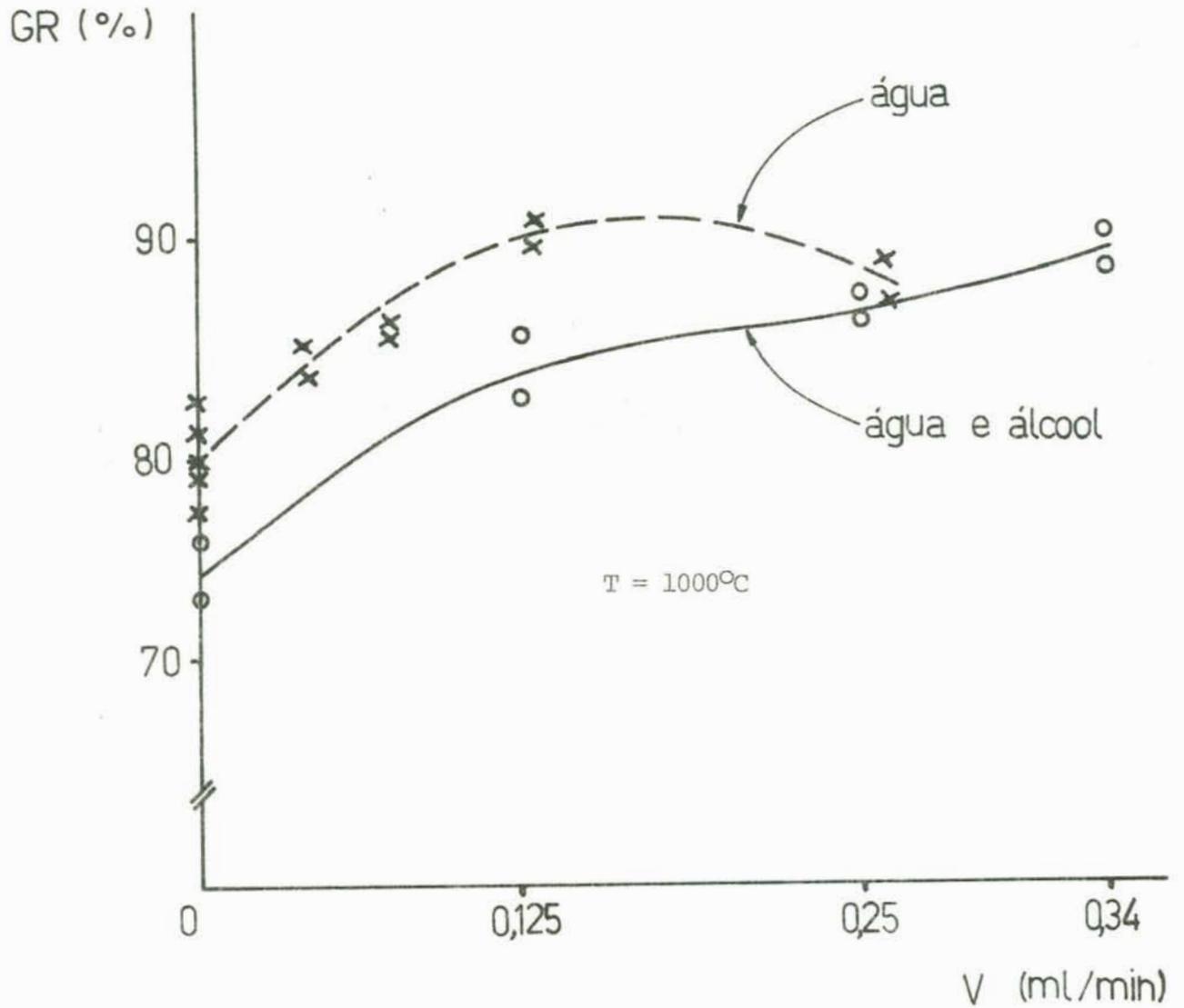


Fig. 12: Grau de redução (GR) em função da vazão (V) dos testes com injeção da mistura álcool e água e dos testes com injeção de água a 1000°C .

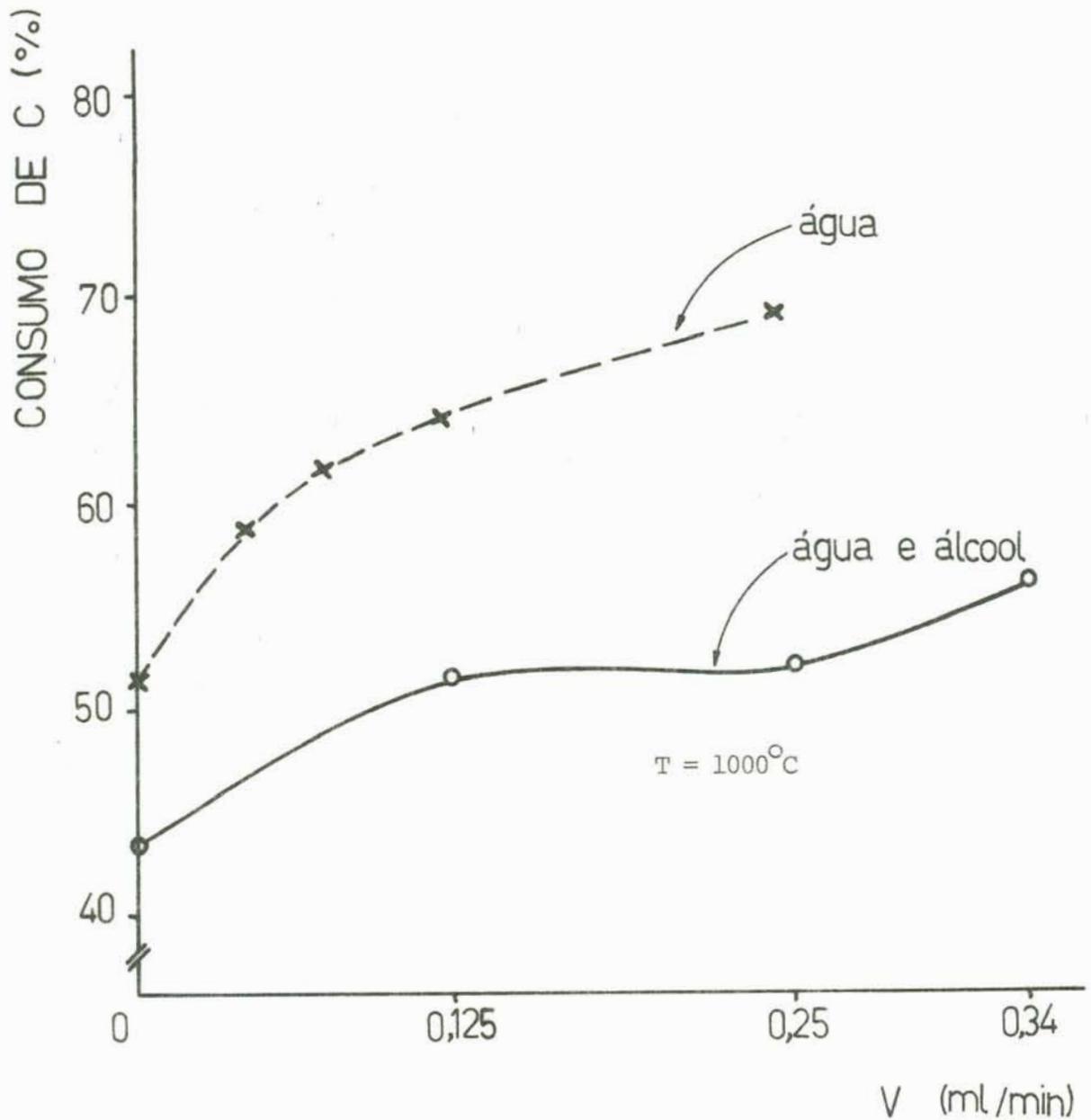


Fig. 13: Consumo de carbono em função da vazão (V) dos testes com injeção de mistura água e álcool e dos testes com injeção de água a 1000°C

Os pontos das curvas, representam a média dos resultados.

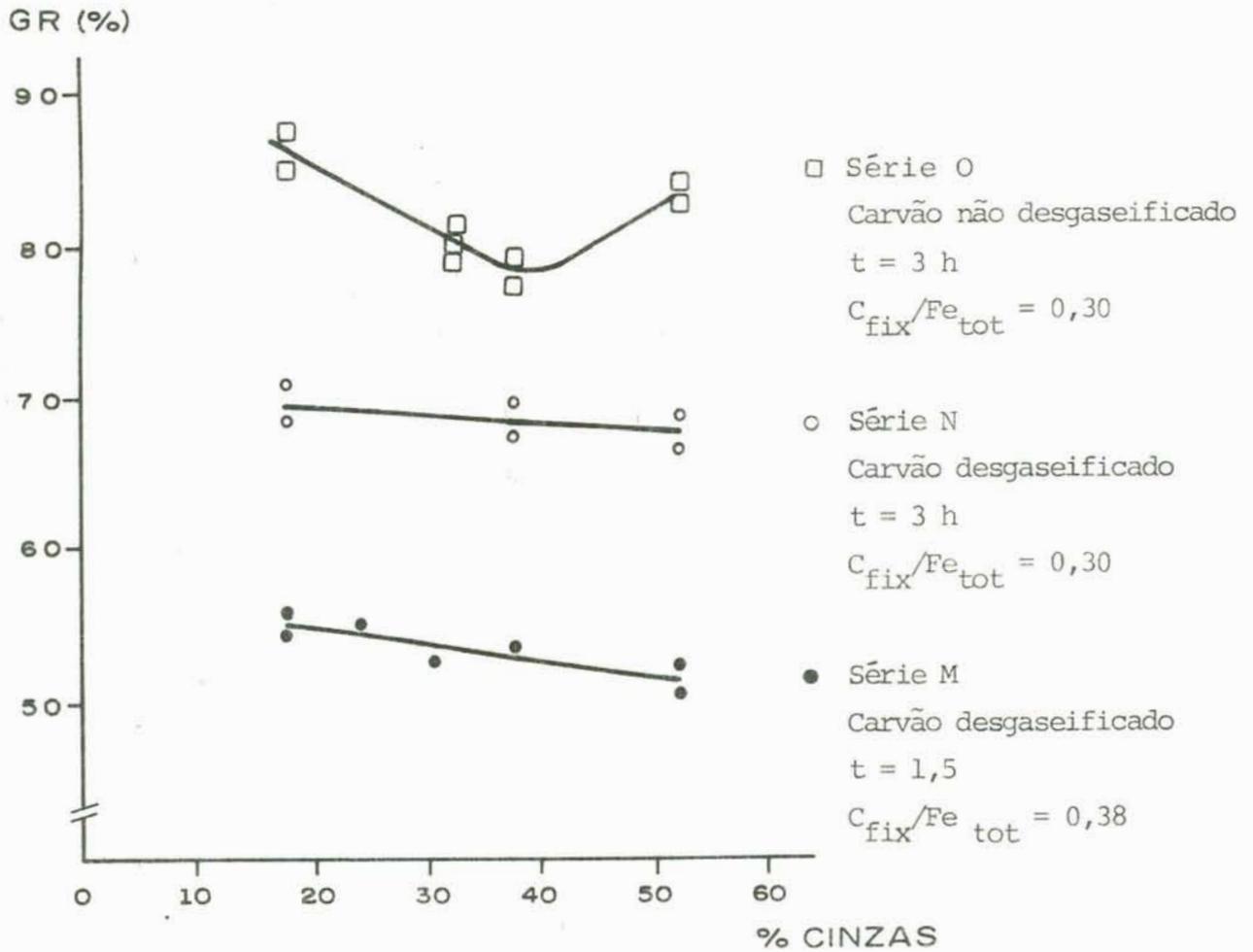


Fig. 14 - Grau de redução (GR) em função do teor de cinzas dos carvões dos testes estáticos das séries M e N (carvões desgaseificados) e série O (carvões não desgaseificados) a 950°C .

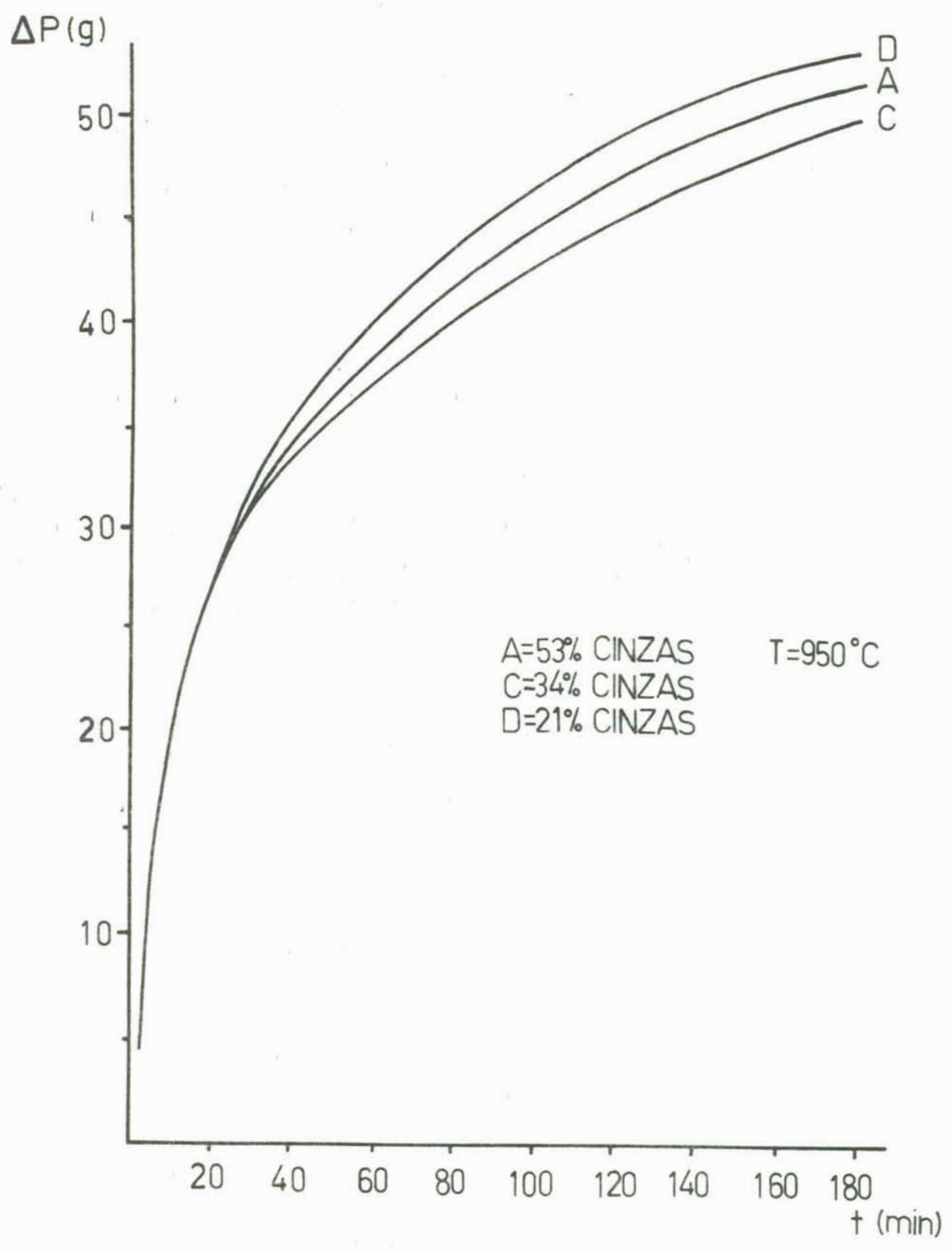


Fig. 15: Perda de peso (ΔP) em função do tempo (t) dos testes dinâmicos de redução a 950°C.

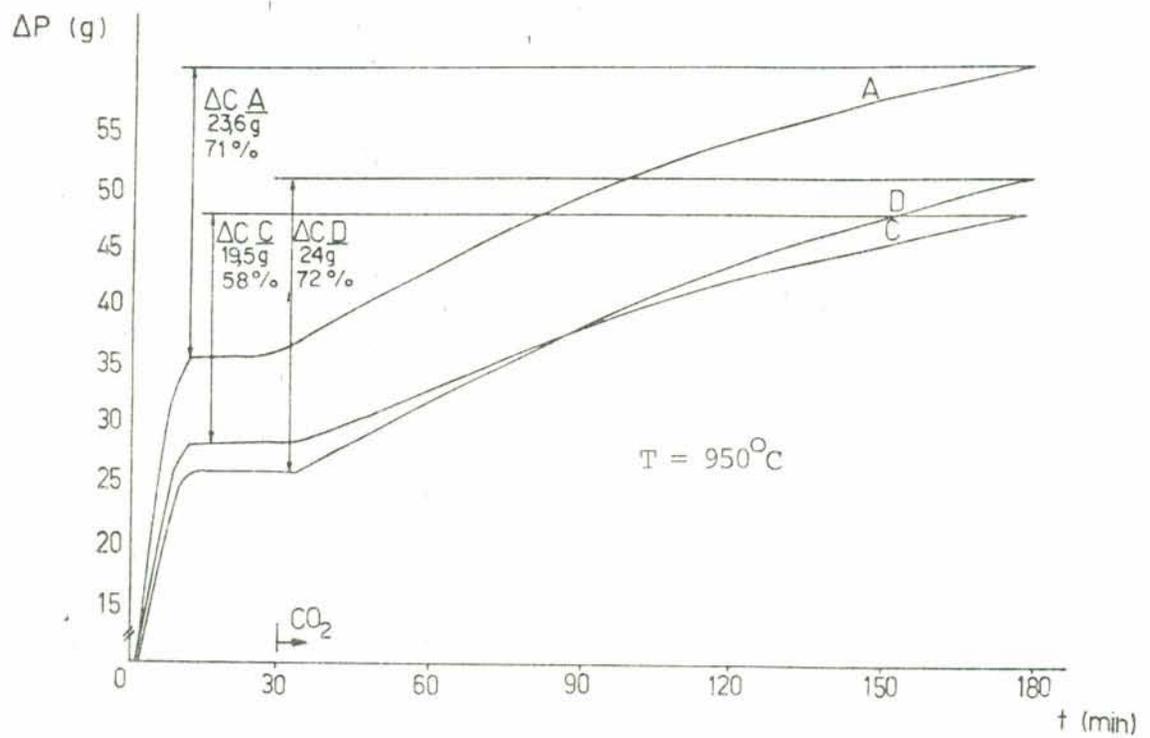


Fig. 16: Perda de peso (ΔP) em função do tempo (t) dos testes dinâmicos de gaseificação de carvões com CO_2 a 950°C .

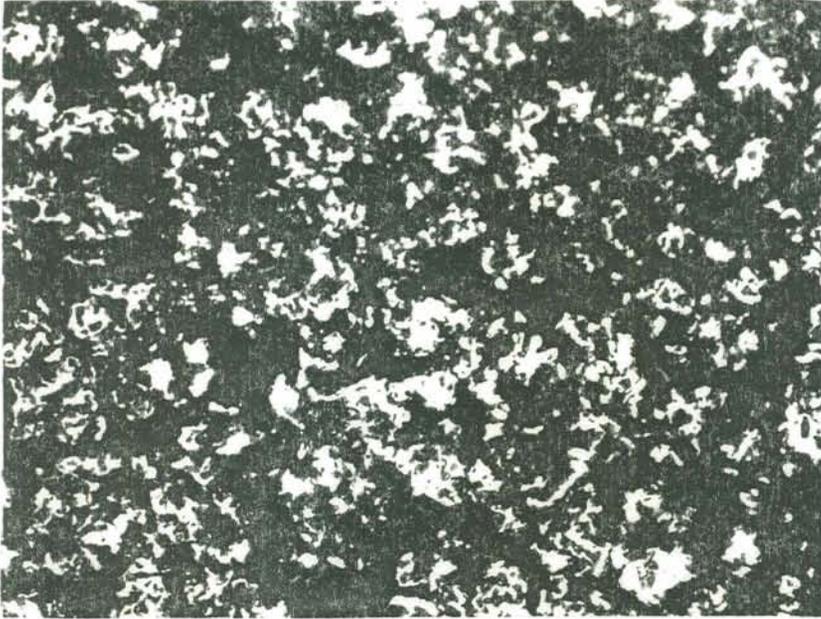


Foto nº 1: 950°C

V = 0

Zona periférica

200 x

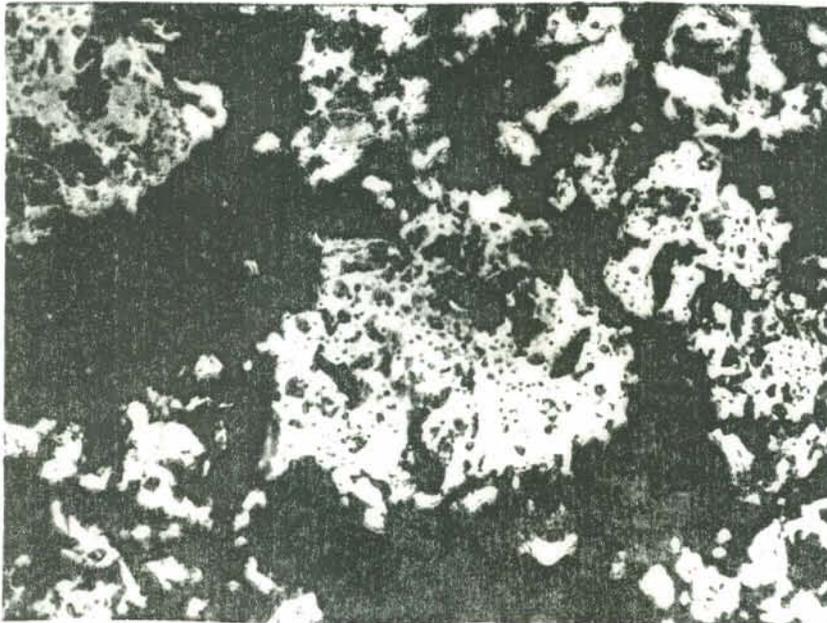


Foto nº 2: 1000°C

V = 0

Zona periférica

500 x



Foto nº 3: 1050°C

V = 0

Zona periférica

500 x



Foto nº 4: 950°C
V = 0

Zona central
500 x



Foto nº 5: 1000°C
V = 0

Zona central
500 x



Foto nº 6: 1050°C
V = 0

Zona central
500 x



Foto nº 7: 1000°C
V=0,12ml/min
Zona central
500 x

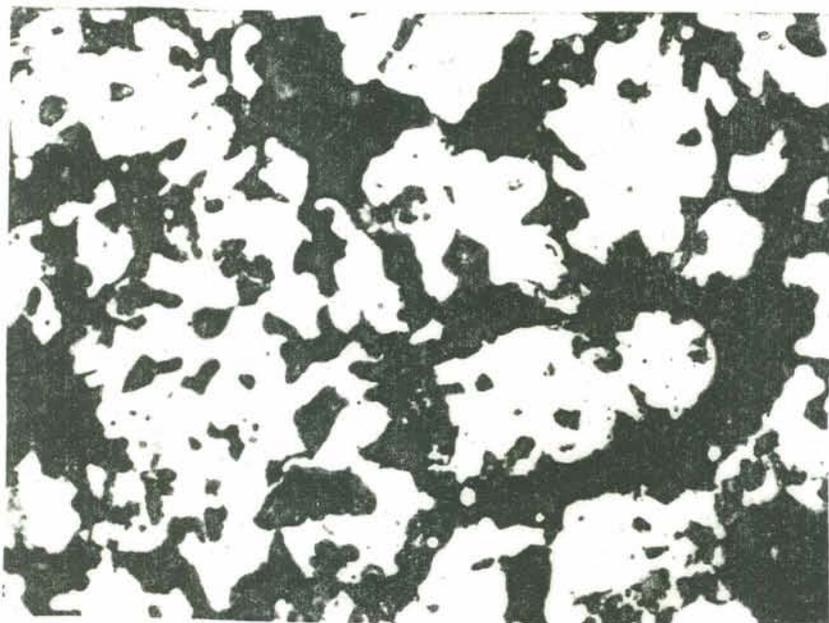


Foto nº 8: 1050°C
V=0,25ml/min
Zona periférica
500 x



Foto nº 9: 1050°C
V=0,25ml/min
Zona central
500 x

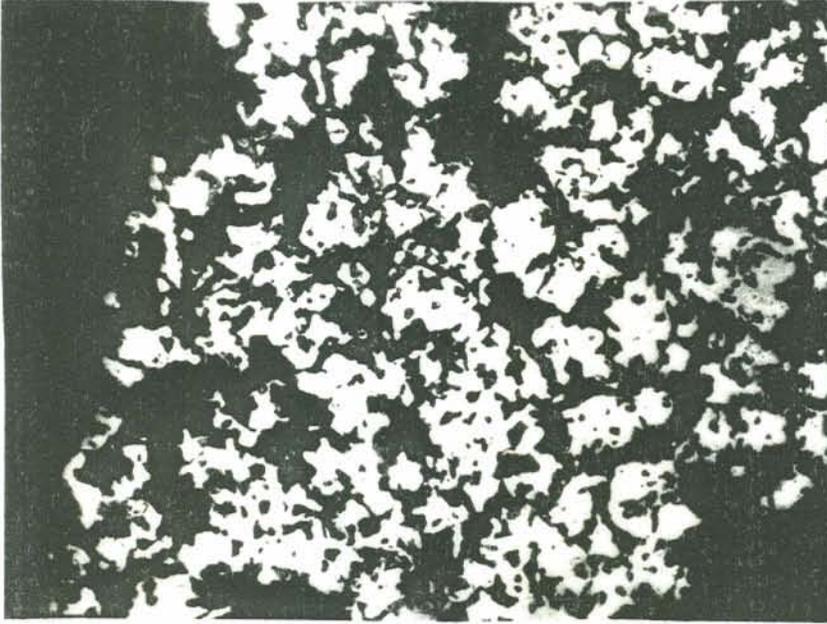


Foto nº 10: 1050°C
 V=0,25ml/min
 Zona periférica
 200 x

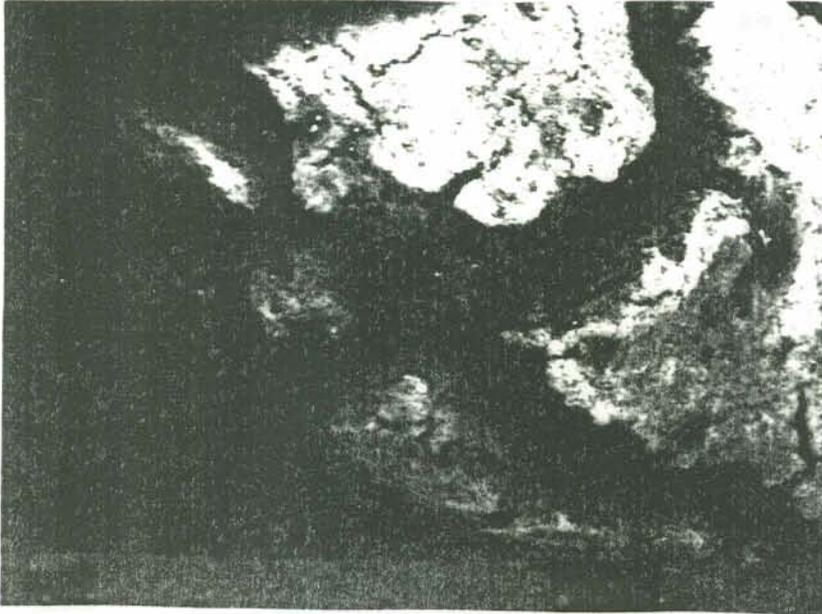


Foto nº 11: Superfície
 externa de pelota
 11 x (M.E.V.)



Foto nº 12: 1000°C
 V=0,12ml/min
 Superfície interna
 950 x (M.E.V)

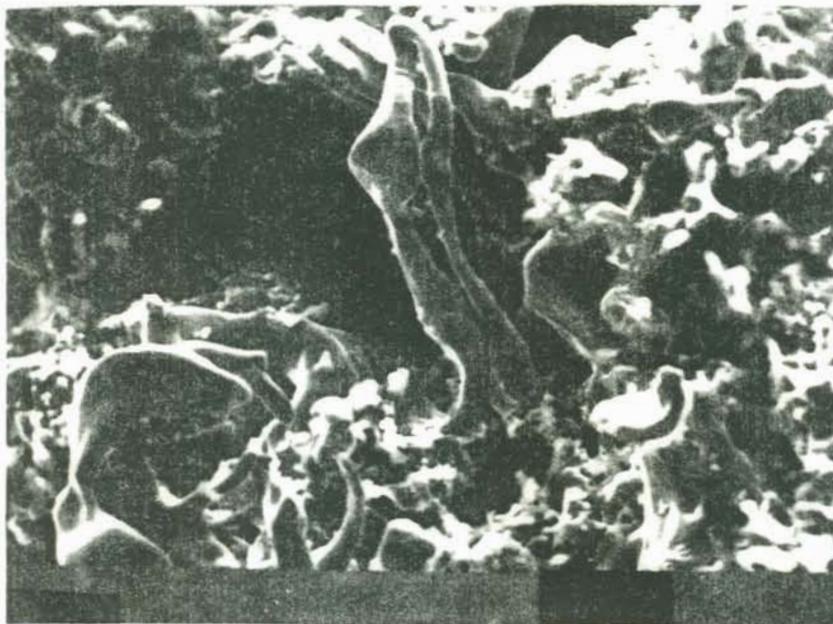


Foto nº 13: 1000°C
 $V = 0$
 Superfície interna
 1400 x (M.E.V.)

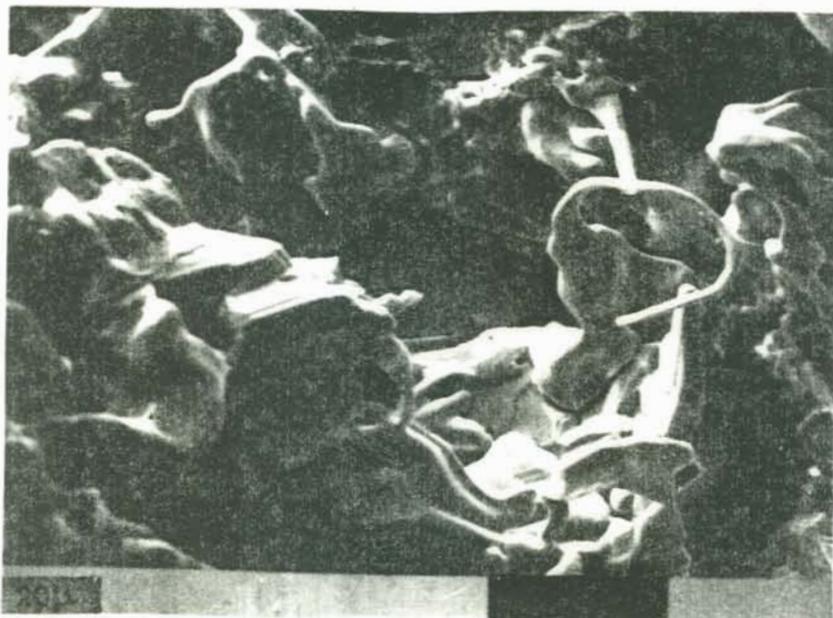


Foto nº 14: 1000°C
 $V=0,12\text{ml/min}$
 Superfície interna
 950 x (M.E.V.)

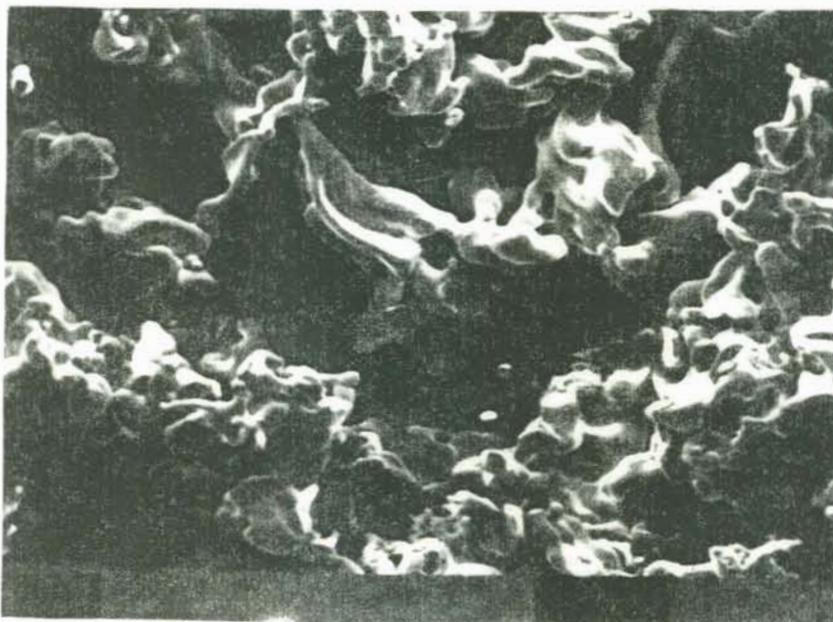


Foto nº 15: 1050°C
 $V = 0$
 Superfície interna
 720 x (M.E.V.)

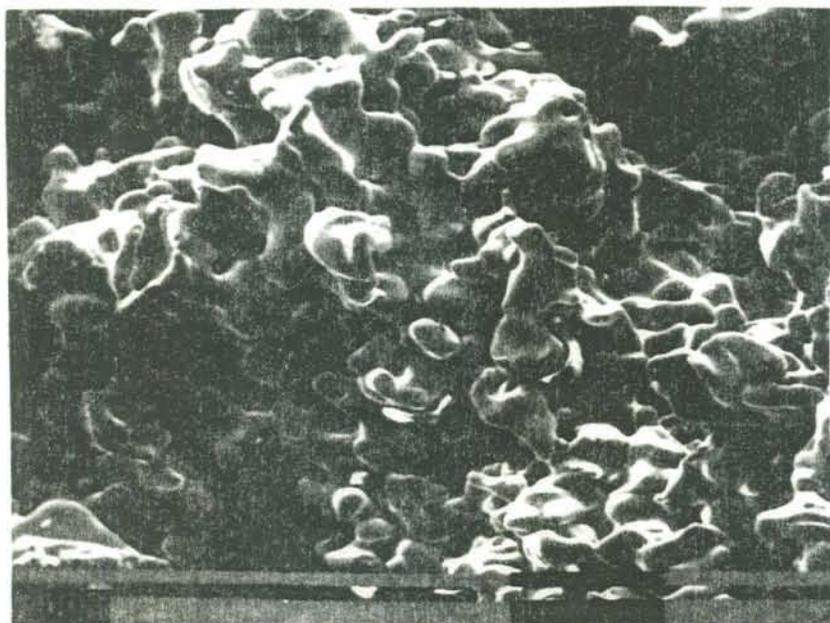


Foto nº 16: 1050°C
V=0,25ml/min
Superfície interna
550 x (M.E.V.)

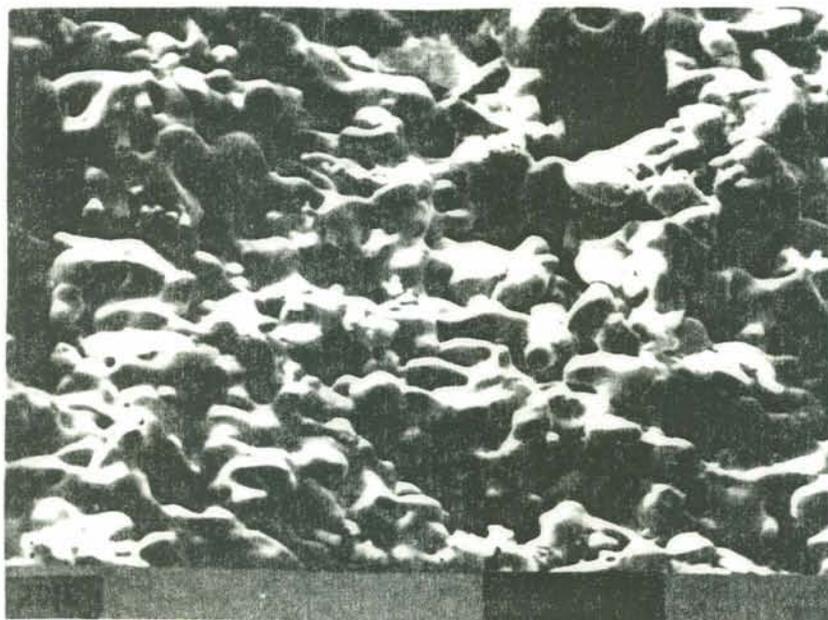


Foto nº 17: 1050°C
V = 0
Superfície externa
980 x (M.E.V.)



Foto nº 18: 1050°C
V=0,25ml/min
Superfície externa
920 x (M.E.V.)

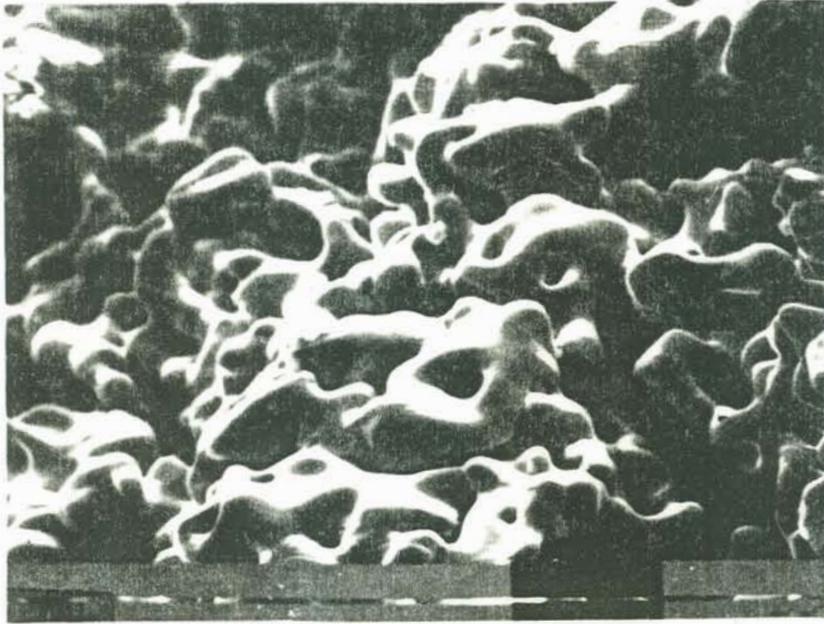


Foto nº 19: 1000°C

V = 0

Superfície externa

1600 x (M.E.V.)

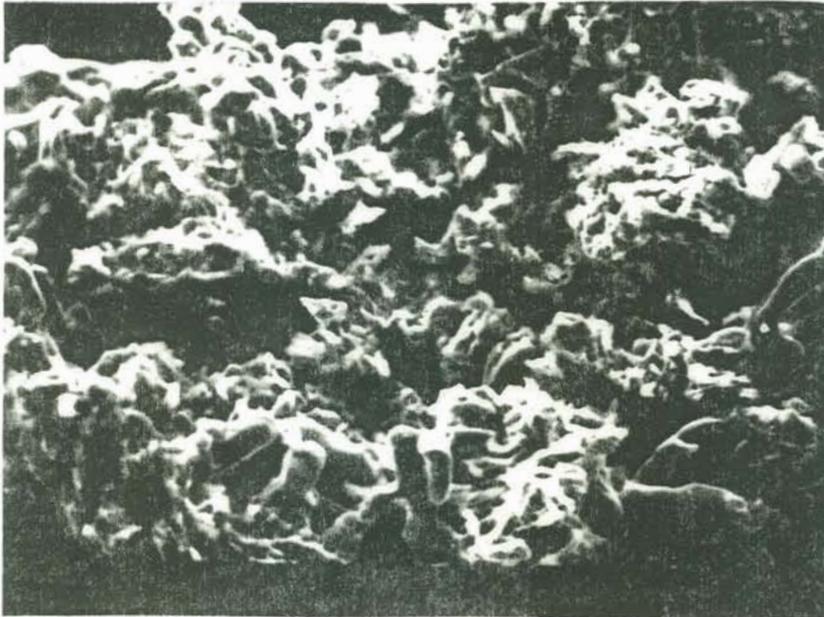


Foto nº 20: 1000°C

V = 0

Superfície interna

1300 x (M.E.V.)

V. DISCUSSÃO

5.1. Testes de redução com injeção de líquidos

5.1.1. Testes com injeção de água

Nos primeiros testes realizados, chamados preliminares (ver 7.1), não se conseguiu boa reprodutibilidade. O principal fator responsável foi o controle deficiente de temperatura ao longo do teste. Além disso, as duas retortas usadas não eram mantidas em posições extremamente fixas no forno, fazendo variar de um teste para o outro seu perfil de temperatura.

Não se conseguiu também um controle preciso da injeção de água porque essa foi feita manualmente.

Em consequência disso, decidiu-se recomeçar os testes com novos equipamentos. Utilizou-se um novo forno de três zonas de temperatura cujo controle tiristorizado permitiu a repetibilidade das condições térmicas nos ensaios; aperfeiçoou-se o sistema de fixação das retortas, assegurando-se suas posições exatas dentro do forno. Construíram-se também máquinas de injeção que garantiram um preciso controle da vazão durante os testes.

Com a possibilidade de utilização do forno de três zonas, o qual proporcionava maior zona de temperatura constante, tentou-se dobrar a quantidade de carga e consequentemente a vazão, para que os testes fossem mais representativos. Porém isso causou heterogeneidade na carga (1^a

série), obrigando a usar novamente a quantidade (altura) de carga inicial (2^a série). Ainda observou-se grande variação dos resultados, devido a ocorrência ou não de reoxidação durante o teste, o que foi evitado pela injeção constante de N₂ a partir da chamada 3^a série.

1^a Série:

Nesses testes empregou-se o dobro da carga, isto é, carga correspondente a uma altura de 220mm. A quantidade de carga injetada também foi duplicada, passando-se a usar vazões de 0,25, 0,50 e 1 ml/min.

Observando-se as pelotas ao final dos ensaios com diferentes vazões, notou-se um grande heterogeneidade entre elas. Nos testes em que não se adicionou água e naqueles com injeção de 0,25 ml/min, todas as pelotas apresentavam uma cor cinza clara. Com vazão de 0,50 ml/min aproximadamente 1/4 das pelotas estavam escuras, enquanto que com 1,0 ml/min elas passaram a ser metade escuras (localizadas predominantemente no fundo do reator). Pelotas claras têm maior quantidade de ferro metálico e consequentemente maior redução que pelotas escuras.

A figura 8 mostra que há um grau de redução máximo com adição de 0,25 ml/min de água. Com o aumento da vazão para 0,50 ml/min e principalmente 1,0 ml/min, o grau de redução obtido passa a ser muito inferior ao sem adição de água. Este fato se deve, provavelmente, aos aumentos da vazão de água e da carga sem um aumento de área de contato vapor/carga. Isto fez com que as camadas do fundo da carga recebessem grande quantidade de vapor d'água, gaseificando rápido, praticamente todo o carvão. Este carvão pobre em carbono, gerou um gás redutor muito diluído em H₂O o que proporcionou pouca redução ou até reoxidação das pelotas das regiões inferiores da carga. Isto fica evidenciado pela cor escura das pelotas reduzidas com a alta vazão de H₂O e pelo carvão reduzido a cinzas (partícu

las brancas) que foram observadas no fundo do reator.

Uma altura excessiva da carga pode causar também problemas de transferência de calor no centro da carga. Foram feitas medições de temperatura no centro e no fundo da carga de altura de 110mm (ver em 3.3.1.) encontrando diferenças consideráveis até 30 min de teste. É de se esperar que com uma carga de 220mm essas diferenças fiquem maiores ainda, ocasionando um menor grau de redução nas pelotas.

2^a Série:

Nessa série de testes voltou-se a usar a altura de 110mm.

Na figura 8 observa-se que a maior redução obtida, ocorreu em testes em que se injetou 0,12 ml/min de água (equivalente a 0,25 ml/min dos testes da 1^a série). Com injeção de 0,25 ml/min há uma queda do grau de redução (em relação à vazão antecedente) porém é ainda maior do que sem injeção de água. Isto já não ocorre com adição de 0,50 ml/min, cujo grau de redução é pouco menor do que o obtido sem injeção.

Observando-se as duas curvas (1^a e 2^a séries) do mesmo gráfico, nota-se que sem injeção de água os valores de grau de redução das duas séries estão relativamente próximos. Mas quando se injeta água os graus de redução obtidos nos testes da 2^a série são consideravelmente maiores que os da 1^a série. Os motivos dessa diferença já foram comentados.

Observações dos produtos após os testes mostraram ocorrência de pelotas escuras (oxidadas) muitas das quais na parte superior da carga. Este indício associado com a má repetibilidade dos testes sugeriram estar havendo uma reoxida-

ção durante o teste ou durante o resfriamento causado pela entrada de água proveniente dos frascos lavadores (ver figura 2). Esta água que é proveniente da saída de gases, não sofre o mesmo aquecimento, atingindo a superfície da carga numa temperatura bem inferior a esta. Contrariamente, a água que é injetada passa por um longo tubo através da retorta aquecendo-se e entrando em contato com a carga na temperatura desejada (ver figura 4).

3.^a Série:

Nos testes seguintes para cada reator separadamente, injetou-se N_2 a uma vazão constante de 100 ml/min durante todo o teste e aumentou-se para 1000 ml/min durante o resfriamento ao ar e água (quando era mais provável a aspiração de água devido à contração dos gases do reator). Com esse procedimento obteve-se boa reprodutibilidade dos resultados.

Nesses ensaios foram testadas vazões menores que 0,12 ml/min a fim de se encontrar a vazão que proporcionasse um máximo grau de redução. A vazão de 0,50 ml/min não foi mais empregada devido a baixa redução com ela obtida.

Comparando-se os resultados dos testes a $1000^{\circ}C$ (ver figuras 9 e 8, 2.^a série), nota-se que realmente havia uma reoxidação das cargas das retortas sem injeção de N_2 ao longo de todo teste, pois estas apresentaram graus de redução sempre menores do que as com injeção de N_2 .

Observa-se que para temperatura de redução de 950 e $1000^{\circ}C$, existe um máximo de grau de redução para vazão de 0,12 ml/min. Diferentemente, a $1050^{\circ}C$ o grau de redução cresce de uma maneira contínua até a vazão de 0,25 ml/min.

Para melhor compreensão desses comportamentos, se fez um estudo do poder redutor (m) dos gases gerados exclusivamente na gaseificação do carbono pela água nas diver-

sas vazões. Fizeram-se relações $H_2 + CO$ gerados na gaseificação/ H_2O não reagido. Os móis de H_2 e CO são equivalentes cada um, à diferença entre o consumo de carbono com injeção de água e o consumo de carbono sem injeção. Os móis de água que não reagiram com o carbono são iguais à quantidade de água injetada diminuída da diferença de consumo de carbono entre com e sem adição de água (ver figura 10).

A razão molar de $H_2 + CO/H_2O$ (poder redutor real) foi comparada com o poder redutor teórico no equilíbrio $FeO-Fe$ na referida temperatura através das seguintes equações (79):

$$m = \frac{m}{1 + e^{\left(-\frac{1901}{T} + 1,077\right)}} + \frac{1 - n}{1 + e^{\left(\frac{2248}{T} - 2,693\right)}}$$

Sendo:

$$n = P_{H_2} + P_{H_2O}/P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CO} + P_{CO_2}$$

T = Temperatura absoluta (K)

Foi feita uma tabela com os valores reais e de equilíbrio dos poderes redutores dos gases gerados na gaseificação adicional do carbono pela injeção de 0,12 e 0,25 ml/min de água além dos valores relativos ao incremento da injeção de 0,25 ml/min em relação a 0,12 ml/min nas três temperaturas estudadas (Tabela XI).

Observa-se nessa tabela que a $950^\circ C$ o poder redutor dos gases obtidos com 0,12 ml/min de água é superior ao do equilíbrio, resultando num aumento do grau de redução com esta vazão (ver figura 9). Comparando-se o incremento da vazão de 0,25 ml/min com 0,12 ml/min, observa-se que o gás obtido tem poder redutor menor que o do equilíbrio, responsável pela queda do grau de redução com 0,25 ml/min.

A $1000^\circ C$ com vazão de 0,12 ml/min obteve-se as condições mais favoráveis em que praticamente toda água é convertida em gases redutores.

	m(0-0,12 ml/min)	m(0-0,25 ml/min)	m(0,12 - 0,25 ml/min)
950°C	mr = 0,69 me = 0,65	mr = 0,60 me = 0,64	mr = 0,50 me = 0,64
1000°C	mr = 0,92 me = 0,66	mr = 0,76 me = 0,65	mr = 0,53 me = 0,63
1050°C	mr = 0,60 me = 0,63	mr = 0,59 me = 0,63	mr = 0,58 me = 0,63

Tabela XI: Poder redutor (m) dos gases gerados na gaseificação adicional do C pelo H₂O injetada.

mr = poder redutor real

me = poder redutor no equilíbrio

Na vazão de 0,25 ml/min, também o poder redutor real é maior que o do equilíbrio, porém considerando-se a variação entre 0,12 e 0,25 ml/min, nota-se que o poder redutor real é inferior ao do equilíbrio, caracterizando uma diminuição no grau de redução.

A 1050°C o poder redutor do gás está abaixo do valor do equilíbrio, não correspondendo ao grau de redução encontrado, o mesmo ocorre com o gás gerado pela vazão de 0,25 ml/min de água. Provavelmente há um erro experimental num dos testes envolvidos. É impossível que o poder redutor do gás gerado pela adição de água seja inferior a do equilíbrio, pois a redução obtida nesse caso é praticamente total (96%). Observa-se na figura 10, que o consumo de carbono a 1050°C sem injeção de H₂O está muito alto, comparando-se com as outras temperaturas. Se o maior valor de consumo de carbono (65%) for desconsiderado, a média cairá e os novos valores de poderes redutores serão:

- com 0,12 ml/min: $m_{real} = 0,77$; $m_{eq} = 0,64$

- com 0,25 ml/min: $m_{real} = 0,68$; $m_{eq} = 0,64$

Estes valores são compatíveis com os resultados obtidos.

O fenômeno explicativo para a diminuição do grau de redução com o aumento da vazão de 0,12 para 0,25 ml/min, nas temperaturas mais baixas, e do aumento a 1050°C pode ser exposto da seguinte maneira: em cada sítio ativo do carvão, só pode reagir uma molécula de H₂O de cada vez. Se todos os sítios ativos estão ocupados, um aumento da vazão (ou seja da velocidade dos gases) não vai fazer com que mais moléculas reajam, podendo até em alguns casos, causar arrancamento das moléculas que já estavam nos sítios ativos, diminuindo assim, a velocidade da reação. Com um aumento da temperatura, a reação química, que ocorre nos sítios ativos, torna-se mais rápida, podendo aproveitar desta maneira, a maior disponibilidade de agentes gaseificantes oferecida pelo aumento da vazão, proporcionando um gás redutor mais rico.

Aproveitamento do Carbono:

A fim de se verificar a eficiência da redução sem injeção e com injeção de H_2O (nas vazões de 0,12 e 0,25 ml/min), foram calculadas razões de mols de oxigênio removido do minério por mols de carbono consumido (O/C) para as três temperaturas usadas. As curvas com estes valores constam na figura 17. Quanto maior é a razão O/C melhor é o aproveitamento de carbono na redução, ou seja, mais oxigênio é removido do minério em relação a um carbono consumido. Observa-se que sem a adição de H_2O tem-se um melhor aproveitamento do carbono, especialmente a $1000^\circ C$. Nesse gráfico, observando-se o eixo das ordenadas, pode-se ter uma avaliação da composição do gás formado sem a presença de H_2 ou H_2O . Quanto maior é a relação O/C, mais CO_2 é formado e mais completa é a reação. Observa-se novamente, que o valor de O/C para $1050^\circ C$ sem injeção, não acompanha a tendência das outras curvas, provavelmente, como já foi dito, devido a um erro experimental no consumo de carbono de um teste.

Com injeção de H_2O , quanto maior for a temperatura, melhor será o aproveitamento do carbono na reação, porém nunca é alcançado o valor obtido sem injeção de H_2O . Testes sem injeção de H_2O sempre dão melhor aproveitamento de carbono porque todo oxigênio do sistema é proveniente do minério, enquanto que com adição de H_2O , há consumo adicional de carbono devido a presença de oxigênio que não provém exclusivamente do minério.

Consumo de energia causado pela adição de H_2O :

Uma outra possível causa para a diminuição do grau de redução com o aumento da vazão poderia ser um abaixamento da temperatura da carga devido ao consumo de energia necessária para vaporizar e aquecer a água injetada até a temperatura desejada. É sabido que a velocidade da reação de gaseificação e, conseqüentemente de redução é muito dependente da disponibilidade de calor.

Se a água fosse adicionada a 25°C de uma vez só na carga a 1000°C de um reator sem fonte de aquecimento, a temperatura baixaria 370°C.

As temperaturas, no centro da carga, medidas com ou sem injeção de 0,25 ml/min de água foram comparadas, verificando-se que nesses ensaios a injeção de água não causou abaixamento da temperatura da carga. A razão disso foi a farta disponibilidade de energia fornecida pelo forno de 15KW de três zonas. Injetando-se água líquida numa vazão de 0,25 ml/min, há um consumo de 270 cal/min para sua vaporização e aquecimento a 1000°C o que equivale a 0,019 KW. O forno fornece uma potência máxima de 15KW, portanto quase 1000 vezes maior.

Uma melhor idéia do consumo de energia para aquecimento da água pode ser dada através de sua comparação com o consumo de energia para aquecimento da carga e reações químicas dos testes realizados. A tabela XII, fornece dados de energia consumida nos testes realizados em retorta a 1000°C com vazão de 0,25 ml/min.

Energia requerida para	Taxa de energia consumida (K Cal/min)
Vaporização e Aquecimento da água	0,271
Aquecimento da carga considerando composição aos 40 min (GR= 55% e consumo C= 37%)	0,323
Aquecimento considerando carga inicial	0,487
Reações de redução e gaseificação	0,488
Energia fornecida pelo forno	215

Tabela XII: Energia consumida nos testes de redução com injeção de água.

Do mesmo modo que se fez comparação de consumo de energia em relação ao aquecimento da água em testes de laboratório, realizaram-se também comparações, da energia que seria consumida pelo aquecimento da água se injetada num forno rotativo industrial de Redução Direta, com os dados de requerimento de energia retirados do balanço energético publicado por R. Rangel(80). A quantidade de água, injetada no forno rotativo seria de 27,8 l/min (mantendo-se a mesma relação C_{fix}/H_2O inicial dos testes de laboratório com vazão de 0,25 ml/min). A água seria injetada a partir da zona 4 (metade do forno), onde a temperatura já ultrapassa os $950^{\circ}C$, pois a adição de H_2 à mistura gasosa redutora é termodinamicamente desfavorável à redução $FeO-Fe$ em temperaturas inferiores a cerca de $860^{\circ}C$ (81). A tabela XIII mostra os diversos requerimentos de energia no forno rotativo.

Energia consumida em:	Energia em $\frac{Mcal}{tFe-Sp}$
Vaporização e Aquecimento da água	234,8
Aquecimento de carga (total)	556,1
Redução + gaseificação (total)	595,5
Perdas (total)	285,8
Aquecimento carga (metade do forno)	17,5
Redução + gaseificação (metade do forno)	562,5
Perdas (metade do forno)	153,2

Tabela XIII: Requerimento de energia no forno rotativo industrial.

Observa-se que a energia necessária para aquecer a água a 1000°C é menos da metade da energia total consumida nas reações químicas, menos da metade da energia para aquecer toda a carga e um pouco menos que a energia perdida pelas paredes do forno.

5.1.2. Testes com adição de mistura álcool e água

Observando-se os gráficos das figuras 12 e 13, nota-se que os testes da série em que se injetou misturas álcool e água, obtiveram grau de redução e consumo de carbono inferiores aos da série em que se injetou somente água na mesma temperatura, inclusive os testes sem injeção alguma de líquidos. Esta diferença é devido a queima de 2 espiras na resistência do forno, alterando assim o perfil de temperatura.

Observa-se na figura 12 que as duas curvas de grau de redução em função da vazão deveriam estar muito próximas até a vazão de $0,12\text{ ml/min}$, caso não houvesse o problema mencionado. A partir dessa vazão, o grau de redução com água pura começou a decrescer, enquanto que com álcool e água, o grau de redução continuou crescendo e atingiria um grau de redução superior ao com água pura na vazão de $0,25\text{ ml/min}$. Fenômeno diferente ocorre com o consumo de carbono (fig. 13). Enquanto ele foi sempre crescente com o aumento da vazão de H_2O , nos testes com mistura água e álcool o consumo de carbono cresceu intermitentemente e mais moderadamente.

O álcool, ao contrário da água, não é um agente oxidante, por isso não gaseifica o carvão, não causando consumo extra de carbono (ver em 7.2). O seu efeito benéfico à redução se deve a um craqueamento. A altas temperaturas e ausência de ar, 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se transforma em um mol de CO , 1 de H_2 e 1 mol de CH_4 . Segundo H.Pereira (82) quando o álcool é aquecido a 950°C na presença de ar, há também a formação de H_2O , CH_4 e CO_2 . Ao mesmo tempo, o CH_4 gerado reage com H_2O e CO_2 formando mais CO e H_2 . As

sim foi obtida, a 950°C na presença de gases oxidantes, uma formação de atmosfera fortemente redutora contendo cerca de 30% de CO e 55% de H_2 e 10% de CH_4 entre outros. Com o aumento da temperatura e da injeção de gases oxidantes, há uma diminuição do teor de CH_4 .

Pelo explicado, deduz-se que injetar mistura álcool e água é mais interessante tecnicamente e economicamente, do que se injetar álcool puro.

5.1.3. Variação de volume ocorrido nos testes com adição de H_2O

Examinando-se o gráfico da figura 11, inchamento em função da vazão de H_2O , vê-se que, sem adição de água, quanto maior a temperatura utilizada, maior foi o aumento de volume das pelotas obtido e quando água foi adicionada, houve um decréscimo do aumento de volume para as três temperaturas. Nota-se que com pequenas vazões (0,04-0,07 ml/min) já houve uma considerável diminuição do inchamento em relação aos testes sem presença de água. Na temperatura de 1050°C , houve a maior diminuição de inchamento com adição de água. Com vazão maior que 0,07 ml/min, o inchamento passou a ser menor que o dos testes realizados a 1000°C .

Entretanto, é preciso comparar valores de inchamento para um mesmo grau de redução. Elaborou-se, então um gráfico de inchamento das pelotas em função do grau de redução por elas obtidas (figura 18). Observa-se mais claramente neste gráfico, que nos testes sem a adição de água ($V=0$) há uma tendência de aumento do inchamento das pelotas com o aumento do grau de redução. Com a adição de H_2O , para cada temperatura houve um aumento do grau de redução, porém o inchamento, ao contrário da tendência observada sem adição de água, diminuiu consideravelmente, revelando assim, que a presença de H_2 ao gás redutor CO, provoca realmente uma diminuição no inchamento das pelotas.

Segundo a maioria dos pesquisadores (62, 67, 69, 71),

na redução por CO puro, o ferro cresce em forma de protuberâncias e agulhas. A adição de H_2 ao gás redutor CO favorece o crescimento de ferro em camadas mais lisas e compactas resultando numa diminuição do inchamento das pelotas. As fotos tiradas das pelotas reduzidas na presença de H_2 , em microscópio eletrônico e com aquecimento, confirmaram esta tendência de formação de ferro numa forma mais compacta e com menos nódulos e agulhas do que no caso da redução com CO puro.

Também, com a adição de H_2 ao CO, a fase ferro aparece mais rapidamente do que na redução por CO puro. A sinterização que ocorre nesta fase, faz diminuir as fissuras e as porosidades das pelotas, provocando uma diminuição no volume final(54,69). Através das fotos tiradas no microscópio ótico, pode-se verificar que a adição de água durante a redução das pelotas, causou maior sinterização e compactação nos grãos do que no caso de redução sem água.

As fotos tiradas em microscópio eletrônico mostraram uma maior deposição de carbono nos testes com adição de água. Outros pesquisadores (53, 66, 82), também observaram que a presença de H_2 no gás redutor CO provoca uma maior deposição de carbono. Porém nestes testes, a deposição de carbono, aparentemente, não teve influência sobre o inchamento ocorrido nas pelotas.

5.2. Discussão dos testes de redução com carvões de diferentes teores de cinzas

Na primeira série de testes(ver figura 14), usando carvões desgaseificados(série M)verificou-se um leve aumento do grau de redução com a diminuição do teor de cinzas. Na série N esperava-se obter uma tendência mais nítida para tal, diminuiu-se a disponibilidade de carbono empregando-se menor relação C_{fix}/F_{tot} e maior tempo de redução, entretanto esta tendência, novamente não foi verificada.A única série que mostra uma variação mais expressiva de grau de redução entre carvões com diferentes teores de cinzas é a série O, na qual se empregaram carvões não desga

seificados. Considerando-se somente os carvões pré-lavados (B;C;D) observa-se que as tendências das três curvas da figura 14 foram as mesmas. Porém, com carvões não desgaseificados houve um aumento do grau de redução com a diminuição do teor de cinzas muito mais significativo. Verifica-se também, que o carvão não lavado A, antes da desgaseificação, apresentava reatividade muito superior de que após sua desgaseificação. No estado não desgaseificado, sua reatividade só foi menor que a do carvão D.

Tanto os resultados obtidos através de testes de redução em escala semi-piloto como os dos testes de redução dinâmicos de laboratório estão em concordância com os ensaios estáticos usando carvões não desgaseificados (série O), uma vez que o carvão com 35% de cinzas (c) apresenta menor reatividade que o carvão bruto (A) e o carvão com 20% de cinzas (D).

Em relação aos testes de gaseificação dos carvões com CO_2 verifica-se que o carvão A e o carvão D mostraram alta reatividade, atingindo um valor de mais de 70% de consumo de carbono contra 58% de carvão C, resultados estes coerentes com os dos demais ensaios de redução realizados com carvões não desgaseificados.

A diferença observada entre os resultados obtidos com carvões pré-lavados antes e após suas desgaseificações pode ser explicada da seguintes maneira: quanto maior o teor de cinzas de um carvão, maior é a dificuldade de difusão gasosa nos poros (especialmente se tratando de carvões com altos teores de cinzas), pois as cinzas podem agir como inibidores bloqueando os poros do carvão no curso da reação, dificultando o contato do agente gaseificante com os centros ativos do carvão. A 950°C a difusão nos poros já controla a velocidade da gaseificação do carvão juntamente com a reação química(6). Com a desgaseificação a microestrutura do carvão sofre variações. Observações de fotos tiradas em microscópio eletrônico de varredura (trabalho a ser apresentado no Congresso da ABM de 1985 por H. Rupp) desses carvões antes e após sua desgaseificação, mostraram claramente que

durante a desgaseificação há um grande aumento da porosidade, facilitando a difusão dos gases no interior do carvão, diminuindo assim, a influência do teor de cinzas do carvão sobre sua reatividade. Porém, os carvões após serem desgaseificados, perdem a matéria volátil que é responsável por 20-30% de grau de redução (50), tornando-se assim menos reativos. Este aumento da porosidade após a desgaseificação também foi constatado através de medições da superfície específica realizadas pelo método Blaine (através de penetração de ar). Apesar de não ser o método mais recomendado para essas medições nesses materiais, os resultados mostraram um aumento significativo de superfície específica de 40% e 80% para carvões D e A, respectivamente. Vilela (50) também encontrou uma diminuição da diferença de reatividade entre carvões do Rio Grande do Sul, após serem desgaseificados.

A fim de serem verificadas as possíveis causas da alta reatividade do carvão não lavado de 50% de cinzas (A) em relação aos outros carvões de menor teor de cinzas, analisaram-se os constituintes petrográficos dos carvão A, C, D não desgaseificados. A tabela XIV apresenta a composição desses carvões em termos de percentagem de vitrinita, exinita, inertinita (constituintes da matéria carbonosa) e matéria mineral. Os grupos de macerais reativos do carvão são a exinita (maior responsável pela matéria volátil) e a vitrinita (responsável pela dilatação durante a pirólise em carvões coqueificáveis). A inertinita e a matéria mineral não são constituintes reativos. Observa-se que com a retirada das cinzas na lavagem, há um aumento de exinita e vitrinita, a inertinita permanece constante e a matéria mineral diminui. As variações desses constituintes da matéria carbonosa não explicam a alta reatividade do carvão A.

Uma das razões para a alta reatividade do carvão A não desgaseificado pode ser devido à presença de substâncias que constituem suas cinzas, pois (como pode ser visto na Tabela XV), considerando as quantidades de carvão presentes nos testes com carvões não desgaseificados, o carvão A possui a maior quantidades de cinzas em

	MACERAIS			MATÉRIA INORGÂNICA			
	Exinita (%)	Vitrinita (%)	Inertinita (%)	Argilas (%)	Carbon. (%)	Pirita (%)	<u>Reativos</u> Inertes
Carvão A							
% Total	5,1	17,3	25,3	49,9	2,1	0,9	22%
% Considerando só a matéria carbonosa	10,7	36,3	53,0	Total = 52,0%			
				Mat. mineral			
Carvão C							
% Total	10,7	43,6	26,2	15,6	3,8	0,1	54%
% Considerando só a matéria carbonosa	13,3	54,2	32,5	Total = 19,5			
				Mat. mineral			
Carvão D							
% Total	14,9	53,9	24,0	6,4	0,7	0,1	69%
% Considerando só a matéria carbonosa	16,0	58,1	25,9	Total = 7,2%			
				Mat. mineral			

Tabela XIV: Análise petrográfica dos carvões A, C e D.

relação ao ferro total presente nos ensaios.

	Peso em cinzas (g)	cinzas / Fe _{tot}
A	44,9	0,66
C	23,7	0,27
D	11,7	0,12

Tabela XV - Quantidade de cinzas dos carvões não desgaseificados

Da tabela XIV conclui-se que o carvão A também possui a maior percentagem de argilas nas cinzas (90%). O principal constituinte das argilas das cinzas dos carvões não lavados é a caulinita (6), cuja fórmula pode ser expressa por $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Observa-se que a água é um significativo constituinte dessas argilas, a qual está absorvida na forma de hidroxilas (grupo OH). Estas hidroxilas provavelmente de vem ser liberada como H_2 e H_2O . Estes gases seriam os responsáveis pelo alto grau de redução obtido em testes com carvão A. Ensaios destes carvões em termo-balança e cromatôgrafo realizados por N. Heck e Rupp num trabalho a ser apresentado no Congresso da ABM, detectaram liberação de água das argilas a $540^{\circ}C$. A quantidade de água proveniente do carvão A foi cerca de 70% maior que a água liberada pelos carvões C e D. Isto explicaria também a diminuição de reatividade do carvão A após sua prévia desgaseificação.

Segundo muitos pesquisadores, as cinzas (especialmente de carvão de baixo rank) podem conter elementos que catalizam a reação de gaseificação. A remoção dessas cinzas diminuiria a reatividade do carvão. Verificando-se uma análise das cinzas do carvão realizada por D. Azambuja (83), constata-se que há presença de vários elementos que poderiam (segundo a literatura) atuarem como catalisadores da reação de gaseificação, tais como: Fe, Ca, Na, K, Ti, Mg. Nota-se, entretanto, que o carvão A desgaseificado não mais possui alta reatividade. A desgaseificação poderia causar alteração nesses elementos, fazendo com que eles não mais exercessem ação catalítica. Este assunto entretanto, é de grande controvérsia, visto que, muitos pesquisadores contestam que as cinzas ácidas dos carvões sul brasileiros possam influir cataliticamente sobre a reatividade.

A influência da matéria volátil de carvão sobre a redução do minério de ferro já foi amplamente estudada (50). Através dos gases CO e H_2 , os voláteis do carvão podem reduzir a hematita até wustita. Através da análise da matéria volátil em base seca sem cinzas (MV_{bssc}) se verifica que o carvão A possui um mais alto teor de matéria volátil, porém o que interessa é a quantidade de matéria volátil em relação ao ferro total do minério utilizado nos ensaios. Estes dois parâmetros (que constam da tabela XVI) são indicadores genéricos de alta reatividade.

	MV _{bssc}	$\frac{\text{MV}}{\text{Fetot}}$
A	48,4	0,28
B	45,4	0,25
C	43,6	0,23
D	43,0	0,22

Tabela XVI: Quantidade de matéria volátil nos carvões não desgaseificados

Observa-se na tabela que o carvão A possui a maior relação MV/Fetot.

Análise qualitativa dos gases liberados pela matéria volátil desses carvões, através de aquecimento a 950°C num perfil semelhante ao encontrado no forno de laboratório foram realizadas no exterior (trabalho a ser divulgado no Congresso da ABM 1985). A tabela XVII, mostra essas análises.

	H_2	CH_4	CO	CO_2	$\frac{\text{H}_2 + \text{CO}}{\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2}$ (%)
A	66,3	14,3	19,3	0	85,6
C	61,6	18,3	17,9	2,1	79,5
D	63,5	18,3	13,4	4,7	76,9

Tabela XVII: Análise qualitativa dos gases gerados pela matéria volátil dos carvões não desgaseificados

Observa-se que o poder redutor dos gases liberados pela matéria volátil de carvão A é superior ao dos outros carvões.

Realizaram-se testes de redução (interrompidos aos 25 min) a fim de se verificar a influência dos voláteis desses carvões na redução do minério, mas devido à grande imprecisão da pesagem e principalmente da análise química das pelotas com baixos graus de redução (20-30%) não foi possível detectar diferenças.

Através dos ensaios dinâmicos de gaseificação consegue-se determinar a perda de peso dos carvões, relativo à saída dos voláteis. Verifica-se que o carvão A perdeu 35g referente a matéria volátil enquanto que os carvões C e D perderam 25 e 28g respectivamente.

Observando-se as curvas dos resultados dos ensaios dinâmicos de redução, não se pode verificar influência da matéria volátil sobre o grau de redução, pois estas curvas foram corrigidas em função da quantidade da matéria volátil e do carbono fixo do carvão A. Porém, refazendo-se as curvas somente com correção de carbono fixo, observa-se (aos 30 min) a superioridade obtida com o carvão A.

As condições de transmissão de calor também poderiam influir nos resultados obtidos com carvões de diferentes teores de cinzas, pois a reação de gaseificação é grandemente dependente da disponibilidade de calor. Realizaram-se medições de temperatura no interior da carga com carvão A e D e nenhuma diferença foi encontrada, devido à grande potência gerada no forno.

A figura 19, mostra a complexidade do sistema comparando-se num balanço de massa a redução de minério efetuada com carvões de teores de cinzas situados nos dois extremos possíveis (com reatividade parecidas), usando-se o mesmo volume de carga e a mesma relação $C_{fix}/$

Fetot. Observa-se que para produzir a mesma quantidade de ferro esponja, o carvão A precisa quase o dobro ($84 \times 1,4 = 117g$) da massa do carvão D. O aproveitamento relativo do carbono fixo do carvão A é melhor, pois o teor do Cfix baixa de 0,24 a 0,10 contra 0,46 a 0,36 do carvão D. O teor relativamente alto do Cfix final do carvão D deixa margem a um possível reaproveitamento.

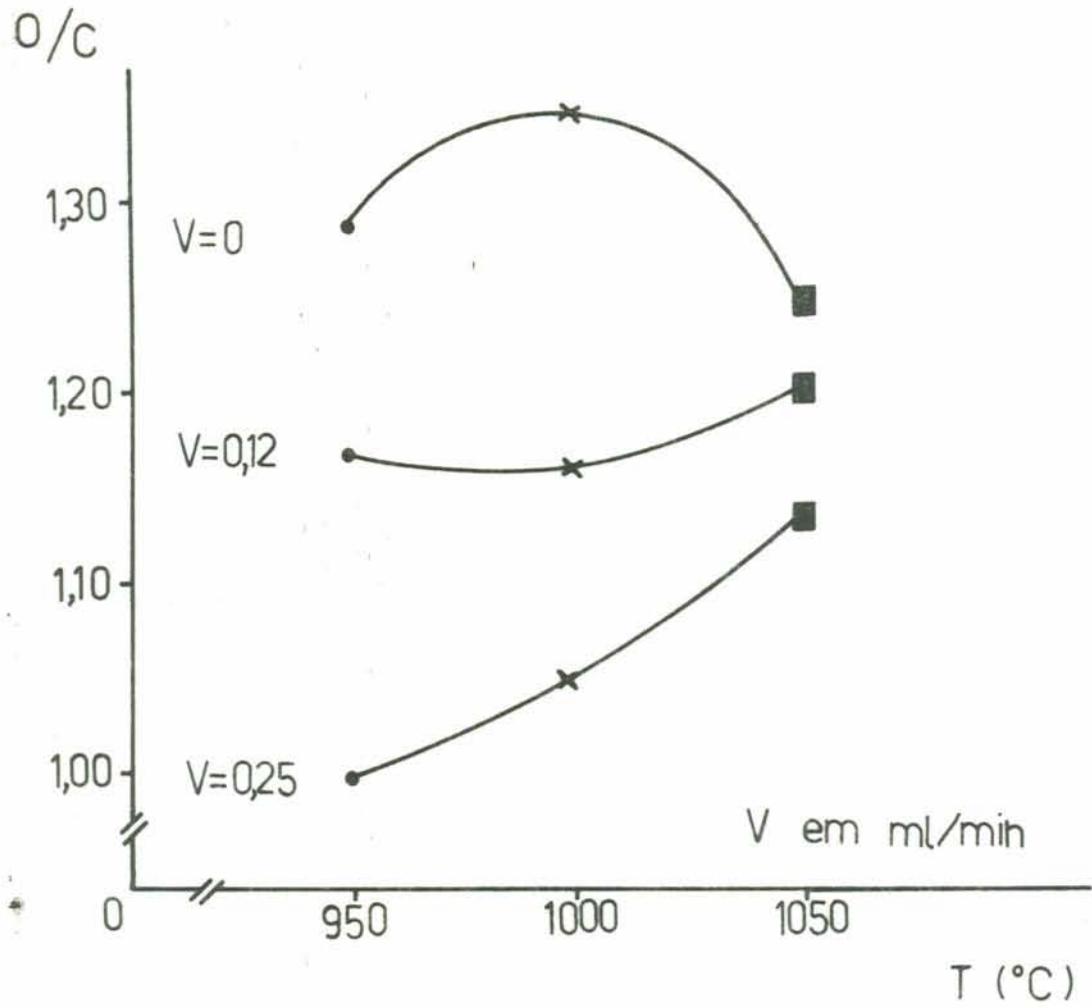


Fig. 17: Razão oxigênio removido/carbono consumido para os testes de redução com injeção de água da 3^a série.

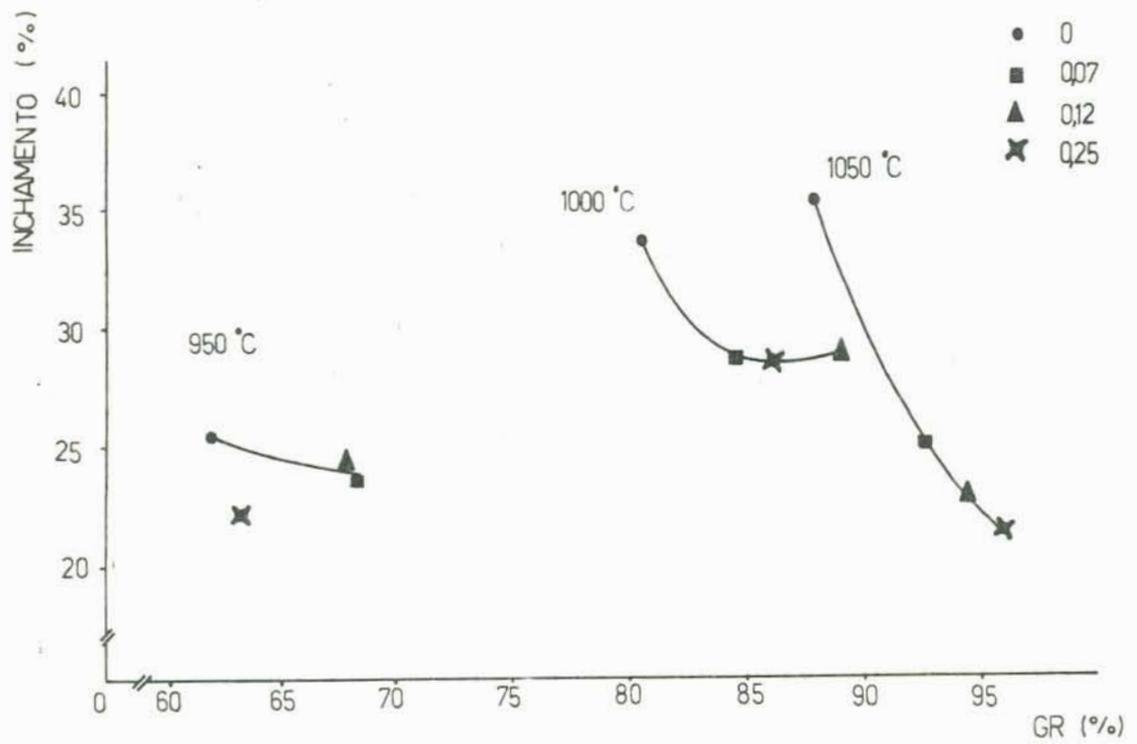


Fig. 18: Inchamento em função do grau de redução (GR) para os testes de redução com injeção de água da 3ª série

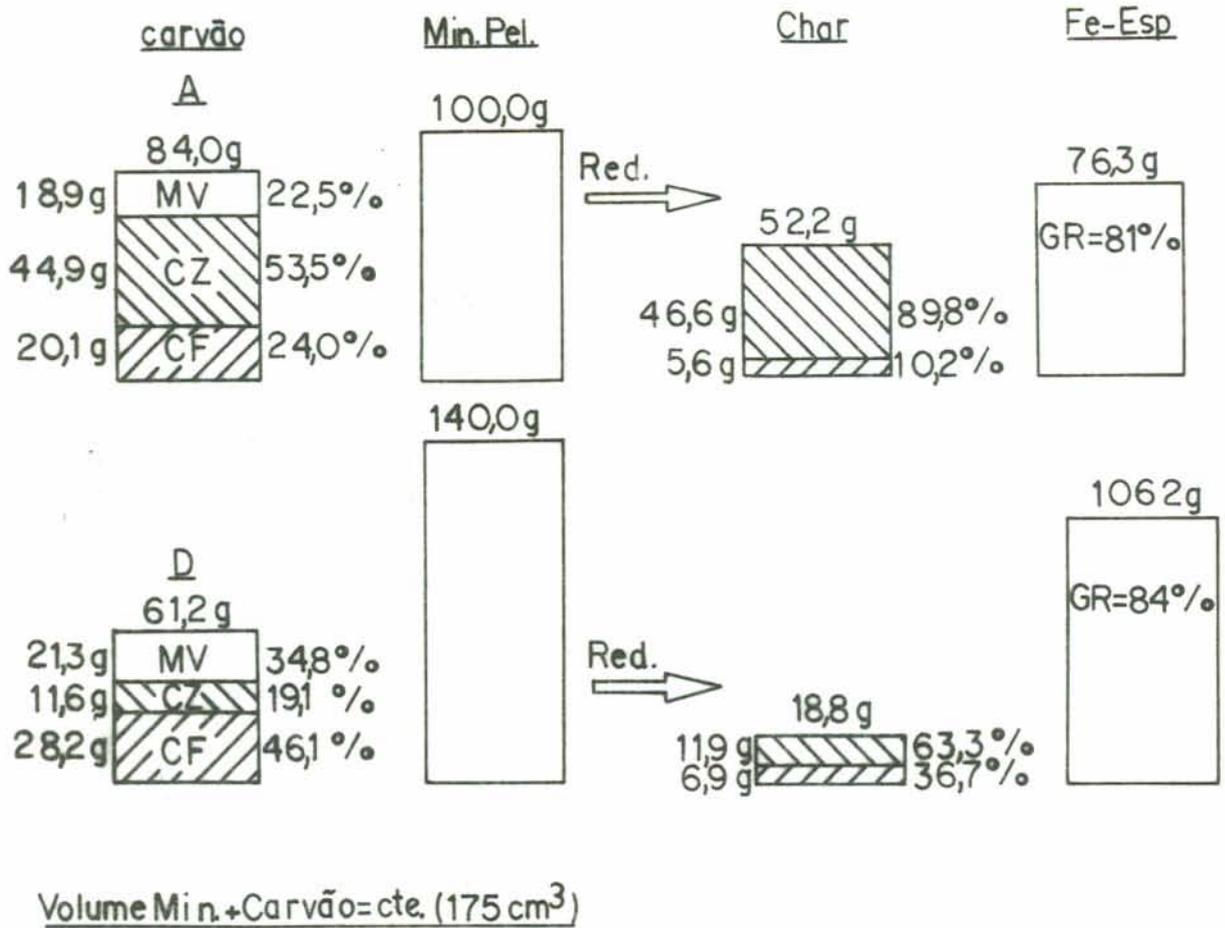


Fig. 19: Balanço de massa dos carvões A e D dos testes de redução estáticos com carvões de diferentes teores de cinzas da série 0.

VI. CONCLUSÕES

Para as condições de testes e equipamentos utilizados, são válidas as seguintes conclusões:

Quanto a injeção de líquidos:

- A partir de 950°C , a adição de H_2O proporcionou algum aumento do grau de redução do minério;

- Existe uma vazão ótima de H_2O a qual proporciona um máximo grau de redução que é função da temperatura;

- A adição de H_2O causa consumo adicional de carbono, proporcional ao aumento da vazão injetada;

- A adição de H_2O , diminui o inchamento das pelotas. O menor inchamento obtido, devido à injeção de H_2O se deu na temperatura de 1050°C ;

- Observações em microscópio ótico e eletrônico mostraram que a diminuição do inchamento é devido a forma de crescimento do ferro metálico, que com a presença de H_2 cresce com menor protuberância do que na redução com CO puro, e também devido a mais rápida sinterização, impedindo alargamento das fissuras;

- O efeito mais favorável, devido à injeção de H_2O , se deu a 1000°C , com injeção de $0,12$ ml/min, obtendo-se o mesmo grau de redução que a 1050°C sem injeção de H_2O , e, com um consumo de carbono apenas 5% maior;

- A energia necessária para a vaporização e aquecimento

da água a 1000°C (considerando-se $v = 0,12 \text{ ml/min}$) é aproximadamente um quarto da energia requerida para as reações de redução e gaseificação e também um quarto da energia requerida para o aquecimento da carga.

- A adição de água no sistema minério ferro mostrou-se favorável nos seguintes aspectos:

- . aumento da velocidade de redução das pelotas de minério;
- . menor inchamento às pelotas;

e desfavorável nos que seguem:

- . aumento do consumo de carbono;
- . consumo adicional de energia para vaporização e aquecimento da água até a temperatura desejada.

- A fim de ser verificada a viabilidade da injeção de água em forno rotativo industrial seria preciso a elaboração de um detalhado estudo abrangendo os seguintes aspectos genéricos:

- . modificações causadas nos balanços de massa e energia;
- . mudanças na transmissão de calor;

além de estudos mais específicos, tais como:

- . cálculo do abaixamento de temperatura causada pela injeção de vapor na zona de redução;
- . possibilidade de utilização do calor residual dos gases de saída para vaporização da água fora do forno, entre outros fatores inerentes ao processo de redução direta com reductor sólido em forno rotativo;

Quanto a influência do teor de cinzas do carvão na sua reatividade:

- Usando-se carvões desgaseificados notou-se uma leve tendência de diminuição do grau de redução do minério com o aumento do teor de cinzas dos carvões;

- Usando-se carvões não desgaseificados, o grau de redução do minério diminui mais acentuadamente com o aumento do teor de cinzas dos carvões pré-lavados. O carvão não lavado (de maior teor de cinzas) e não desgaseificado, constituiu exceção, possuindo elevada reatividade, tanto na medida indireta, através do grau de redução do minério, quanto na medição direta, através do consumo de carbono.

VII. ANEXOS

7.1. Testes preliminares de redução com adição de água

Os primeiros testes de redução realizados sobre a influência da adição de H_2O foram considerados preliminares devido as razões já comentadas em 5.1.

A tabela XVIII mostra as condições em que foram feitas a 1^a e 2^a séries desses testes.

Os resultados obtidos constam nas tabelas XIX e XX.

Apesar das condições precárias em que se realizam os testes preliminares e da má reprodutibilidade dos resultados, pode-se observar que não havia vantagem em injetar-se H_2O à temperatura de $850^{\circ}C$. (Ver tabela IV). Observa-se que a injeção de água não causou gasto extra de carbono. Disso conclui-se que não houve praticamente gaseificação do carvão pelo vapor d'água, ocorrendo preferencialmente a oxidação do ferro esponja à gaseificação de carvão.

Nas temperaturas de 950 e $1050^{\circ}C$ os resultados mostram uma tendência de aumento do grau de redução com a injeção de H_2O . A $950^{\circ}C$ constatou-se que para vazões superiores a $0,12$ ml/min não houve aumento de redução apesar de haver maior gasto de carbono. A $1050^{\circ}C$ observou-se uma maior diferença do grau de redução entre testes com e sem injeção de H_2O . Nessa temperatura, quanto maior a vazão

de água injetada, maior foi a redução obtida.

	1. ^a série	2. ^a série
Carvão Utilizado	Não desgaseificado	Desgaseificado
C_{fix}/Fe_{tot}	0,43	0,33-0,38-0,43
T (°C)	850, 950, 1000	950, 1050
T(min)	15 + 30 c/injeção H ₂ O	15 + 30 c/injeção H ₂ O
V(ml/min)	0-0, 50-0,25 - 0, 125	0,50-0,25-0,125

Tabela XVIII: Condições dos testes preliminares (1.^a e 2.^a série)

TEMPERATURA (°C)	Vazão ml/min	Grau Red. (%)	Gasto C_{fix} (%)	Inchamento (%)
850	0	36,8	28	-
	0,25	35,2	28	-
950	0	67,9	34	-
		67,0	37	-
		74,3	32	-
	0,125	76,0	44	-
	0,25	76,4	52	-
1050	0	77,2	51	-
		89,2	57	6,2
		87,5	59	5,3
	0,125	95,3	58	1,0
	0,25	95,0	56	2,7
0,50	90,1	75	1,3	
0,50	97,3	72	0	

Tabela XIX: Resultados dos testes preliminares (1.^a série)

Temperatura (°C)	$\frac{C_{fix}}{Fe_{tot}}$	Vazão (ml/min)	Grau de Red. (%)	Gasto C_{fix} (%)
950	0,33	0	40,6	25,2
			39,5	26,9
			40,4	27,4
		0,125	41,1	31,9
		0,25	41,3	32,6
		0,50	45,7	45,5
	0,38	0	42,1	27,1
			46,8	29,6
			43,7	27,2
		0,125	45,0	36,6
		0,25	47,2	36,4
		0,50	44,0	41,1
	0,43	0	45,7	-
			51,2	31,4
			49,4	29,0
		0,125	47,7	-
		0,25	52,0	41,1
		0,50	46,3	38,4
	0,33	0	64,2	51,1
			64,1	-
		0,125	*69,5-84,0	56,8
	0,25	*80,5-66,3	-	
	0,38	0	67,0	35,8
			71,7	47,4
		0,125	76,8	56,3
	0,25	81-88*	65,3	
	0,43	0	75,4	45,1
0,125		85,6	55,7	

Tabela XX: Resultados dos testes preliminares (2ª série)

*Dispersão entre pesagem e análise química.

7.2. Testes básicos de gaseificação de carvão

Realizaram-se testes de gaseificação de carvão a 950° com CO₂, misturas CO₂-H₂O e CO₂-álcool a 50%. O carvão

empregado foi Butia-Recreio desgaseificado. Utilizou-se 40g de carbono em cada teste e quantidades estequiométricas de agentes gaseificantes. O período de injeção desses agentes foi de 30 min precedido de 30 min de aquecimento da carga.

As vazões empregadas foram as seguintes:

CO₂ : 1,25 l/min
 CO₂ + H₂O : 0,62 + 0,50 l/min
 CO₂ + álcool : 0,62 + 0,50 l/min

Os resultados estão expressos em termos de consumo de carbono(%):

Gaseificação por CO₂ = 45,5%
 Gaseificação por CO₂ + H₂O = 49,8%
 Gaseificação por CO₂ + álcool = 17,8%

Observa-se, que na gaseificação com mistura CO+H₂O, o consumo de carbono foi quase 10% maior do que com CO₂ puro, demonstrando o efeito positivo de adição de H₂O na gaseificação de carvão. A adição de álcool não causou acréscimo algum ao consumo de carbono, ao contrário, o diminuiu. Provavelmente, o álcool se decompõe em altas temperaturas em gases como CO e H₂, parte dos quais reage com parte do CO₂ causando assim um baixo consumo de carbono.

7.3. Tabelas dos resultados

Vazão (ml/min)	GR (%) Por análise	GR (%) - Por peso
0	78,3	79,8
	76,7	76,3
	74,0	71,4*
0,25	77,9	78,4
	-	76,3
0,50	69,1	71,1
1,0	59,1	60,5
	62,1	63,4

Fig. XXI: Resultados dos testes de redução c/adiação de H₂O (1ª série)

Vazão (ml/min)	GR (%)	
	Por análise	Por peso
0	71,8	74,2
	69,7	71,8
	79,2	79,2
0,125	81,1	84,1
	86,1	88,9
0,25	80,7	85,1
	80,5	82,7
0,50	70,0	70,7
	66,9	67,3

Tabela XXII: Resultados dos testes de redução c/adição de H_2O (2ª série)

Vazão (ml/min)	GR (%) por análise	GR (%) por peso	Consumo de carbono	Inchamento (%)
0	64,9	65,3	45,1	-
	61,4	63,2	42,0	27,6
	60,9	61,9	37,8	23,7
0,07	67,6	68,8	46,0	23,6
	66,8	67,6	42,7	-
0,125	67,5	68,2	52,2	24,2
	68,5	69,5	47,6	-
0,25	63,5	64,3	54,5	25,6
	61,4	63,4	55,2	19,0

Tabela XXIII: Resultados dos testes de redução com adição de água (3ª série)

a) Testes a 950°C

Vazão (ml/min)	GR(%) por análise	GR(%) por peso	Consumo de Carbono(%)	Inchamento (%)
0	73,0*	78,8	52,1	29,7
	80,6	80,3	48,5	34,6
	74,8*	81,2	-	35,7
	82,1	82,4	52,4	-
	80,0	80,5	50,2	-
0,04	88,1	87,6	58,5	29,6
	82,9	84,4	58,4	19,5
	84,4	84,8	55,9	-
0,07	84,7	86,1	62,0	31,6
	81,6	85,8	52,7*	25,6
0,125	90,3	84,3*	64,2	27,9
	89,5	89,9	74,5*	29,7
0,25	84,8	81,7	71,6	31,0
	88,2	88,5	-	26,0
	87,1	85,8	67,3	-

b) Testes a 1000°C

Vazão (ml/min)	GR(%) por análise	GR(%) por peso	Consumo de Carbono(%)	Inchamento (%)
0	84,9	86,2	53,7	35,3
	92,2	88,9	64,8	36,2
	90,5	87,7	59,9	33,4
0,07	93,3	94,3	56,5	-
	91,3	91,5	67,0	24,8
0,12	94,6	93,0	66,3	22,6
	95,9	94,9	65,5	-
0,25	96,9	97,8	72,5	20,4
	94,2	95,1	85,0*	22,1

c) Teste a 1050°C

Vazão (ml/min)	GR(%) por análise	GR(%) por peso	Consumo de Carbono
0	73,7	77,8	42,5
	72,6	73,0	44,5
0,12	81,6	83,7	42,4
	84,5	86,9	52,8
0,25	84,3	87,7	50,7
	85,6	86,6	52,4
0,34	88,3	89,3	57,4
	86,4	88,5	54,0

Tabela XXIV: Resultados dos testes de redução com adição de mistura álcool e água

Carvão	GR(%) por análise	GR(%) por peso
A	50,5	49,8
	50,2	50,5
B	46,3*	46,2*
	51,3	52,1
C	-	53,0
D	53,9	54,5
	54,4	55,4
E	-	53,8

Tabela XXV: Resultados dos testes de redução estáticos, com carvões de diversos teores de cinzas da série M(carvões desgaseificados)

Carvão	GR(%) por análise	GR(%) por peso
A	65,0	66,0
	66,7	66,8
C	66,8	66,5
	65,8	66,2
D	68,2	68,2
	64,4	66,0

Tabela XXVI: Resultados dos testes de redução estáticos com carvões de diversos teores de cinzas da série N(carvões desgaseificados)

Carvão	GR(%) por análise	GR(%) por peso
A	80,7	80,0
	81,6	83,2
B	81,5	71,7
	74,7	75,7
C	78,7	89,2*
	79,3	-
D	86,0	84,9
	84,6	81,5

Tabela XXVII: Resultados dos testes estáticos de redução com carvão de diversos teores de cinzas da série O(carvões não desgaseificados).

Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar testes de redução com injeção de água analisando os gases de saída, para se obter melhor esclarecimento dos mecanismos ocorridos.

- Testar a 1050°C, vazões mais altas do que as empregadas neste trabalho, a fim de se verificar um máximo do grau de redução.

- Testar a influência do teor de cinzas sobre a reatividade com outros carvões sulbrasileiros, realizando separação densimétrica das frações em laboratório para evitar a possibilidade de misturas de carvões.

- Realizar medições de porosidade, com equipamento apropriado, dos carvões antes e após a lavagem e a desgaseificação.

- Realizar estudo petrográfico, mais aprofundado, das variações ocorridas após a retirada das cinzas e após a desgaseificação.

B I B L I O G R A F I A

01. LEISTER, Helena & FORMOSO, Milton L. *Fenômenos de sinterização na carga de um forno rotativo de redução direta: formação de aglomerados no forno de redução da AFP.* Trabalho apresentado ao 34º Congresso da Associação Brasileira de Metais. Porto Alegre, julho 1979.
02. GERBASE, Annelise E.; LEISTER, Helena; BRISTOTI, Anildo. *Sinterização de materiais finos no processo SL/RN - estudo em laboratório.* Trabalho apresentado ao 34º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Porto Alegre, 1979.
03. CHATTERJEE, A. & PANDEY, B.D. *Mechanism of ring formation in rotary kilns used for sponge iron manufacture.* *Ironmaking and Steelmaking*, London, (6). 250-62, 1981.
04. AÇOS FINOS PIRATINI. Research group. *Quality and size of raw materials and their influence on the SL/RN - reduction process.* Charqueadas, s.d.
05. WENZEL, Wenert et alii. *Einsenausscheidungen als Einflussgröße bei der Reduktion von Feinerzen im Drehrohrföfen.* *Stahl und Eisen*, Düsseldorf, 97 (15): 741-6, Juli 1977.
06. LEISTER, Helena. *Propriedades do carvão da jazida de Charqueadas, RS, com vistas à redução direta de minérios de ferro em forno rotativo.* Porto Alegre, UFRGS, s.d., tese.

07. LOWRY, H.H., ed. *Chemistry of coal utilization; supplementary volume*. New York, John Wiley, 1963.
08. Koba, Keūchiro & IDA, Shiro. Gasification reactivitres of metallurgical cokes with carbon dioxide, steam and their mixtures. *Fuel*, Guildford, 59:59-63, Jan 1980.
09. TURKDOKAN, E.T.; OLSSON, R.G.; VINTERS, J.V. Pore Characteristics of carbons. *Carbon*. New York, 8: 545-64, 1970.
10. TOMKOW, K. et alii. Formation of porous structures in ativated Browcoal chars using O₂, CO₂ and H₂O as activating agents. *Fuel*, Guildford, 56: 121-4, Apr 1977.
11. GUÉRIN, H. Le problème de la reativité des combustibles solides-Dunot, Paris (1945), citado na tese de Eliane Bastos Caramad (ref. 25).
12. GABALLAH, I.; SZEKELY, J.; YOHAN, J.K. Coupled-reaction system of wüstite reduction-coke gasification in lower stack of blast furnace: Part 2. *Ironmaking and Steel-making*, London, 10(6): 253-8, 1983.
13. SHAE, J. Timothy. Theoretical work on reaction sequences in the gasification of coke by carbon dioxide and by steam in conditions remote from equilibrium. *Fuel*, Guildford, 56: 134-6, Apr 1977.
14. TURKDOGAN, E.T. & VINTERS, J.V. Kinetics of oxidation of graphite and charcoal in carbon dioxide. *Carbon*, New York, 7: 101-17, 1969.

15. LINARES-SOLANO, Angel; MAHAJAN, Om P.; WALKER Jr.; Philip L. Reactivity of heat-treated coals in steam. *Fuel*, Guildford, 58: 327-32, May 1979.
16. McKEE, D.W. Catalysis of the graphite-water vapor reaction by alkaline earth salts. *Carbon*, New York, 17: 419-25, 1979.
17. CHIU, Y.F. Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity. *Ironmaking and Steelmaking*, London, 9(5): 193-9, 1982.
18. HIPPO, Edwin & WALKER Jr., Philip L. Reactivity of heat-treated coals in carbon dioxide at 900°C. *Fuel*, Guildford, 54: 245-8, Oct 1975.
19. OTTO, Klaus; BARTOSIEWICS, Leslie; SHELEF, Mordecai. Catalysis of carbon-steam gasification by ash components from two lignites. *Fuel*, Guildford, 58, 85-91, Feb 1979.
20. SANTOS, M. Dionisia; SOUZA, Guilherme L.M.; SCHMAL, Martin. Efeitos catalíticos na gaseificação do carvão. *Carvão, Informação e Pesquisa*, Porto Alegre, 6(16): 73-83, abr/jun 1983.
21. MAHAJAN, Om P. & WALKER Jr, Philip L. Effect of inorganic matter removal from coals and chars on their surface areas. *Fuel*, Guildford, 58: 333-7, May 1979.
22. HIPPO, Edwin J.; JENKINS, Robert G.; WALKER Jr., Philip L. Enhancement of lignite char reactivity to steam by cation addition. *Fuel*, Guildford, 58: 338-44, May 1979.
23. RAO, Y.K., ADJORLOLO, A.; HABERMAN, J.H. On the mechanism of catalysis of the boudouard reaction by alkali-metal compounds. *Carbon*, New York, 20(3): 207-12, 1982.

24. MARCÍLIO, N.R. Cinética da gaseificação de carvão II. Rio de Janeiro, UFRH, COPPE, 1979. Diss.mestr.
25. CARAMÃO, Elina Bastos. *Determinação da reatividade em relação ao CO₂ de carvões sul-brasileiros: estudo comparativo e dependência de teor de cinza.* Porto Alegre, UFRGS, Escola de Engenharia, PPGEMM, 1979. Diss. maestr.
26. LU, W.K., SAMAN, G., URIBE, M. Alkalies, texture of carbon and the degradation of coke in blast furnaces. I & SM, nov 1981, p.24-31.
27. VERA, Michael J. & BELL, Alexis T. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char. *Fuel, Guildford*, 57: 194-200, Apr 1978.
28. WALKER Jr., P.L.; MAHAJAN, D.P.; KOMATSU, M. Catalysis of lignite char gasification by various exchanged cations-dependence of activity on reactive atmosphere.
29. RAO, Y.K. The kinetics of reduction of hematite by carbon. *Metallurgical Transactions, Warrendale*, 2: 1439-47, May 1971.
30. PERALBA, M.C.R. Reatividade de um carvão redutor, mina Butiã-Recreio (RS): efeito de aditivos e granulometria. Porto Alegre, UFRGS, PPGEMM, 1979.
31. GABALLAH, I. & SZEKELY, J. Coupled-reaction system of wüstite reduction - coke gasification in lowes stack of blast furnace: Part 1. *Ironmaking and Steelmaking, London*, 10(2): 65-74, 1983.
32. ADERIBIGBE, D.A. & SZEKELY, J. Structural changes and reactivity of conventional coke and form coke during reaction with CO-CO₂ gas mixtures at 1000°C. *Ironmaking and Steelmaking, London*, 9(3): 130-5, 1982.

33. MIURA, Shinichi & SILVESTON, P.L. Change of pore properties during carbonization of coking coal. *Carbon*, New York, 18: 93-108, 1980.
35. ADERIBIGBE, D.A. & SZEKELY, J. Studies in coke reactivity: part 1 reaction of conventionally produced coke with CO-CO₂ mixtures over temperature range 850^o - 1000^oC. *Ironmaking and Steelmaking*, London, (1): 11-9, 1981.
36. WSCIEKLICA, Janusz. Possibilidades da aplicação do hidrogênio para a redução de minérios pulverulentos nacionais. Trabalho a ser apresentado ao 11^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte, dez 1955.
37. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS. *Curso especial de princípios básicos de metalurgia*. São Paulo, Grêmio Politécnico da Escola Politécnica, 1958-59, V.3, pt.29.
38. STEPHENSON, R.L. and SMAILER, R.M., ed. *Direct Reduced Iron-Technology and Economics of Production and Use*. Warrendale, 1980.
39. WALKER, R.D. & CARPENTER, D.L. Influence of reducing gas composition on the structure and reducibility of iron oxides. *Journal of the Iron and Steel Institute*, London, 208(1): 67-74, Jan 1970.
40. TURKDOGAN, E.T. & VINTERS, J.V. Gaseous reduction of iron oxides. Part 1, Reduction of hematite in hydrogen. *Metallurgical Transactions*, Warrendale, 2: 3175-88, Nov 1971.
41. TURKDOGAN, E.T.; OLSSON, R.G.; VINTERS, J.V. Gaseous reduction of iron oxides: Part II. Pore characteristics of iron reduced from hematite in hydrogen. *Metallurgical Transactions*, Warrendale, 2: 3189-96, Nov 1971.

42. RIQUIER, Y. & SELVAIS, P. Influence de la porosité des pellets de minerai de fer sur leur comportement en cours de réduction. *Metallurgie, Mons, Bel.*, 14(4): 179-90, 1974.
43. TRUSHENSKI, S.P.; LI, Kun; PHILBROOK, W.O. Non-topochemical reduction of iron oxides. *Metallurgical Transactions*, Warrendale, 5: 1149-58, May 1974.
44. MCKEWAN, W.M. Kinetics of reduction of iron ores. In: CONFERENCE ON THE PHYSICAL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF STEELMAKING TO COMMEMORATE THE CAREER OF JOHN CHIPMAN, Dedham, Mass., 4-7 June, 1962. *Proceedings*. Cambridge, The M.I.T. Prep, 1965. p.141-55.
45. ROSS, H.U. *The kinetics of iron ore reduction*. New York, Metallurgical Society of AIME, 1972. 14p. (TMS Paper No. Iron 72-18).
46. WRIGHT, J.K., BOWLING, J. McG., MORRISON, A.L. Reduction of hematite pellets with carbonized coal in a static bed. *Transaction ISIJ*, 21: 149-55, 1981.
47. GHOSH, P.C. & TIWARI, S.N. Reduction of pellets of iron ore plus lignite coke. *Journal of the Iron and Steel Institute*, London, 208(3): 255-7, Mar 1970.
48. FRUEHAN, R.J. The rate of reduction of iron oxides by carbon. *Metallurgical Transactions B*, Warrendale, 8B: 279-86, June 1977.
49. SEATON, Carlos E.; FOSTER, James S.; VELASCO, Julio. Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Transactions ISIJ*, 23: 491-6, 1983.

50. VILELA, Antonio. *A redução de pelotas de minério de ferro pela utilização de carvões não desgaseificados, com diferentes relações C_{fix}/Fe_{tot}* . Porto Alegre, UFRGS, PPGEMM, 1981. Diss. maestr.
51. AZEVEDO, Flávio. *Influência da temperatura na redução de pelotas hematíticas com redutor sólido-carvão, na faixa de 750°C e 1050°C*. Porto Alegre, UFRGS, PPGEMM, 1981. Diss. maestr.
52. EDSTRÖM, J.O. The mechanism of reduction of iron oxides. *Journal of the Iron and Steel Institute*, London, 175: 289-303, Nov 1953.
53. GABALLAH, I; JEANNOT, F.; GLEITZER, Ch. Influence de la reaction de Boudonard sur la réduction de l'hématite et d'un agglomeré lorrain, et sur la morphologie des solides pendant la réduction. *Mémoires Scientifiques Revue Metallurgie*, Paris, 64(7/8): 513-21, 1972.
54. GABALLAH, I. et alii. Etude cinétique de la réduction de la wüstite par l'hydrogène et les mélanges CO + H₂: Mise en évidence de trichites. *Mémoires Scientifiques Revue Metallurgie*, Paris, 64(7/8): 523-30, 1972.
55. TOWHIDI, N. & SZEKELY, J. Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H₂ mixtures over temperature range 600^o-1234^oC. *Ironmaking and Steelmaking*, London, (6): 237-49, 1981.
56. SZEKELY, J. & EL-TAWIL, Y. The reduction of hematite pellets with carbon monoxide-hydrogen mixtures. *Metallurgical Transactions B*, Warrendale, 7B: 490-2, Sept 1976.
57. TURKDOGAN, E.T. & VINTERS, J.V. Reducibility of iron ore pellets and effect of additions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Ottawa, 12(1): 9-21, 1973.
58. TURKDOGAN, E.T. & VINTERS, J.V. Gaseous reduction of iron oxides: Part III. Reduction-oxidation of porous and dense iron oxides and iron. *Metallurgical Transaction*, Warrendale, 3: 1561-73, June 1972.

59. SAKURAI, S.; TAKAHASHI, H.; SUEMORI, A. Injection of coal as auxiliary blast-furnace fuel. *Ironmaking and Steelmaking*, London, 10(3): 137-42, 1983.
61. SURTEES, N.; STONE, H.E.N; DANIELL, B.L. Effect of reduction rate on the swelling and cracking of some commercial hematite pellets. *Journal of the Iron and Steel Institute*, London, 208(7): 669-74, July 1970.
62. SEATON, Carlos E.; FOSTER, James S.; VELASCO, Julio. Structural changes occurring during reduction of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 23: 497-503, 1983.
63. WALKER, R.D.; FORD, N.S.; CARPENTER, D.L. Structural changes in iron oxides during reduction by carbon monoxide. Section 3. Proceedings ICSTIS, Suppl. *Trans.ISIJ*, 11, 473-7, 1971.
64. WRIGHT, J.K. Volume changes of high-grade iron ore pellets reduced in a fixed bed under isothermal and non-isothermal conditions. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 17, 726-31, 1977.
65. BRILL-EDWARDS, H.; DANIELL, B.L.; SAMUEL, R.L. Structural changes accompanying the reduction of polycrystalline haematite. *Journal of the Iron and Steel Institute*, London, 203(4): 361-8, Apr 1965.
66. TURKDOGAN, E.T. & VINTERS, J.V. Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide: I, Carbon deposition in H₂-CO mixtures. *Metallurgical Transactions*, Warrendale, 5: 11-9, Jan 1974.

67. NICOLLE, R. & RIST, A. The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite. *Metallurgical Transactions B*, Warrendale, 10B: 429-38, Sept 1979.
68. MORRISON, A.L.; WRIGHT, J.K; BOWLING, K. McG. Microstructure of metallized iron ore pellets reduced by coal char in a rotary kiln simulator. *Ironmaking and Steelmaking*, London, (1): 39-43, 1978.
69. RUPP, Hartwig & GUDENAU, Heinrich-Wilhelm. Experiências "in situ" realizadas num MEV visando esclarecer as mudanças de estrutura no alto forno e na redução direta. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 36, Recife, 5-10 Jul 1981. São Paulo, ABM, 1981, V.3, p.-165-81.
70. RUPP, Hartwig & GUDENAU, Heinrich-Wilhelm. Emprego do microscópio eletrônico de varredura para a observação de reações metalúrgicas "in situ" a altas temperaturas e sob atmosferas gasosas. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 36, Recife, 5-10 Jul 1981. São Paulo, ABM, 1981. V.2, p.365-80.
71. FUWA, Tasuku & BAN-YA, Shiro. Swelling of iron ore pellets during reduction. *Transactions ISIJ*, 9: 137-47, 1969.
72. ELKASABGY, Taymour. On the morphology of iron and characteristics of wüstite before metallization. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 4, Balneário de Camboriú, 15-17 Dez 1980. *Anais. /s.n.t./* V.2, p.749-62.
73. NOGUEIRA, Ralfe Wilson de Matos. Degradação de pelotas, sinteres e minérios de ferro durante a redução. *Metalurgia*, São Paulo, ABM, 26(157): 965-71, dez 1970.

74. ARIAS, Hermes Duarte & MANNHEIMER, Walter A. Uso do microscópio eletrônico de varredura na observação de pelotas de minério de ferro. *Metalurgia*, São Paulo, ABM, 28(171): 102-9, fev 1972.
75. TURKDOGAN. E.T. *Reduction of iron oxides - a new look at the rate phenomena*. New York, Metallurgical Society of AIME, 1972. 22p. (TMS Paper No. Iron 72-17).
76. NARITA, Kiichi; KANEKO, Dentaro; KIMURA, Yoshio. Study on clustering and its prevention in the shapt furnace for direct reduction process. *Transaction ISIJ*, 20: 228-35, 1980.
77. WATANABE, S. & YOSHINAGA, M. The abnormal behavior of some ore constituents and Eheir effect on blast furnace operation. *Transactions*, Society of Mining Engineers, p.1-15, Mar 1968.
78. FREIRE, J.P.; MOURÃO, J.M.; PICCOLO, A.L.; STEGMILLER, L. Efeito da temperatura de queima das pelotas na sua resistência à degradação à baixa temperatura. In: SEMINÁRIO DE RACIONALIZAÇÃO E SUBSTITUIÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PARA REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO. Rio de Janeiro, 1981, p.263-81
79. CAMPOS, Vicente Falconi. *Fundamentos da redução direta de minérios de ferro*. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, 1978.
80. RANGEL, R.H. O balanço energético e a quantificação da transferência de massa entre fases como meio de determinação das condições de operação ideais de uma unidade de redução direta tipo SL/RN. ILAFA, 1977. p.11-20.

81. MUCIDA, Lúcio A.; VILLEGAS, E.; TORRES, B. Estudo físico-químico da redução da cuba de alto forno visando à simulação. UFMG, Belo Horizonte, p.1-15.
82. PEREIRA, H.N.C. Os segredos do etanol na carbonatação a gás. Tratamento térmico, (12), São Paulo, 1985. p. 35-39.
83. AZAMBUJA, Denise Schermann. *Estudo da associação de elementos traços com a fração orgânica e inorgânica do carvão Leão*. Porto Alegre, UFRGS, PPGEMM, 1978. Diss.mestr.