

Ministério de Educação e Cultura
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Departamento de Metalurgia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM

A REDUÇÃO DE PELotas DE MINÉRIO DE FERRO PELA UTILIZAÇÃO
DE CARVÕES NÃO DESGASEIFICADOS E DESGASEIFICADOS
COM DIFERENTES RELAÇÕES C_{fix}/Fe_{tot}

Antônio C.F. Vilela

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

Porto Alegre

1980

A REDUÇÃO DE PELotas DE MINÉRIO DE FERRO PELA UTILIZAÇÃO
DE CARVÕES NÃO DESGASEIFICADOS E DESGASEIFICADOS
COM DIFERENTES RELAÇÕES C_{fix}/Fe_{tot}

DISSERTAÇÃO

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

MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

por

ANTÔNIO C.F. VILELA

Engenheiro Metalúrgico

III

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais.

Orientadores:

Professores:

Anildo Bristoti

Helena Leister

Banca Examinadora:

Professores:

Anildo Bristoti (PPGEMM/UFRGS)

Helena Leister (UFRGS/AFP)

Arno Müller (PPGEMM/UFRGS)

Hartwig Rupp (RWTH/Aachen)

Curso de Pós-Graduação

Anildo Bristoti

Professor Coordenador do PPGEMM

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Anildo Britoti e a Prof.^a Helena Leister pela orientação recebida.

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

Ao Dr. F. Rose, Eng^o H. Westemberger e Eng^o G. Muniz pelo auxílio prestado na microscopia das superfícies polidas.

A Aços Finos Piratini S.A. pela colaboração e em especial ao Laboratório de análises químicas, na pessoa do Químico R. Vilanova.

À COPELMI, na pessoa do Eng^o R.C. Moreira pela colaboração prestada no envio de amostras.

À CAPES e FINEP pelo auxílio financeiro dado a este trabalho.

Aos colegas, Eng^{os} F.R. de Azevedo e R.F. Gonzalez, deixo expresso de forma especial o meu agradecimento pela participação efetiva que possibilitou a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| Resumo | VII |
| Synopsis | VIII |
| | |
| I. INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| II. PARTE TEÓRICA | |
| 1. Redutores sólidos utilizados na redução direta .. | 3 |
| 1.1. Sequência de carbonificação (incarbonização) do carvão | 3 |
| 1.2. O comportamento dos voláteis do carvão durante a desgaseificação | 4 |
| 1.3. A reatividade do carvão - Reação de Boudouard .. | 7 |
| 2. A redução do minério de ferro (pelotas) com redutor sólido | 12 |
| 2.1. A redução dos óxidos de ferro pelo carbono . | 13 |
| 2.2. Possibilidades da redução de minério de ferro (pelotas) pelos voláteis do carvão | 15 |
| 2.3. Aspectos cinéticos da redução dos óxidos de ferro | 16 |
| | |
| III. PARTE EXPERIMENTAL | |
| 1. Aparelhagem - Descrição | 20 |
| 1.1. Forno vertical, elétrico, até 1000°C | 20 |
| 1.2. Reator | 21 |
| 1.3. Sistema de resfriamento da carga | 21 |
| 1.4. Frascos lavadores | 21 |
| 1.5. Balança analítica | 22 |
| 1.6. Aparelho de Orsat | 22 |
| 2. Metodologia experimental | 22 |
| 2.1. Ensaios de redução | 22 |
| 2.2. Ensaios de desgaseificação | 24 |
| | |
| IV. RESULTADOS OBTIDOS | |
| 1. Graus de redução e de metalização | 26 |
| 1.1. Carvão Butiá-Recreio como redutor = Normal e desgaseificado | 27 |

VI

| | |
|---|----|
| 1.2. Carvão Charqueadas como redutor - Normal e desgaseificado | 28 |
| V. ANÁLISE DOS RESULTADOS | |
| 1. Graus de redução (% Red) - Influência da natureza do carvão, da presença de voláteis e da relação C_{fix}/Fe_{tot} | 29 |
| 1.1. Influência da natureza do carvão | 29 |
| 1.1.1. Carvão de Butiá-Recreio e carvão de Charqueadas - ambos não desgaseificados | 29 |
| 1.1.2. Carvão de Butiá-Recreio e carvão de Charqueadas - ambos desgaseificados .. | 32 |
| 1.2. Influência da presença de voláteis | 34 |
| 1.2.1. Carvão de Butiá-Recreio | 34 |
| 1.2.2. Carvão de Charqueadas | 36 |
| 1.3. Influência da relação C_{fix}/Fe_{tot} | 38 |
| 1.3.1. Carvão Butiá-Recreio | 38 |
| 1.3.2. Carvão de Charqueadas | 39 |
| 2. Graus de metalização (% Met) | 40 |
| 2.1. Influência da natureza do carvão, da presença de voláteis e da relação C_{fix}/Fe_{tot} | 40 |
| 2.2. Parte inicial das curvas obtidas com os car- vões de Butiá-Recreio e de Charqueadas desga- seificados | 41 |
| 3. A redução das pelotas, na mistura carvão pelota , como uma reação de primeira ordem | 43 |
| VI. CONCLUSÕES | |
| SUGESTÕES | 50 |
| ANEXO | 51 |
| TABELAS | 60 |
| FIGURAS | 75 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 98 |

RESUMO

Através de ensaios isotérmicos de redução (950°C) e com velocidade de aquecimento constante, estuda-se o comportamento do sistema carvão-pelota de minério de ferro (CVRD, tipo RD) sob o ponto de vista dos graus de redução e respectivamente graus de metalização obtidos.

Os ensaios de redução foram realizados em reatores estáticos, aquecidos eletricamente num forno vertical.

Foram utilizados, como redutores sólidos, os carvões de Charqueadas (RS) e de Butiá-Recreio (RS), tanto no estado não desgaseificado, como no estado desgaseificado e com diferentes relações $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$.

Foram traçadas curvas dos graus de redução e metalização obtidos contra o tempo, sendo as mesmas analisadas quanto: a influência da natureza do carvão, da presença de matéria volátil e da relação $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$.

Também foram determinadas constantes de velocidade da reação global de redução no sistema estudado.

VIII

SYNOPSIS

Isothermal experiments of reduction in a heated bed of iron ore pellets (CVRD type RD) and coal have been carried out. The holding temperature used was 950°C and the heating rate was kept constant. The behaviour of the coal-pellet system was studied by comparing the degrees of reduction and metalization obtained.

The experiments were carried out using static reactors heated by an electrical vertical furnace. As solid reducers were used the Butiã-Recreio coal (RS) and the Charqueadas coal (RS), as well as theirs respectively chars at different C_{fix}/Fe_{tot} ratios.

Reduction and metallization curves vs. time were obtained and the influence of the coal nature, the presence of volatile matters and C_{fix}/Fe_{tot} ratio were investigated. Rate constants of the overall reduction reaction were also determined in the system studied.

I. INTRODUÇÃO

A escassez de jazidas conhecidas de carvão mineral coqueificável e a insuficiência de gás natural, somados com os problemas advindos com a crise do petróleo, tornam cada vez maior a necessidade do Brasil contar com a participação de recursos próprios para o desenvolvimento de seu setor siderúrgico. Surge, assim, indubitavelmente, o interesse crescente da aplicação dos carvões não coqueificáveis, em abundância no sul do país, nos processos de redução direta com redutor sólido.

Atualmente esses carvões, mais especificamente o carvão de Charqueadas (RS) e o carvão de Butiã-Recreio (RS), vêm sendo empregados como redutores de minério de ferro (pelotas) pela Aços Finos Piratini, que opera, em sua planta, com o processo de redução direta SL/RN.

No presente trabalho, pretende-se estudar, no que tange a redução, justamente os carvões acima citados, quando utilizados em determinadas condições, como redutores de pelotas de minério de ferro em ensaios de laboratório.

Dentre as propriedades do material redutor sólido usado nos processos de redução direta, a reatividade desempenha um papel importante. Ela está diretamente relacionada com a produtividade do processo. Diversos trabalhos têm sido feitos com diferentes tipos de carvões, como redutores de minério de ferro, evidenciando a influência de usar-se um carvão mais ou menos reativo durante a redução. Serbent e Krainer¹, por sua vez, determinaram, através de ensaios realizados num forno rotativo, ser a velocidade de redução das pelotas influenciada, essencialmente pela reatividade do material redutor.

Além da reatividade, outro fator que vem sendo estudado é a influência da matéria volátil do carvão nos processos de redução. Rose² constatou serem os voláteis responsáveis, em grande parte, pela decrepitação do minério de ferro durante a etapa de aquecimento da carga em fornos rotativos. Sugerindo, inclusive, que os carvões sejam desgaseificados total ou parcialmente, como uma das alternativas para a redução da quanti-

dade de finos provenientes da degradação do minério.

Já outros pesquisadores têm analisado a influência do uso de diferentes relações C_{fix}/Fe_{tot} sobre os graus de redução ou metalização do minério durante a redução. Chatterjee e Chakravarty³, por exemplo, em seus experimentos em reatores estáticos, estudaram diversas relações em peso de minério-carvão, encontrando graus de metalização de 41.6%, para uma relação 2:1, até 91.0% para a relação 1:2, após duas horas de permanência da mistura minério-carvão na temperatura de 1000°C.

Com estes fatos em mente, foram fixados para o desenvolvimento do presente estudo, os seguintes objetivos:

a) estudar o comportamento do sistema carvão-minério (pelotas), observando-se as influências decorrentes no que diz respeito à redução, quando são utilizados o carvão de Butiá-Recreio e o carvão de Charqueadas, tanto no estado não desgasificado como no estado desgasificado.

b) verificar a influência de pequenas variações da relação C_{fix}/Fe_{tot} na redução, usando-se os dois carvões anteriormente citados.

c) analisar as propriedades dos voláteis, no que se refere a sua capacidade redutora e influência no sistema, nas condições de ensaio.

II. PARTE TEÓRICA

1. REDUTORES SÓLIDOS UTILIZADOS NA REDUÇÃO DIRETA

Normalmente são utilizados nos processos de redução direta aqueles carvões que não possuem propriedades coqueificantes e, portanto, sem aplicação na siderurgia clássica, comandada pelo alto forno.

Diversos trabalhos^{1,2,4} que têm sido executados, utilizando misturas de carvão e minério de ferro, mostram que existe uma influência acentuada dos tipos de carvões sobre a redução. Chatterjee e Chakravarty³ ilustram esse efeito, em experimentos realizados a nível de laboratório, com cinco diferentes tipos de carvões não coqueificáveis. Os ensaios foram feitos em reatores estáticos aquecidos eletricamente e, mantidas as mesmas condições experimentais, os graus de metalização encontrados variaram desde 93,7% até 61,0%.

Torna-se, assim, interessante, que antes de estudar-se a redução do minério de ferro pelos redutores carboníferos, se faça um estudo da matéria prima carvão.

1.1. Seqüência de carbonificação (incarbonização) do carvão

As diferenças existentes entre os mais diversos tipos de carvões, em termos de propriedades físicas, químicas e petrográficas, devem-se ao fato de estes serem originados a partir das mais diferentes substâncias vegetais iniciais, assim como de condições de carbonificação distintas, tais como: tempo, temperatura, pressão, acesso de ar, reações químicas e bioquímicas, condições geológicas, etc...

O processo de carbonificação de um carvão pode ser dividido em quatro fases⁵:

- Formação de turfa;
- Formação de lignito;
- Formação de carvão mineral;

- Transformação de antracito em grafite.

A tabela 1 nos dá uma idéia da alteração da análise elementar e do teor de matérias voláteis dos carvões em diferentes estágios de carbonificação. Pode-se observar que quanto maior é o grau de carbonificação de um carvão, ele se torna mais rico em carbono perdendo, no entanto, em H, O, N e matérias voláteis.

A primeira fase de carbonificação, a transformação de turfa em lignito, está condicionada, principalmente, por processos bioquímicos².

Nas fases subseqüentes, prosseguem as reações já iniciadas na primeira etapa de carbonificação e devido ao abaixamento e soterramento das camadas de carvão a maiores profundidades, com o aumento de pressão e da temperatura (gradiente geotérmico), tem-se um aumento do teor de C e uma redução dos teores de O, H e das matérias voláteis pela emissão de gases pobres ou isentos de carbono⁵.

Os carvões coqueificáveis são, principalmente, os carvões betuminosos com 19-28% de matérias voláteis em base seca e sem cinzas e alguns outros, situados imediatamente acima e abaixo destes, na escala das matérias voláteis.

Os carvões minerados no Rio Grande do Sul, e que foram classificados quanto aos seus graus de carbonificação, incluem-se todos no grupo dos sub-betuminosos e sem propriedades coqueificantes^(*).

1.2. O comportamento dos voláteis do carvão durante a desgasificação

Os objetivos deste trabalho estão relacionados com o fato de que os carvões utilizados sejam empregados como reduto

(*) A afirmação não se refere aos carvões da Bacia do Gravataí e Morungava, que estão atualmente sendo estudados.

res, tendo sofrido ou não um tratamento térmico preliminar de desgaseificação. Desse modo, tornou-se de interesse saber como se comportam os voláteis do carvão, durante a desgaseificação, e que influência eles podem exercer sobre os processos de redução dos óxidos de ferro.

A princípio pode-se dizer que os mecanismos de desgaseificação, além de serem complexos, não são ainda totalmente conhecidos. Nem o é a influência dos voláteis sobre a redução dos óxidos de ferro^{2,6}.

Segundo Hanbaba⁷, a desgaseificação compõe-se de duas fases, que se distinguem pela sua natureza e pelos intervalos de temperatura em que se processam. A emissão de matérias voláteis, até cerca de 350°C, pode ser chamada de desgaseificação "dessorssiva" e a emissão a partir de 350°C de desgaseificação pirolítica.

Quando um carvão é aquecido, libera inicialmente a água superficial em temperaturas até em torno de 100°C. A água ligada aos capilares do carvão é evaporada em temperaturas até cerca de 200°C. Após a evaporação da água, tem-se, durante a desgaseificação "dessorssiva", uma dessorção de gases formados durante as reações de carbonificação e retidas adsorssivamente nos poros e canais do carvão. Estes gases consistem, principalmente, em hidrocarbonetos saturados, tais como: CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀, além disso, em carvões menos carbonificados, em CO₂ e CO².

Sob o ponto de vista de redução, os gases gerados nessa primeira fase não possuem interesse nenhum, pois não causam eliminação significativa de oxigênio já que o nível de temperatura é muito baixo.

Na segunda fase, tem-se o que se chama de desgaseificação propriamente dita: nela processam-se as reações de pirólise ou decomposição térmica da substância carbonosa. Este é um processo irreversível e que leva a uma alteração química dos carvões desgaseificados. A desgaseificação dos carvões inicia, geralmente, em torno de 300-350°C com a liberação de CO e CO₂, seguindo com os hidrocarbonetos superiores, que vão diminuindo

o seu número de átomos de carbono com o aumento de temperatura. A partir de cerca de 400°C ganha em importância a formação do metano, enquanto que a formação de CO_2 já está praticamente concluída. A liberação de H_2 torna-se importante em temperaturas acima de 500°C , quando a formação de hidrocarbonetos com mais de 2 átomos de C está praticamente concluída². Os mecanismos de formação variam de um gás para outro e têm sido objeto de intensa investigação.

Jüntgen e van Heek⁷, por exemplo, atribuem a formação dos gases à ativação térmica da substância carbonosa, onde as moléculas ativadas têm a energia de oscilação concentrada a uma determinada ligação e, através de mecanismos de radical, os produtos da desgaseificação se formam.

Já, Krüger e Brückner⁷ explicam esta formação através de dissociações de átomos e moléculas, respectivamente grupos de moléculas, com simultânea transposição das ligações na molécula residual da substância carbonosa.

Os diferentes possíveis mecanismos de dissociação, assim como a grande diversidade de reações que se efetuam durante a pirólise, podem ser compreendidos face a enorme complexidade da substância do carvão que, além de ser macro e microscopicamente heterogênea, compõe-se de macerais e microlitótipos com propriedades físicas, químicas e mecânicas distintas. E, como se isso não bastasse, a complexidade dos fenômenos é ainda aumentada pela formação dos produtos condensáveis que constituem o alcatrão e que, por sua vez, podem sofrer decomposição térmica com formação de gases complicando, ainda mais, o quadro de reações que se processam durante a desgaseificação.

A quantidade e a composição dos gases formados no decorrer da desgaseificação dependem, ainda, de diversos fatores como: velocidade de aquecimento, grau de carbonificação do carvão, do tratamento preliminar do carvão, tempo de contato entre os produtos, granulometria, etc... Segundo Rose², em crescentes velocidades de aquecimento, os processos de desgaseificação se deslocam em direção a temperaturas mais elevadas.

A dependência dos gases formados, durante a pirólise, do grau de carbonificação do carvão, é evidenciada, aqui, através de curvas de desgaseificação, obtidas por Rose², com carvões europeus de crescentes graus de carbonificação.

As referidas curvas, bem como as percentagens de matéria volátil em base seca e sem cinzas (b.s.s.c.), dos carvões utilizados, podem ser observadas nas figuras 1, 2 e 3, e na tabela 2.

Pela comparação entre as curvas, pode-se verificar que a complexidade dos gases formados durante a desgaseificação torna-se menor a medida em que aumenta o grau de carbonificação. Fato que reforça o conceito de que, quanto mais carbonificado é um carvão, mais homogênea é a sua substância carbonosa.

Ainda pela análise das curvas, pode-se constatar, em termos de agentes redutores (CO , H_2) formados, que com o aumento do grau de carbonificação do carvão aumenta a quantidade de H_2 formada mas, por outro lado, são os carvões menos carbonificados que apresentam maiores quantidades de CO . A formação de H_2 inicia-se por volta dos $450-500^\circ\text{C}$ e, acima de 800°C , está sempre sob a parte descendente da curva de desgaseificação.

Logo, é durante a desgaseificação pirolítica que se criam condições redutoras, pelo menos em termos qualitativos, condições estas que estão ligadas diretamente ao tipo de carvão a ser desgaseificado.

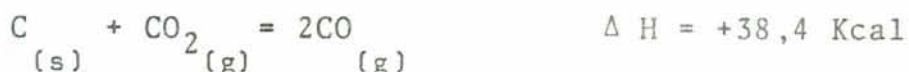
1.3. A reatividade do carvão - Reação de Boudouard

A reatividade de um carvão pode ser definida como sendo a velocidade de reação do carbono fixo (C_{fix}) do mesmo, quando em presença de um agente gaseificante sob determinadas condições de temperatura, pressão, etc...^{8,9}. Isto é, quanto mais reativo for um carvão, maior será o volume de gás gerado na unidade de tempo, mantidas as mesmas condições experimentais.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos sobre a reatividade dos diversos tipos de carvões, na presença de diferentes agentes gaseificantes (CO_2 , O_2 , ar, vapor d'água), tanto no que se refere aos seus aspectos teóricos, como práticos^{10,13,14}.

Em relação a redução direta de minério de ferro com redutor sólido, é de particular interesse a reatividade do carvão frente ao CO_2 que se forma durante a redução, fato que está diretamente relacionado com a produtividade do equipamento. Trabalhos feitos nesse sentido^{11,12} têm utilizado métodos específicos de determinação da reatividade de carvões, onde o CO_2 é usado, no sistema, com uma vazão constante e a reatividade calculada, em função dos gases formados pela reação do carbono fixo do carvão com o agente gaseificante. Todavia, neste trabalho, a reatividade do carvão refere-se à reatividade efetiva do mesmo na mistura carvão-pelota, sendo esta reatividade determinada em função dos graus de redução (% Red) das pelotas.

A gaseificação do carvão, pelo CO_2 , se dá pela chamada reação de Boudouard.



A reação de Boudouard é uma reação heterogênea e numerosos são os problemas encontrados na tentativa de explicar seu mecanismo. Fenômenos de difusão, transferência de calor, condições de fluxo dos gases, por exemplo, complicam a cinética de reação, dificultando, assim, o seu perfeito entendimento¹³.

De uma maneira geral, em reações heterogêneas entre um sólido e um gás, as seguintes etapas podem ser verificadas^{9,14}:

- a) transporte do reagente da fase gasosa até a interface sólido-gás;
- b) transporte do reagente através dos poros do sólido;

c) adsorção do reagente sobre a superfície ativa do sólido;

d) reação química entre o reagente adsorvido e o sólido, formando produtos adsorvidos;

e) dessorção dos produtos adsorvidos;

f) transporte dos produtos até a interface sólido-gás;

g) transporte dos produtos da interface sólido-gás para a fase gasosa.

A cinética da reação de Boudouard pode ser controlada por uma ou mais das etapas prescritas acima. No caso de ser a etapa química (etapas c, d, e) a determinante da velocidade do processo global^{16,17}, a oxidação do carbono se dá em toda a extensão do grão de carvão, já que a concentração de CO_2 é a mesma, tanto no interior dos poros, como na superfície externa dos grãos e na fase gasosa. Todavia, quando for a difusão através dos poros (etapas b, f) a etapa determinante, a oxidação do carbono se dá de fora para dentro do grão de carvão, pois sendo a reação química muito rápida, tem-se um empobrecimento de CO_2 , formando-se um gradiente de concentração, do gás reagente, decrescente para o interior do grão. Quando o carbono do grão é consumido, de fora para dentro, forma-se uma camada externa rica em estêreis, que vai ficando cada vez mais espessa, podendo, assim, dificultar a difusão e retardar a reação química.

Wicke e Hedden^{15,16}, em seus estudos com grafite e coques metalúrgicos, mostraram que para temperaturas inferiores a 1100°C é a reação química na interface a etapa determinante da cinética do processo global; já para temperaturas mais elevadas, $1100-1300^\circ\text{C}$, a difusão através dos poros passa a comandar o processo e, acima de 1300°C , seria a difusão através da camada limite que passaria a desempenhar este papel.

Chama-se atenção, aqui, para o fato de que quando são utilizados carvões menos carbonificados, ou mesmo os seus respectivos "chars" (material granular, não aglomerado, prove-

niente da pirólise de carvões não coqueificáveis), os limites de temperatura encontrados por Wicke e Hedden^{15,16}, para o grafite e coques metalúrgicos, não sejam os mesmos, já que as energias de ativação são menores para carvões de menor grau de carbonificação. Assim sendo, segundo Leister⁶, é razoável supor-se que até 900-950°C seja, a princípio, a reação química na interface a etapa determinante da velocidade da reação de Boudouard, em carvões menos carbonificados.

Para que se pudesse fazer um estudo mais profundo sobre a cinética da reação $C + CO_2 = 2CO$, e determinar-se quais as etapas que comandam a reação global, seriam necessárias condições experimentais bem definidas e controladas, fazendo-se, portanto, um estudo específico sobre o quadro cinético. Um estudo deste tipo foge ao alcance e ao objetivo do presente trabalho, porquanto este analisa o sistema carvão-pelota em seu conjunto, isto é, a redução do minério pelo carvão como reação global. Desta maneira, o quadro cinético se complica devido, também, às reações de redução dos óxidos de ferro durante a redução das pelotas.

Em relação ao grau de carbonificação do carvão (Rank), citado anteriormente, sabe-se que quanto mais carbonificado for um carvão, menor será a sua reatividade. Isto é, os lignitos, por exemplo, são muito mais reativos que os antracitos. Este fato está diretamente relacionado com a estrutura da substância carbonosa: quanto mais carbonificada ela for, maior será a sua ordenação atômica, homogeneidade, estabilidade e, conseqüentemente, menor tenderá a ser sua reatividade.

Da mesma maneira, a energia de ativação da reação de Boudouard para carvões menos carbonificados deve ser bem menor do que aquela dos carvões de maior grau de carbonificação ou do grafite. Dahme e Junker¹⁸, por exemplo, encontraram, sob as mesmas condições experimentais, valores para a energia de ativação de grafite para eletrodos na ordem de 70 Kcal/mol, já para coques metalúrgicos os valores situaram-se na faixa de 47 a 55 Kcal/mol.

A desgaseificação de carvões ao abrigo do ar é outro fator que altera a reatividade dos mesmos. Quanto maior for a temperatura do tratamento térmico de desgaseificação e maior o tempo de permanência nessa temperatura, menor tenderá a ser a reatividade do "char" ou coque obtido. Davis e Fielder¹⁹ ilustram esse efeito da desgaseificação, a partir de cinco diferentes carvões americanos coqueificados em diversas temperaturas. Durante a pirólise, paralelamente com a eliminação dos voláteis de carvão, a estrutura de substância carbonosa se altera, tendendo a uma maior ordenação atômica, cujo limite teórico seria o grafite, obtendo-se um "char" ou coque (dependendo do tipo de carvão) menos reativo.

Com relação aos teores de matérias voláteis, viu-se que os voláteis de um carvão diminuem à medida que aumenta o grau de carbonificação do mesmo. Portanto, a reatividade de um carvão diminui com a diminuição do teor de voláteis. Todavia, não existe uma relação bem definida da influência do teor de matéria volátil sobre a reatividade do coque ou "char". As razões, segundo Reynolds e Davis²⁰, estão relacionadas ao fato de que, tanto a reatividade como os voláteis, dependem da temperatura de preparação do coque ou "char", dificultando, assim, que se obtenha um paralelismo entre estas duas características. Por outra parte, afirmam que as matérias voláteis podem influir sobre a reatividade porque a desvolatilização modifica a superfície de contato entre o CO_2 e o carbono do carvão.

A superfície de contato entre o agente gaseificante e o carbono do carvão é, por sua vez, influenciada pela porosidade do mesmo. Portanto, a porosidade também exerce influência sobre a reatividade. Os carvões possuem uma estrutura microcristalina com uma porosidade mais ou menos acentuada e que durante a carbonificação e a gaseificação se altera. Um aumento na porosidade proporciona um aumento na superfície de contato do carvão com o gás reagente, porém, conforme frisa Guérin²¹, só essa condição não basta para que se tenha um aumento da reatividade, porque é necessário que haja sítios ativos (carbono não grafitizado) para que a reação se efetue. Contudo, de uma maneira geral, a reatividade dos carvões tende a crescer com o

aumento da porosidade.

A influência das cinzas do carvão sobre sua reatividade é outro fator que tem sido estudado^{12,21,22}. Dependendo da quantidade, da composição e da maneira de como se encontra distribuída na substância carbônica, a matéria mineral pode agir de três maneiras²¹: como matéria inerte, como catalizadora da grafitização e como catalizadora da reação de Boudouard. Se poderia ainda acrescentar uma quarta maneira. Seriam os casos em que a oxidação do carbono, do carvão, se dá de fora para dentro, formando-se, externamente, uma camada rica em cinzas. O aumento dessa camada poderá, se ela for pouco porosa, dificultar a difusão do agente gaseificante, retardando, assim, a reação de gaseificação. Nestes casos, e naqueles em que as cinzas exercem ação catalizadora sobre a grafitização, o carvão tem a sua reatividade diminuída. Quando a matéria mineral atua como catalizadora da reação de Boudouard, o carvão terá, evidentemente, a sua reatividade aumentada em relação ao CO_2 .

Como se pode observar, a reatividade de um carvão é influenciada por um somatório muito grande de variáveis que atuam simultaneamente, caracterizando, portanto, a complexidade dos fenômenos que podem ocorrer durante as reações de gaseificação do carvão.

2. A REDUÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO (PELOTAS) COM REDUTOR SÓLIDO

A redução dos óxidos de ferro, em presença de agentes redutores sólidos, é estudada a partir das condições de equilíbrio do sistema $\text{Fe} - \text{O} - \text{C}$. Este sistema é representado pelo diagrama oxidação-redução, também conhecido por diagrama de Baur-Glössner (figura 4). No diagrama se tem representado o equilíbrio entre os óxidos de ferro, o equilíbrio de Boudouard e as misturas CO/CO_2 correspondentes.

Para que se tenha uma redução dos óxidos de ferro, até ferro metálico (Fe^0), no sistema minério de ferro-carvão, determinadas condições termodinâmicas devem ser obedecidas. Essa redução só é possível em temperaturas superiores a, aproxi-

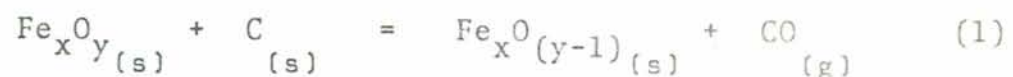
madamente, 710°C para $p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$. Por exemplo, a 800°C a reação de Boudouard encontra seu estado de equilíbrio no ponto "b" e a reação $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ no ponto "a" (vide diagrama fig. 4). Como se pode observar, o ponto "b" está à esquerda do ponto "a", portanto, à medida que a reação de Boudouard tende para o equilíbrio, tem-se a redução de $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ e, conseqüentemente, a mistura CO/CO_2 vai se estabelecer entre os pontos "b" e "a" até que FeO ou C desapareçam. Se existir um excesso de C , FeO desaparece formando Fe^0 , e o equilíbrio é estabelecido no ponto "b" pela reação de Boudouard. Por outro lado, se existir um excesso de FeO , todo o carbono é consumido e o equilíbrio é estabelecido no ponto "a" da curva para a reação de redução do FeO ²³.

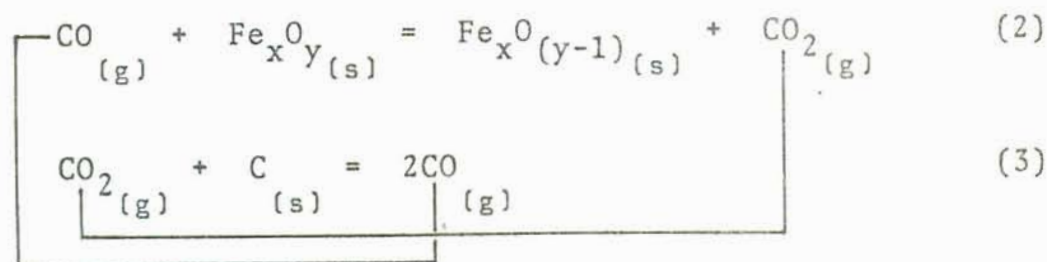
Pelo que foi exposto, verifica-se que a ação conjunta das reações que se efetuam durante a redução do minério de ferro é dada, por um lado, pela posição de equilíbrio entre o carbono e a mistura gasosa CO/CO_2 (Boudouard) e, por outro lado, pelo equilíbrio dos óxidos de ferro.

Todavia, a termodinâmica permite afirmações no que se refere às condições de equilíbrio do sistema considerado; ela nada informa sobre a velocidade com que este equilíbrio é atingido e nem como se processa uma reação até chegar ao seu estado de equilíbrio. Daí, a importância de considerações sobre a cinética das reações que se efetuam durante a redução. Os aspectos termodinâmicos (diagrama oxidação-redução) são necessários, mas não suficientes.

2.1. A redução dos óxidos de ferro pelo carbono

Quando uma mistura de minério de ferro (pelotas) e carvão é aquecida, a redução dos óxidos de ferro se processa, essencialmente, segundo as seguintes reações ^{24,25,34}:





onde $x = 1, 2$ ou 3 quando $y = 1, 3$ ou 4 .

A reação de "redução direta" (1) produz CO que, por sua vez, atua como redutor do óxido de ferro, gerando CO₂ segundo a reação (2). O CO₂ formado reage com o C, regenerando o CO (3). O monóxido de carbono regenerado, pela reação de Boudouard, volta a reagir com o óxido de ferro dando, assim, prosseguimento à redução, conforme o esquema apresentado para as reações (2) e (3).

Como pode-se observar, a redução dos óxidos de ferro pelo carbono se efetua, praticamente, através da fase gasosa. A reação no estado sólido (1), entre o carbono e o óxido, está condicionada ao fato de que exista um contínuo contato entre os mesmos, contato este que não pode ser mantido durante o curso da redução, devido a formação de um filme metálico pelos produtos da reação. Entretanto, a reação da "redução direta" desempenha um papel importante, devido ser ela que provoca o arranque de todo o processo^{23,26,27}.

Baldwin²⁴, em seus estudos sobre a redução de minério de ferro (Itabira) com coque, em diferentes temperaturas de redução, mostra que a redução ocorre quase que exclusivamente pelas reações gasosas, sendo a contribuição das reações no estado sólido muito pequena, podendo ser desprezada. Os resultados obtidos por Baldwin também mostram que a velocidade das reações foram extremamente baixas em 800 e 900°C. Entretanto, em temperaturas mais elevadas, após uma velocidade de redução lenta no início, ocorre uma aceleração da redução a qual pode ser atribuída ao desencadeamento da redução por meio do CO gerado pela reação de Boudouard. Este fato evidencia a importância desta reação para o progresso da redução.

Kohl e Marincek^{15,27} também obtiveram resultados similares na redução de wustita com pós de grafite entre as temperaturas de 1050 e 1200°C. Até aproximadamente 5% de grau de redução, a velocidade foi baixa (correspondendo, provavelmente, a redução por meio de reação de redução direta (1)), para a partir de então, sofrer uma aceleração acentuada (correspondendo a redução por meio da fase gasosa, CO e CO₂, resultante das reações (2) (3)). A aceleração é também motivada pelo efeito catalítico do ferro metálico, proveniente de redução, sobre a reação de Boudouard.

Sob o ponto de vista prático, pode-se concluir que, se uma mistura de minério e carvão (ou coque, ou "char") é aquecida, as reações de redução se processam, sendo o minério reduzido pelo CO e o carvão consumido pelo CO₂ produzido durante a redução do minério.

2.2. Possibilidades da redução de minério de ferro (pelotas) pelos voláteis do carvão

Conforme as explanações feitas no item 1.2., viu-se que a composição dos gases que se formam durante a desgaseificação do carvão, abaixo de $\approx 500^{\circ}\text{C}$, não é adequada para que se tenha uma redução em vista do alto teor de H₂O, CO₂ e hidrocarbonetos. Todavia, com o início da formação de hidrogênio, acima de 450-500°C, e a presença de CO, formam-se condições reductoras crescentes com o aumento da temperatura e que podem contribuir para uma redução parcial do minério.

Com o início das reações de gaseificação do carvão, os gases formados terão um efeito redutor cada vez mais acentuado. Rose², em seus estudos sobre a influência dos voláteis na degradação dos minérios de ferro em forno rotativo, e em cujo trabalho esse item está baseado, verificou, através da análise qualitativa e quantitativa dos gases formados durante a desgaseificação do carvão, que seria possível uma redução total até magnetita, porém não até wustita ou Fe⁰ em virtude das quantidades formadas de gases redutores. A qualidade dos gases permi

tiria uma redução do minério até mesmo a Fe^0 .

Dependendo de uma série de fatores, tais como a velocidade de aquecimento da mistura carvão-pelota, o tratamento preliminar do carvão e o seu grau de carbonificação, o efeito redutor causado pela matéria volátil pode ser mais ou menos acentuado.

2.3. Aspectos cinéticos da redução dos óxidos de ferro

No item 2.1, já foram feitas algumas considerações, de ordem cinética, sobre a redução dos óxidos de ferro, no caso em que uma mistura de minério e carvão é aquecida. Verificou-se que a reação de "redução direta", $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$, além de ser lenta, é limitada pelos pontos de contato entre o carbono e o óxido a reduzir, podendo ser considerada como desprezível a sua participação na redução. Assim sendo, a redução dos óxidos de ferro se processa por meio das reações gasosas, nas quais o CO reduz o óxido de ferro, e o CO_2 produzido reage com o C do carvão, regenerando o CO, segundo o esquema apresentado, anteriormente, para as reações (2) e (3).

Pretende-se, neste item, dar uma indicação dos fenômenos que ocorrem durante a redução dos óxidos de ferro e de sua complexidade.

A cinética dos óxidos de ferro tem sido extensivamente estudada e diversos mecanismos de redução têm sido propostos por vários pesquisadores^{28,29,30,31}. Fatores, tais como temperatura, pressão, tempo de redução, difusão no estado sólido, difusão dos gases redutores e dos produzidos durante a redução, granulometria e morfologia dos óxidos a reduzir, velocidade dos gases em relação à superfície óxido-gás e etc..., influem sobre a cinética da redução dificultando o seu perfeito entendimento.

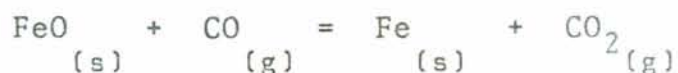
Todos os mecanismos de redução dos óxidos de ferro, que têm sido estudados, estão baseados no esquema topoquímico. Nele, tem-se um núcleo de hematita (Fe_2O_3) circundado por camadas concêntricas de magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) e ferro

metálico (Fe^0), respectivamente^{25,30}. A wustita só é estável em temperaturas acima de 570°C . Em temperaturas inferiores ela pode decompor-se eutetoidicamente em ferro metálico e magnetita, segundo a reação $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, dependendo das condições de resfriamento²⁸.

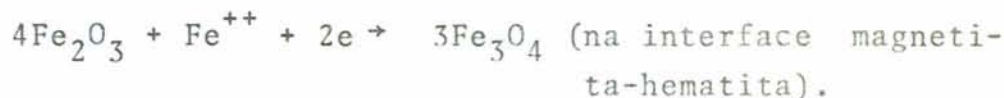
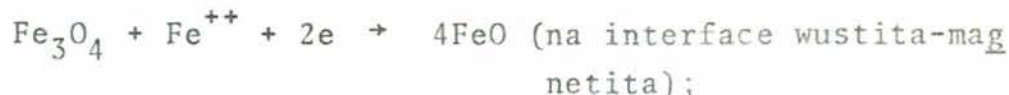
Durante a redução da hematita pelo CO (ou pelo H_2), tem-se, assim, a formação de quatro possíveis frentes de reações de interfaces, sendo que as seguintes reações interfaciais podem ocorrer:

- 1) reação na interface gás-ferro;
- 2) reação na interface ferro-wustita;
- 3) reação na interface wustita-magnetita;
- 4) reação na interface magnetita-hematita.

De acordo com o mecanismo proposto por Edstrom²⁸, o gás redutor difunde através da camada de ferro até a interface ferro-wustita e reduz a wustita a ferro metálico.



Entretanto, a magnetita e a hematita são reduzidas a wustita e magnetita, respectivamente, por difusão no estado sólido de ions ferrosos e elétrons. Isto é, os ions ferrosos e os elétrons difundem através da camada de wustita até a interface wustita-magnetita e também difundem através de camada de magnetita até a interface magnetita-hematita, de modo que as reações envolvidas podem ser assim escritas:



Segundo este mecanismo, o oxigênio é removido do óxido e transferido para a fase gasosa, somente através da inter-

face ferro-wustita. Já, no mecanismo proposto por McKewan²⁹, o oxigênio é removido pelo agente redutor simultaneamente em todas as interfaces. Assim sendo, o gás redutor difunde não só através da camada de ferro, mas também através das camadas de óxidos subsequentes formadas durante a redução. O mesmo acontecendo com os gases produzidos pelas reações de redução.

Para que se possa esclarecer o mecanismo de redução, deve-se conhecer a constituição química e física do minério a reduzir, assim como manter as condições experimentais sobre rigoroso controle. Em relação à etapa controladora do processo de redução dos óxidos de ferro, ainda se encontram divergências na literatura no que diz respeito de ser a difusão através da camada reagida ou, ainda, a reação química na interface, a etapa mais lenta. Renesch et al.³², em seus estudos sobre a cinética de redução da hematita entre 680-1025°C, com misturas de CO e CO₂, encontraram que a redução da hematita até wustita é controlada pelos processos de difusão, enquanto que a redução da wustita para ferro é controlada tanto pela reação química como pela difusão.

Spitzer, Manning e Philbrook³³, por sua vez, desenvolveram um modelo matemático no qual sugerem que a redução dos óxidos de ferro seja de controle cinético misto, isto é, todos os três mecanismos básicos mencionados contribuem, conjuntamente, para a cinética do processo.

Em resumo, e de uma maneira geral, pode-se dizer que a redução de minério de ferro, tanto pelo monóxido de carbono como pelo hidrogênio, processa-se segundo uma série de etapas sucessivas:

- 1) Difusão do monóxido de carbono, respectivamente hidrogênio através da camada limite aderente de gás;
- 2) Difusão do agente redutor através dos poros do minério a reduzir;
- 3) Reação química (reação na interface);
- 4) Difusão do dióxido de carbono e respectivamente do vapor d'água produzidos durante a redução através dos poros;

5) Difusão dos gases produzidos através da camada lí
mite aderente de gás.

Paralelamente a essas etapas ocorrem fenômenos de nu
cleação e crescimento de cristais e difusão no estado sólido.

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. APARELHAGEM - DESCRIÇÃO

A aparelhagem utilizada está representada esquematicamente na figura 5.

1.1. Forno vertical, elétrico, até 1000°C

Para a execução dos experimentos foi projetado e construído um forno vertical de aquecimento elétrico.

O forno possui um formato cilíndrico sendo sua carga confeccionada de chapas de aço e revestido internamente de material refratário e isolante. O aquecimento é feito por meio de resistências metálicas, convenientemente dimensionadas e localizadas em canaletas verticais ao redor da parede lateral. O controle de temperatura é feito por meio de um termo-elemento de cromel-alumel, ligado a um pirômetro indicador, regulador e programador por meio de cabos de compensação. O controle da corrente e voltagem é feito respectivamente por meio de um amperímetro e um voltímetro. Os aparelhos e os acessórios do controle automático de temperatura, ou seja, pirômetro, amperímetro, voltímetro, todos os fusíveis, todas as chaves contatoras magnéticas, ou não, foram devidamente montados e interligados num painel de controle.

Dimensões - Dados Técnicos

- | | |
|-------------------------------------|-----------|
| a) Dimensões úteis - diâmetro | 120 mm |
| altura | 450 mm |
| b) Temperatura Nominal | 1000°C |
| c) Potência | ≈ 4 KW |
| d) Tensão - circuito de aquecimento | - 220V CA |
| circuito de comando | - 220V CA |

e) Frequência - 60 C/s

f) Tempo de aquecimento - até 950°C - 1h: 15 min

1.2. Reator

O reator utilizado é bastante simples e pode ser observado na figura 5. Consiste de um tubo de aço com 300 mm de comprimento e 35 mm de diâmetro interno, fechado na extremidade inferior e rosqueado na extremidade superior. A tampa possui três aberturas: uma para a introdução do termopar, outra para a introdução de N₂ e a última para a saída dos gases.

Em cada experimento foram colocados, simultaneamente, três reatores no forno, acoplados a um dispositivo especial que os mantivesse verticalmente e equidistantes um do outro dentro da câmara de aquecimento. Desta maneira dispostos, e conhecido o perfil térmico do forno, limitou-se a altura da carga em 100 mm, correspondendo a zona de homogeneidade térmica, no caso 950°C.

1.3. Sistema de resfriamento da carga

O sistema de resfriamento consiste, basicamente, de um tubo de nitrogênio (N₂), de um rotâmetro, de um tripé onde os reatores foram colocados para o resfriamento ao ar e, finalmente, de um tanque onde o resfriamento foi feito na água.

1.4. Frascos lavadores

Foram utilizados dois frascos lavadores, parcialmente cheios de água, no circuito dos gases provenientes dos reatores. As funções desses frascos eram as seguintes:

a) eliminar em grande parte o alcatrão advindo das matérias voláteis do carvão. Dessa maneira, atenuando possíveis entupimentos das canalizações;

b) evitar problemas de reoxidação da carga pela entrada de ar no sistema, embora os reatores estivessem perfeitamente vedados e a pressão do sistema fosse positiva pela geração dos gases. Com isto eliminou-se a passagem de N_2 durante os experimentos, utilizando-se o mesmo somente para o resfriamento.

1.5. Balança analítica

Para a pesagem da carga, antes e depois dos ensaios, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,1 g.

1.6. Aparelho de Orsat

O aparelho de Orsat que foi utilizado na análise dos gases é do tipo tradicional, sendo usado como líquido confinante uma solução de NaCl a 35% e como absorvente para o CO_2 uma solução de KOH a 30%.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Ensaio de redução

Os ensaios de redução foram feitos utilizando-se pelotas de minério de ferro, CVRD, do tipo RD. O diâmetro das mesmas foi fixado entre 10-12,7 mm. Como redutores sólidos foram utilizados os carvões de Charqueadas - camada I₁F - e Butiá-Recreio, tanto no estado normal, isto é, não tendo sofrido nenhum tratamento térmico preliminar de desgaseificação, como no estado desgaseificado. Os carvões foram sempre utilizados na faixa granulométrica de 2,00 - 3,36 mm. O diâmetro das pelotas, assim como a granulometria dos carvões, foram escolhidos em função das dimensões do reator, da altura de carga e da quantidade desta.

Primeiramente, a carga (carvão-pelotas) era pesada conforme a relação $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}}$ desejada e após colocada no reator. As relações utilizadas foram as seguintes: 0,57 , 0,51 e 0,40 . Relações estas que se encontram dentro da faixa daquelas que vem sendo utilizadas nos processos de redução direta em fornos rotativos.

O carregamento da carga foi feito, de maneira padronizada, em camadas alternadas de carvão e pelotas. Com isto, afastou-se qualquer problema de segregação que pudesse ocorrer entre os constituintes da carga. Ensaios preliminares mostraram que o fato das pelotas se encontrarem dispostas encima do carvão, ou embaixo, acarretava graus de redução completamente distintos nas mesmas condições experimentais.

A altura da carga no reator foi fixada em 100 mm, correspondendo a zona de homogeneidade térmica, para 950°C no forno. Foram feitas medidas da variação da temperatura ao longo da carga, encontrando-se que esta variava entre $930^{\circ}\text{C} \pm 1\%$ e $960^{\circ}\text{C} \pm 1\%$ (as imprecisões referem-se aos instrumentos de medida).

Em cada experimento utilizaram-se três reatores carregados. Os reatores foram introduzidos no forno quando este se encontrava na temperatura de $600^{\circ}\text{C} \pm 1\%$. Imediatamente acio nava-se o programador de temperatura, para que o forno tivesse uma velocidade de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, durante o intervalo de $400-950^{\circ}\text{C}$.

A figura 6 mostra as curvas características de aquecimento do forno e da carga durante a etapa de aquecimento.

Optou-se pela velocidade de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ devido esta, segundo Rose², encontrar-se dentro da faixa de velocidade utilizada em fornos rotativos de redução direta em escala industrial. Todavia, limitou-se essa velocidade de aquecimento só ao intervalo $400-950^{\circ}\text{C}$, em razão de ser dentro dessa faixa de temperatura que os constituintes redutores provenientes dos voláteis do carvão se tornam ativos em termos de redução².

Após a carga ter atingido a temperatura de redução (950°C), os reatores eram retirados do forno, conforme os tempos de permanência desejados, nessa temperatura. Os tempos de permanência variaram dentro de um intervalo de 0-180 min. Porém, os reatores eram retirados em intervalos de, no mínimo, 30 minutos na temperatura de redução, a partir do tempo "0" minutos, isto é, 0, 30, 60, ..., 180 min.

Os reatores, após serem retirados do forno, tiveram sua carga resfriada mediante passagem de N_2 , numa vazão de 2 l/min, primeiramente ao ar e depois na água.

O resfriamento da carga também foi padronizado para os ensaios feitos. Os reatores permaneceram 5 minutos ao ar e 15 minutos na água. A temperatura da carga, após o resfriamento ao ar, era em torno de 380°C e, após o período de imersão do reator na água, era de $\approx 40^{\circ}\text{C}$. Desta maneira, procurou-se evitar que a wustita presente nas pelotas, principalmente em graus de redução não elevados, sofresse decomposição eutetóide, transformando-se em ferro metálico e magnetita ($4\text{FeO} + \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$). Como se sabe, a wustita é, termodinamicamente, instável abaixo de 570°C .

Terminado o resfriamento, os reatores eram descarregados e a carga separada em duas frações: uma magnética (pelotas) e a outra não magnética (carvão). As frações eram novamente pesadas e posteriormente enviadas para análise química.

Nos diversos tempos de permanência da carga na temperatura de redução, foram feitos, na maioria dos casos, dois experimentos a fim de se obter a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

2.2. Ensaio de desgaseificação

Foram submetidos ao tratamento térmico de desgaseificação, tanto o carvão de Charqueadas como o de Butiá-Recreio. Ambos os carvões foram utilizados numa granulometria de 2,00 - 3,36 mm.

Inicialmente, a amostra de carvão, a ser desgaseificada, era colocada no reator em quantidade correspondente a 100 mm de altura de carga. Em cada ensaio eram utilizados três reatores com carga.

Após serem devidamente fechados, os reatores foram purgados com N_2 numa vazão de 1 l/min, até que os mesmos fossem introduzidos no forno. Experimentos preliminares mostraram que não era necessário a passagem de N_2 , durante a desgaseificação, pois o sistema se encontrava vedado à entrada de ar.

Para a realização dos ensaios de desgaseificação, foram mantidas as mesmas condições de temperatura e velocidade de aquecimento dos ensaios de redução. Optou-se pelas mesmas condições experimentais usadas nos ensaios de redução, a fim de evitar-se influências dos parâmetros experimentais sobre a reatividade do carvão desgaseificado ou "char". Facilitando-se, portanto, a comparação entre o carvão normal e "char" durante a redução das pelotas.

Os reatores permaneceram durante 45 minutos na temperatura de $950^{\circ}C$. Após este tempo, os reatores eram retirados do forno e resfriados ao ar e na água até a temperatura ambiente. Durante o período de resfriamento, a carga dos reatores foi varrida com N_2 numa vazão de 2 l/min.

As análises imediatas dos carvões, após o tratamento de desgaseificação, encontram-se nas tabelas 6 e 7.

IV. RESULTADOS OBTIDOS

1. GRAUS DE REDUÇÃO E DE METALIZAÇÃO

Os resultados obtidos durante os ensaios de redução com os carvões nos estados não desgaseificado (normal) e desgaseificado, nas três relações C_{fix}/Fe_{tot} usadas, foram expressos em termos de: grau de redução (% Red) e grau de metalização (% Met).

O grau de redução é a quantidade de oxigênio que foi removida, durante a redução dos óxidos de ferro, referida ao oxigênio total existente antes da redução das pelotas. Normalmente, obtém-se o grau de redução em termos percentuais.

No caso presente, os diversos graus de redução foram calculados tanto a partir da análise química, como pela variação de peso das pelotas. As fórmulas utilizadas foram as seguintes:

a) Via análise química das pelotas.

$$\%Red = \frac{(Fe^0 \times 0,4286) + (Fe^{++} \times 0,1429)}{Fe_{tot} \times 0,4286} \times 100$$

onde:

Fe^0 = a percentagem de ferro metálico;
 Fe^{++} = a percentagem de ferro bivalente;
 Fe_{tot} = a percentagem de ferro total.

O numerador representa a quantidade de oxigênio que foi removida, em função do Fe^0 e Fe^{++} .

O denominador relaciona o Fe_{tot} com a quantidade inicial de oxigênio.

b) Via variação do peso das pelotas.

$$\% Red = \frac{\Delta P}{P_i \times 0,29} \times 100$$

onde:

- ΔP - é a diferença entre o peso inicial e o peso final das pelotas, em gramas;
 P_i - é o peso inicial das pelotas, em gramas;
 0,29 - é o coeficiente de conversão, do peso inicial das pelotas, no respectivo peso de oxigênio inicial.

O grau de metalização é a quantidade de ferro metálico (Fe^0) que se forma, durante a redução dos óxidos de ferro, referida ao ferro total (Fe_{tot}) existente nas pelotas. É expresso segundo a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Met} = \frac{\% Fe^0}{\% Fe_{tot}} \times 100$$

1.1. Carvão Butiã-Recreio como redutor - Normal e desgaseificado

Os ensaios de redução feitos com o carvão Butiã-Recreio, no estado normal e como "char", na temperatura de $950^{\circ}C$, foram interrompidos em intervalos de, no mínimo, 30 minutos a partir do tempo em que a carga chega àquela temperatura.

Conhecendo-se as análises químicas das pelotas ($\% Fe^0$, $\% Fe^{++}$, $\% Fe^{+++}$ e $\% Fe_{tot}$) e as variações dos pesos das mesmas, foram calculados os diversos graus de redução e metalização para os diferentes tempos de permanência na temperatura de redução.

Os resultados obtidos, nas relações C_{fix}/Fe_{tot} usadas (0,57, 0,51 e 0,40), encontram-se compilados nas tabelas 8 a 13. Os valores obtidos, nas respectivas tabelas, são os valores médios, já que foram feitos, de um modo geral, dois experimentos em cada tempo de permanência na temperatura de $950^{\circ}C$. As exceções estão devidamente assinaladas nas tabelas.

Os graus de redução e de metalização obtidos foram, também, plotados contra o tempo. As curvas obtidas podem ser observadas nas figuras 7 e 8, respectivamente.

1.2. Carvão Charqueadas como redutor - Normal e desgaseificado

Os ensaios de redução feitos com o carvão de Charqueadas, tanto no estado normal como no desgaseificado, também foram interrompidos em intervalos de, no mínimo, 30 minutos a partir do tempo em que a carga atinge a temperatura de redução, isto é, 950°C.

As análises químicas das pelotas, os graus de redução e os graus de metalização obtidos, nos diversos tempos de permanência da carga a 950°C e nas relações C_{fix}/Fe_{tot} usadas, encontram-se reunidos nas tabelas 14 a 19. Conforme já foi dito no item anterior, os resultados verificados para os diferentes tempos de permanência estão expressos em termos médios. As exceções, também, estão assinaladas nas tabelas.

A partir dos graus de redução e de metalização encontrados, foram traçados os respectivos gráficos em função do tempo. As figuras 9 e 10 mostram as curvas obtidas.

V. ANÁLISE DOS RESULTADOS

1. GRAUS DE REDUÇÃO (% Red) - INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO CARVÃO, DA PRESENÇA DE VOLÁTEIS E DA RELAÇÃO C_{fix}/Fe_{tot}

1.1. Influência da natureza do carvão

1.1.1. Carvão de Butiã-Recreio e carvão de Charqueadas - ambos não desgaseificados

A figura 11 mostra as curvas de redução obtidas, quando da utilização desses carvões como redutores dos óxidos de ferro.

Verifica-se, nas diferentes relações C_{fix}/Fe_{tot} usadas, uma queda sensível no grau de redução, ao longo do tempo, quando do uso do carvão de Charqueadas ao invés do de Butiã-Recreio.

As diferenças existentes entre os graus de redução encontrados devem-se as diferentes reatividades apresentadas pelo C_{fix} destes carvões na mistura carvão-pelotas de minério de ferro.

Durante a redução das pelotas com redutores sólidos carboníferos ocorrem paralelamente duas reações fundamentais: a eliminação do oxigênio pelo monóxido de carbono (CO) e a gaseificação do C_{fix} por meio do dióxido de carbono (CO₂) formado.

Para a velocidade de eliminação do oxigênio, pode-se aplicar¹:

$$v_o = \frac{-dO}{dt} = K_o O (pCO - pCO_E)$$

Sendo "O" a quantidade de oxigênio existente em um tempo t de redução, K_o é a constante de velocidade, pCO é a pressão parcial existente de monóxido de carbono e pCO_E é a pressão parcial de monóxido de carbono no estado de equilíbrio

(Diagrama Baur-Glössner).

Como a diminuição de oxigênio é equivalente ao aumento do grau de redução, pode-se, no caso presente, descrever a eliminação de oxigênio como a alteração do grau de redução com o tempo, obtendo-se, assim, que:

$$v_R = \frac{\Delta R}{\Delta t} = K_O (100 - R) (pCO - pCO_E) \quad (1)$$

onde R (%Red) é menor do que 100.

Pela equação (1) pode-se observar que quanto menor for o grau de redução R e maior a pressão parcial do gás redutor (pCO), maior tenderá a ser a velocidade de redução. Portanto, no decorrer da redução das pelotas, a velocidade de redução varia, tendendo a valores menores com o aumento do grau de redução.

As curvas de redução das pelotas com os carvões de Butiã-Recreio e Charqueadas evidenciam esse fato.

Para a velocidade de gaseificação do C_{fix} dos carvões utilizados, pode-se, de maneira análoga à redução, aplicar a seguinte equação:

$$v_G = - \frac{d C_{fix}}{dt} = K_G M_C (pCO_B - pCO) \quad (2)$$

Neste caso, M_C equivale a quantidade de carbono presente, referida à quantidade de ferro, em um instante t, K_G é a constante de velocidade, pCO_B é a pressão parcial de monóxido de carbono para o estado de equilíbrio (Boudouard) e pCO é a pressão parcial existente de monóxido de carbono.

Para o sistema carvão-pelota, em estudo, pode-se assim chamar de velocidade da reação global de redução o conjunto formado pela velocidade das reações de redução das pelotas (v_R) e pela velocidade das reações de gaseificação do carvão (v_G).

As curvas obtidas com os carvões de Butiã-Recreio e Charqueadas expressam a velocidade da reação global de redução das pelotas na mistura carvão-pelota.

A velocidade das reações de redução das pelotas se traduz numa maior ou menor redutibilidade destas, ou seja, existe uma relação direta entre a redutibilidade e a velocidade das reações de redução das pelotas, de tal maneira que, quanto mais redutível for um tipo de pelota, maior será a sua velocidade de redução, e vice-versa.

A velocidade das reações de gaseificação dos carvões, por sua vez, se traduz em uma maior ou menor reatividade destes, onde uma maior reatividade está relacionada com uma maior velocidade de gaseificação dos carvões, e vice-versa.

No caso presente, utilizou-se um único tipo de pelota com uma redutibilidade característica, o que se variou foi o tipo de carvão.

Se a velocidade das reações de gaseificação for mais rápida que a velocidade das reações de redução, o fato de se utilizar um carvão mais ou menos reativo não deve alterar a velocidade da reação global de redução das pelotas, já que, neste caso, o retardamento seria causado pela redução das pelotas e não pela gaseificação do carvão. Desta maneira, as curvas de redução obtidas, para as mesmas condições experimentais, tendem a ser iguais.

Mas, as curvas de redução obtidas com os carvões em estudo, sob as mesmas condições experimentais, mostram justamente o contrário do exposto acima. A velocidade da reação global de redução foi maior quando da utilização do carvão de Butiã-Recreio. Com o carvão de Butiã-Recreio ($C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}} = 0,57$) obteve-se 90% Red após, aproximadamente, 90 min na temperatura de redução; já com o carvão de Charqueadas ($\frac{C_{\text{fix}}}{Fe_{\text{tot}}} = 0,57$), para se obter o mesmo grau de redução, necessitou-se em torno de 160 min (vide figura 11).

Portanto, se a velocidade da reação global de redução diminuiu quando da utilização do carvão de Charqueadas, po

de-se dizer que a velocidade da reação de gaseificação deste foi menor do que a do carvão de Butiá-Recreio.

Como a velocidade das reações de gaseificação está diretamente relacionada com o fator reatividade, se a velocidade de gaseificação do carvão de Charqueadas foi menor, a sua reatividade também foi menor do que a do carvão de Butiá-Recreio.

Pode-se concluir, conforme já foi dito anteriormente, que as diferenças existentes entre os graus de redução obtidos se devem as diferentes reatividades do C_{fix} dos carvões utilizados, sendo que o carvão de Butiá-Recreio apresentou-se mais reativo do que o carvão de Charqueadas.

1.1.2. Carvão de Butiá-Recreio e carvão de Charqueadas - ambos desgaseificados

Na figura 12, pode-se observar as curvas de redução obtidas pelo uso desses carvões como redutores na mistura carvão-pelota.

Nota-se que, nas três relações C_{fix}/Fe_{tot} utilizadas, ocorreu uma queda no grau de redução ao longo do tempo quando foi usado o carvão de Charqueadas, ao invés do carvão de Butiá-Recreio.

As diferenças verificadas devem-se, também aqui, ao fato de o C_{fix} desses carvões ter apresentado diferente reatividade na mistura carvão-pelota.

As razões para que se possa afirmar que o carvão de Butiá-Recreio tenha sido mais reativo do que o de Charqueadas durante a redução, são as mesmas expostas no item anterior. Conforme foi visto, a velocidade da reação global de redução é influenciada decisivamente pela velocidade da reação de gaseificação do carvão, respectivamente pela reatividade deste, já que as etapas de gaseificação são mais lentas do que aquelas de redução das pelotas. Isto é válido, pelo menos para graus de redução não elevados, pois caso contrário a velocidade de redução também tende a influenciar significativamente a cinéti

ca da reação global.

Embora ambos os carvões tenham sido submetidos a um mesmo tratamento térmico de desgaseificação, as diferenças obtidas entre os graus de redução, ao longo do tempo, diminuíram em relação às aquelas existentes quando os carvões foram utilizados não desgaseificados. Em outras palavras, os efeitos do tratamento térmico foram mais acentuados sobre a reatividade do carvão de Butiá-Recreio. Comparando-se as curvas de redução, aqui analisadas, com aquelas do item 1.1.1. (figura 11), pode-se observar este fato.

Dependendo das características físicas, químicas e petrográficas de um carvão, os efeitos causados por um tratamento térmico ao abrigo do ar vão manifestar-se de maneira diferente. Por exemplo, existem carvões que coqueificam e outros não. Ora, os carvões aqui estudados possuem, pelo menos, características químicas diferentes, no caso a reatividade e, portanto, é razoável supor que, quando submetidos a um mesmo tratamento térmico, os efeitos deste se manifestem de maneira diferente para um e outro carvão.

Os efeitos causados pela desgaseificação dos carvões agiram no sentido de uma diminuição de reatividade destes. Diminuindo a reatividade do carvão, a velocidade de gaseificação também diminuiu e, por conseguinte, mais baixos potenciais de redução se estabelecem no sistema carvão-pelota. Assim sendo, a velocidade da reação global de redução é menor quando da utilização dos carvões desgaseificados (menos reativos) ao invés dos mesmos no estado não desgaseificado (mais reativos).

O fato da reatividade do carbono fixo de um carvão diminuir devido a um tratamento térmico em atmosfera inerte já é bastante conhecido. A estrutura da substância carbonosa do carvão se altera durante a pirólise, tendendo a uma maior ordenação atômica, homogeneidade e estabilidade energética, ocasionando, assim, uma perda na capacidade reativa do C_{fix} e, conseqüentemente, uma diminuição na velocidade das reações de gaseificação.

Torna-se importante salientar, como observação, que quando são feitos estudos específicos sobre a reatividade de carvões, os diversos métodos utilizados usam os carvões no estado desgaseificado. Dependendo das condições experimentais em que o tratamento térmico de desgaseificação for feito, muitas vezes, pode-se encontrar medidas comparativas de reatividade que seriam diferentes daquelas, caso os carvões fossem utilizados não desgaseificados.

1.2. Influência da presença de voláteis

1.2.1. Carvão de Butiá-Recreio

A figura 7 mostra as curvas de redução obtidas pelo uso do carvão de Butiá-Recreio como redutor, ora no estado não desgaseificado (normal) e ora no estado desgaseificado ("char").

Como se pode observar, nas diferentes relações C_{fix}/Fe_{tot} usadas, os graus de redução diminuíram sensivelmente, ao longo do tempo, quando foi usado o carvão no estado desgaseificado.

Quando da análise da influência da natureza dos carvões, já se havia verificado que, como efeito do tratamento térmico de desgaseificação ou desvolatilização, obteve-se uma perda da capacidade reativa do C_{fix} dos carvões. Portanto, quando se utiliza como redutor "char" em troca do carvão normal, a velocidade da reação global de redução diminui e, conseqüentemente, os graus de redução são mais baixos para um mesmo tempo na temperatura de redução.

Resta agora que se faça uma análise da influência dos voláteis do carvão sobre a redução das pelotas nos experimentos feitos.

Durante o aquecimento da mistura carvão-pelota, até a temperatura de redução ($950^{\circ}C$), isto é, início da contagem do tempo em que a carga permanece a $950^{\circ}C$ (tempo "0" min), cons

tatou-se que as pelotas já apresentavam um certo grau de redução. As curvas de redução obtidas, pelo uso do carvão de Butiã-Recreio como redutor (figura 7), mostram, no tempo "0" min, os graus de redução aí constatados. Nota-se que, quando o carvão foi usado no estado normal, os graus de redução foram mais elevados.

As diferenças existentes entre os graus de redução no tempo "0" min devem-se, justamente, à ação redutora exercida pelos voláteis do carvão de Butiã-Recreio, quando este foi utilizado no estado normal.

Ao atingir-se a temperatura de redução, no caso do uso do carvão normal, o grau de redução das pelotas aí obtido deve-se:

- à redução exercida pelos voláteis;
- à redução exercida pelo monóxido de carbono (CO) proveniente da reação de gaseificação do carvão ($C + CO_2 = 2CO$).

A ação redutora dos voláteis se manifesta pela presença de H_2 e CO como constituintes redutores dos gases advindos da desvolatilização do carvão.

Já, quando do uso do carvão no estado desgaseificado, os graus de redução das pelotas obtidos no tempo "0" min devem-se, unicamente, a redução pelo CO, procedente da reação de gaseificação.

No entanto, as diferenças oriundas do carvão, no que se refere a reação de gaseificação (reatividade), não devem ter se revelado ao atingir-se a temperatura de redução, pois, esta reação é bastante lenta em temperaturas inferiores a $900^{\circ}C$ ⁶, não tendo, assim, participação extensa na redução durante a etapa de aquecimento da carga. Além do que, não é razoável supor que o curto intervalo de tempo disponível, entre $900-950^{\circ}C$, se manifeste de maneira sensível as diferentes reatividades do carbono fixo do carvão utilizado porque é ao longo do tempo que essas diferenças se evidenciam.

Na comparação entre as curvas de redução obtidas com os carvões de Butiã-Recreio e de Charqueadas desgaseificados

(vide figura 12), os graus de redução no tempo "0" min são praticamente idênticos, embora a reatividade desses carvões tenha sido diferente na mistura carvão-pelota. Tal fato, vem caracterizar, de maneira prática, o que foi dito anteriormente.

Desta maneira, pode-se concluir que as diferenças existentes entre os graus de redução das pelotas no tempo "0" min deveram-se, fundamentalmente, à ação redutora dos voláteis do carvão de Butiá-Recreio durante o aquecimento da carga.

1.2.2. Carvão de Charqueadas

As curvas de redução obtidas pela utilização do carvão de Charqueadas como material sólido redutor, tanto no seu estado normal como no desgaseificado, podem ser vistas na figura 9.

Como era de se esperar, os graus de redução das pelotas, ao longo do tempo, foram maiores quando do uso do carvão normal durante a redução.

Sabe-se, de discussões anteriores, que as diferenças existentes entre os graus de redução devem-se, principalmente, a dois motivos:

- um, ao fato da ação redutora dos voláteis do carvão normal durante o aquecimento da mistura carvão-pelota até a temperatura de redução (tempo "0" min).

- o outro, de que quando o carvão sofreu o tratamento térmico de desgaseificação teve a sua reatividade diminuída e, portanto, a velocidade de reação global de redução também diminuiu. O efeito redutor, causado pelos constituintes redutores dos voláteis (H_2 , CO), pode ser observado pela comparação dos graus de redução obtidos no tempo "0" min das curvas de redução. As razões são idênticas às apresentadas durante a análise da influência dos voláteis do carvão de Butiá-Recreio.

Cabe, aqui, uma pergunta: a influência redutora dos voláteis do carvão de Charqueadas foi maior, menor ou semelhante àquela exercida pelos voláteis de carvão de Butiá-Recreio?

A resposta é que os voláteis, tanto de um como de outro carvão, proporcionaram condições redutoras semelhantes.

Pela comparação entre as curvas de redução obtidas quando do uso dos carvões, no estado não desgaseificado (vide figura 11), nota-se que no tempo "0" min os graus de redução não apresentaram, praticamente, diferenças.

Ora, se os graus de redução não apresentaram diferenças significativas e se a redução exercida pelo monóxido de carbono proveniente da reação de gaseificação (reação de Boudouard), além de ser pequena, foi praticamente a mesma para os dois carvões, então os voláteis dos carvões, que efetuaram a maior parte da redução, apresentaram condições redutoras semelhantes. Tal fato, a princípio surpreende, já que o teor de matéria volátil do carvão de Butiá-Recreio é maior que o de Charqueadas (vide tabelas 4 e 5) e, portanto, esperava-se encontrar graus de redução maiores, no tempo "0" min, quando fosse utilizado o carvão de Butiá-Recreio. Todavia, se os graus de redução não apresentaram diferenças significativas, é razoável supor que, embora o carvão de Butiá-Recreio tenha um teor maior de voláteis que o de Charqueadas, essa diferença não resida nos constituintes redutores (CO , H_2) formados. Trabalhos futuros devem ser feitos, durante a etapa de aquecimento da mistura carvão-pelota, elucidando, através da composição qualitativa e quantitativa dos voláteis, o que foi exposto.

Ainda em relação ao teor de matéria volátil, resta salientar que o teor de voláteis mais elevado do carvão de Butiá-Recreio serve, a priori, como um indicativo deste ter-se apresentado mais reativo que o de Charqueadas. Conforme foi visto na parte teórica (Capítulo II, item 1.1.3.), os voláteis de um carvão diminuem à medida que aumenta o grau de carbonificação do carvão e que quanto mais carbonificado for um carvão, menos reativo ele será. Embora ambos os carvões sejam classificados como sub-betuminosos de alto teor de cinzas e voláteis, podem eles possuir graus de carbonificação um pouco distintos, sendo o do carvão de Charqueadas superior. Entretanto, estudos específicos sobre a matéria prima carvão também devem ser fei-

tos sob o ponto de vista das propriedades físicas, químicas e microscópicas, para que, assim, se possa esclarecer, definitivamente, as razões da diferença entre a reatividade desses carvões.

Durante a análise da influência da natureza dos carvões, mais especificamente no item 1.1.2., tinha-se verificado que o efeito do tratamento térmico de desgaseificação foi mais acentuado sobre a reatividade do carvão de Butiá-Recreio do que sobre o de Charqueadas. Observando-se as curvas de redução obtidas com o carvão de Charqueadas, aqui estudadas, e comparando-se com aquelas obtidas pelo uso do carvão de Butiá-Recreio como redutor (vide figura 7), pode-se, de maneira mais ilustrativa, verificar o efeito da desgaseificação dos carvões sobre suas reatividades e, conseqüentemente sobre as respectivas velocidades da reação global de redução.

1.3. Influência da relação C_{fix}/Fe_{tot}

1.3.1. Carvão Butiá-Recreio

A figura 7 mostra as curvas de redução obtidas com o carvão de Butiá-Recreio como redutor e anteriormente analisadas, tanto no estado normal como no desgaseificado. Respectivamente, pode-se observar também a influência das diferentes relações C_{fix}/Fe_{tot} utilizadas sobre os graus de redução das pelotas na mistura carvão-pelota.

Nota-se que os graus de redução aumentaram com o aumento da relação C_{fix}/Fe_{tot} usada, independentemente de o carvão se encontrar desgaseificado ou não.

No caso de ter-se utilizado, por exemplo, o carvão em seu estado normal durante a redução das pelotas, a capacidade reativa de seu carbono fixo, em relação ao CO_2 proveniente das reações de redução, é a mesma, tanto tendo-se uma maior ou uma menor quantidade de carvão, na mistura carvão-pelota. Quando se aumenta a relação C_{fix}/Fe_{tot} , o que aumenta é a disponibilidade de carbono fixo para que a reação de gaseificação se efe-

tue, já que não há falta estequiométrica de C_{fix} . Portanto, trata-se de um fenômeno de ordem física e não química. Ora, com o aumento da disponibilidade de carbono fixo, tem-se mais contato entre CO_2 e carvão e um volume maior de gás redutor (CO) sendo gerado pela reação de Boudouard ($C + CO_2 = 2CO$). Por conseguinte, há um aumento no potencial de redução e a velocidade de redução dos óxidos de ferro torna-se mais rápida.

Já foi visto, em discussões anteriores, que o fato de se usar um carvão mais ou menos reativo durante a redução influi, decisivamente, sobre a velocidade da reação global de redução das pelotas. Pode-se acrescentar agora que, além da reatividade, outro parâmetro importante que atua sobre a velocidade de redução é a razão C_{fix}/Fe_{tot} com que a mistura carvão-pelota é usada.

É interessante que se observe (vide figura 7) que as diferenças entre os graus de redução obtidos nos tempos iniciais são mínimas porque, sendo a diferença entre as relações C_{fix}/Fe_{tot} usadas pequenas, os graus de redução também foram pequenos. Todavia, à medida que estes aumentam, as diferenças também aumentam em valor absoluto. Assim sendo, a influência da razão C_{fix}/Fe_{tot} se manifesta com maior intensidade no decorrer do tempo em que a carga permanece na temperatura de redução.

1.3.2. Carvão de Charqueadas

As curvas de redução obtidas com o carvão de Charqueadas como redutor, nas três relações C_{fix}/Fe_{tot} estudadas, podem ser vistas na figura 9.

Nota-se que, para um mesmo tempo de permanência da mistura carvão-pelota na temperatura de redução, os graus de redução aumentaram com o aumento da relação C_{fix}/Fe_{tot} . Independente do fato de o carvão se encontrar desgaseificado ou não. As razões são idênticas às aquelas expostas no item anterior.

Pelas curvas aqui apresentadas, também se pode constatar, em função do aumento da razão C_{fix}/Fe_{tot} , que as dife-

renças entre os graus de redução obtidos nos tempos iniciais são mínimas, já que os graus de redução são pequenos e elas aumentam (em valor absoluto) com o aumento dos graus de redução. Conforme já fora observado, para as relações $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}}$ usadas, os efeitos provenientes do aumento destas tornaram-se mais pronunciados, em termos dos graus de redução obtidos, com o decorrer do tempo de redução.

2. GRAUS DE METALIZAÇÃO (% Met)

As curvas de redução das pelotas, anteriormente analisadas, também foram expressas em função dos graus de metalização obtidos durante a redução das pelotas na mistura carvão-pelota.

As figuras 8 e 10 mostram os graus de metalização verificados ao longo do tempo, na temperatura de redução, para os carvões de Butiá-Recreio e de Charqueadas nos diferentes estados em que foram utilizados como redutores.

2.1. Influência da natureza do carvão, da presença de voláteis e da relação $C_{\text{fix}}/Fe_{\text{tot}}$

As conclusões são análogas às obtidas no Capítulo V, item 1. No entanto, cabe aqui que se faça algumas considerações a respeito da influência da presença dos voláteis.

A literatura é bastante escassa a respeito dos efeitos redutores provindos dos voláteis do carvão. Todavia Rose² verificou que as condições redutoras estabelecidas pelos voláteis, durante a redução de minérios de ferro em forno tubular rotativo, eram tais que não permitiam uma redução do minério até ferro metálico.

Baseado nos resultados encontrados por Rose², pretende-se analisar se durante os experimentos realizados com os carvões no estado normal os voláteis proporcionaram ou não condições redutoras que permitissem uma redução das pelotas até ferro metálico.

Durante o aquecimento da carga, tem-se a liberação dos voláteis do carvão, cujos constituintes redutores (CO , H_2) originam determinadas condições redutoras, principalmente, na faixa de $500\text{-}800^\circ\text{C}$. Dependendo da composição e da quantidade desses constituintes, pode-se obter ou não uma redução até ferro metálico.

Entretanto, quando a temperatura de aquecimento atinge, aproximadamente, 900°C , tem-se a efetivação, em termos cinéticos, da reação de Boudouard elevando, desta maneira, o potencial redutor dos gases formados durante o aquecimento. Quando da utilização dos carvões no estado normal como redutores (vide figuras 8 e 10), é ao chegar-se no tempo "0" min (950°C) que, praticamente, tem-se o início da formação de ferro metálico nas pelotas. Evidencia-se que só então passa a existir um potencial redutor para tal. Portanto, pode-se concluir que para que comece a metalização das pelotas é necessário que a reação de Boudouard passe a agir efetivamente, em termos de redução porque justamente as condições redutoras oriundas dos voláteis, por si só, não bastam. Portanto, os resultados aqui obtidos concordam, em termos de tendência, com aqueles verificados por Rose².

2.2. Parte inicial das curvas obtidas com os carvões de Butiá-Recreio e de Charqueadas desgaseificados

Observando-se as curvas de metalização obtidas com os carvões desgaseificados (figuras 8 e 10), nota-se um atraso no grau de metalização das pelotas no intervalo de 0-30 min, em que a carga permaneceu na temperatura de 950°C . Esse atraso pode ser assim explicado:

Pelo diagrama de Baur-Glössner (figura 4), tem-se que a reação de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$) encontra seu estado de equilíbrio para 950°C no ponto A ($\approx 98\%\text{CO}$). Quanto mais próxima ela se encontrar desse ponto, maior será o potencial redutor da mistura CO/CO_2 formada.

Durante o aquecimento da carga até a temperatura de redução, sabe-se que só a partir de aproximadamente 900°C é que a reação de Boudouard passa a se efetuar com velocidade considerável, tendendo desta maneira para o equilíbrio. Mas, a medida que a reação se dá na formação do agente redutor CO, este CO reage com os óxidos de ferro presentes, reduzindo-os e liberando CO_2 , que, por sua vez, reage com o carbono fixo do carvão formando novamente CO.

Sabe-se, também, que as reações de gaseificação do carvão são mais lentas que as de redução das pelotas e, conseqüentemente, a reação de Boudouard é impedida de atingir o seu estado de equilíbrio pelas reações de redução dos óxidos de ferro.

Quando da utilização dos carvões desgaseificados como redutores, tem-se no tempo "0" min um pequeno grau de redução das pelotas ($\approx 10\%$), o que leva a supor a existência de óxidos de ferro de altos graus de oxidação (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) e que ainda não foram reduzidos.

Construindo-se os gráficos das percentagens das fases presentes durante a redução das pelotas (vide Anexo) e tomando-se, como exemplo, o gráfico obtido com o carvão de Butiã-Recreio desgaseificado, na relação $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0,57$ (figura 13), nota-se que, no tempo "0", realmente, as pelotas se encontram reduzidas, principalmente, até magnetita ($\approx 60,6\%$), todavia apresentam uma certa porcentagem ($\approx 24,0\%$) de hematita que ainda não foi reduzida, porquanto não sofreram a ação redutora dos voláteis. A partir do tempo "0" min, até o tempo 30 min, o percentual de magnetita cai para $\approx 20,5\%$, o de wustita sobe para $\approx 65,0\%$, o de hematita chega a 0% e o de ferro metálico atinge $\approx 10,0\%$.

Ora, durante esse intervalo de tempo, o CO proveniente da reação de Boudouard foi consumido, principalmente, na redução de hematita para magnetita e desta para wustita, provocando assim um retardamento na formação de ferro metálico, isto é, as concentrações de CO, na mistura CO/CO_2 (potencial de redução) não permitiram que se obtivesse um grau de metalização mais elevado.

Para confirmar o que foi exposto, foi feita a análise dos gases formados, no intervalo de 0-30 min, na temperatura de redução, e os resultados obtidos estão relacionados na tabela 20.

Pelo diagrama de Baur-Glössner (figura 4), vê-se que o potencial redutor exigido para que se tenha uma redução até Fe^0 , a 950°C , está em torno de 70% CO e 30% CO_2 . De posse dos resultados da análise gasosa, pode-se verificar que esse potencial só é atingido para tempos superiores a ≈ 22 min confirmando, assim, o que foi anteriormente discutido.

As explicações dadas aqui, para o caso do carvão de Butiá-Recreio, são válidas também para o carvão de Charqueadas. As figuras 14 a 18 mostram os outros gráficos das fases presentes durante a redução das pelotas, obtidos quando do uso dos carvões como redutores, nas diferentes relações $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ usadas. Chama-se atenção para a semelhança do comportamento das fases nos diferentes gráficos, no intervalo 0-30 minutos.

O que foi discutido neste item está também ilustrado através de microfotografias de pelotas, obtidas para o caso em que foi usado o carvão de Butiá-Recreio desgaseificado na relação $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0,57$. As superfícies polidas podem ser vistas nas figuras 19, 20 e 21.

3. A REDUÇÃO DAS PELOTAS, NA MISTURA CARVÃO-PELOTA, COMO UMA REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

Para a velocidade de eliminação do oxigênio, no sistema carvão-pelota em estudo, pode-se aplicar:

$$v_o = \frac{dO}{dt} = K O (p_{\text{CO}} - p_{\text{CO}_E})$$

onde O é a quantidade de oxigênio existente em um tempo t , K é a constante de velocidade, p_{CO} é a pressão parcial existente de monóxido de carbono proveniente da reação de Boudouard e p_{CO_E} é a pressão parcial de monóxido de carbono no estado de equilíbrio (diagrama de Baur-Glössner).

Descrivendo-se a eliminação do oxigênio em função do grau de redução e considerando-se que a diminuição da quantidade de oxigênio corresponde a um aumento do grau de redução, a equação anterior pode ser assim escrita:

$$v_R = \frac{\Delta R}{\Delta t} = K (100-R)(p_{CO} - p_{CO_E})$$

sendo $R(= \% \text{ Red})$ menor que 100.

Se a velocidade de redução (v_R) das pelotas na mistura carvão-pelota for inversamente proporcional aos graus de redução obtidos durante a redução, poder-se-á dizer que a reação de redução obedece à lei das velocidades para reações de primeira ordem. Portanto, fazendo-se^{25,33}:

$$\frac{dR}{dt} = K(100 - R) \quad (1)$$

ou,

$$\frac{dR}{(100-R)} = K dt \quad (2)$$

integrando-se,

$$- \ln (100-R) = Kt + I \quad (3)$$

onde I é a constante de integração. O valor de I pode ser calculado na condição limite de $t = 0$ e $R = 0$.

Logo,

$$I = - \ln (100) \quad (4)$$

Combinando-se as equações (3) e (4), obtém-se:

$$\ln (100/100-R) = Kt$$

Plotando-se num gráfico $\ln (100/100-R)$ contra o tempo (t), a partir dos diversos graus de redução obtidos com os carvões, na mistura carvão-pelota a 950°C , ao longo do tempo de redução, pode-se verificar se a reação de redução dos óxidos de ferro obedece ou não à lei da velocidade de uma reação de primeira ordem.

Nas tabelas 21, 22 e 23 encontram-se compilados, respectivamente para as relações $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ 0,57, 0,51 e 0,40, os graus de redução, de metalização, os tempos de redução e os $\ln(100/100-R)$. Os valores dos graus de redução e de metalização foram obtidos a partir das respectivas curvas traçadas para os diferentes carvões utilizados como redutores. Os gráficos $\ln(100/100-R)$ vs. t podem ser vistos nas figuras 22, 23 e 24.

A linearidade dos pontos mostra, com boa aproximação, que a redução dos óxidos de ferro na mistura carvão-pelota apresentou-se como uma reação de primeira ordem. Todavia, pode-se observar nos gráficos que após um determinado tempo ocorre, em alguns casos, um desvio mais ou menos pronunciado da linearidade. Este desvio pode ser assim explicado:

Foi visto que durante a redução das pelotas, na mistura carvão-pelota, a etapa de gaseificação do carvão é mais lenta que aquela de redução das pelotas. Daí que se diz que a redução é influenciada decisivamente pelo material redutor, já que usando-se um carvão mais reativo altera-se a etapa mais lenta, isto é, a gaseificação do carbono fixo. Entretanto, com o decorrer da redução, e portanto com o aumento do grau de redução, a velocidade de redução vai tornando-se cada vez mais baixa podendo, assim, vir a exercer influência sobre a cinética da reação global. Os desvios apresentados nos gráficos representam, justamente, o fato de a etapa de redução começar a participar mais intensamente do controle cinético do sistema.

A partir do momento em que a etapa de redução passa a atuar de maneira mais intensa na cinética da reação global, a p_{CO} do sistema começa a aumentar em direção ao equilíbrio de Boudouard e, portanto, o desvio será mais ou menos pronunciado, dependendo da reatividade do carvão e da relação $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$. Quanto mais reativo for o carbono fixo do carvão, e maior a razão $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, o desvio será mais pronunciado. A figura 21 mostra, por exemplo, que o desvio foi mais pronunciado para o carvão de Butiã-Recreio normal (mais reativo) do que para o carvão de Charqueadas normal (menos reativo) e, comparando-se

os respectivos desvios com aqueles da figura 22, nota-se o efeito da variação da relação C_{fix}/Fe_{tot} .

Observando-se nos gráficos os tempos em que os pontos começam a sair da linearidade e comparando-se, nas respectivas tabelas, com os graus de redução e de metalização correspondentes, pode-se verificar que é somente para graus de redução elevados (em torno de 85% Red ou 80% Met) que a etapa de redução das pelotas passa a exercer influência na cinética do sistema. É por esta razão que em determinados casos os pontos se mantiveram sempre alinhados ou, em outras palavras, enquanto não foram obtidos graus de redução suficientes para que a etapa de redução se manifestasse significativamente os pontos não saíram da linearidade.

Ainda nos gráficos apresentados nas figuras 21, 22 e 23, verifica-se que as retas obtidas variam de inclinação conforme o carvão usado como redutor e a relação C_{fix}/Fe_{tot} . As inclinações representam as constantes de velocidade (K) da reação global de redução e os valores obtidos encontram-se, para cada caso, nas tabelas 21, 22 e 23. As constantes de velocidades servem, nas condições estudadas, como uma medida comparativa da reatividade efetiva dos carvões durante a redução das pelotas. As conclusões verificadas, em função da reatividade dos carvões, pela comparação das curvas de redução obtidas com os mesmos, estão novamente expressas, aqui, pelos valores das constantes de velocidade.

Foi visto também, em outras discussões, que a velocidade de redução depende, além da reatividade do carvão, da relação C_{fix}/Fe_{tot} ; daí a razão dos valores encontrados para as constantes de velocidade serem diferentes de uma relação C_{fix}/Fe_{tot} para outra. Entretanto, as diferenças entre as constantes de velocidade para uma mesma relação C_{fix}/Fe_{tot} mantiveram-se constantes, em valor absoluto, já que o aumento da razão C_{fix}/Fe_{tot} não altera a reatividade do carbono fixo do carvão. O que o aumento da razão C_{fix}/Fe_{tot} altera é a velocidade de redução, por razões de ordem física, isto é, aumenta-se o contato do CO_2 com o carvão e uma maior quantidade de CO é gerada,

obtendo-se um potencial redutor mais elevado, conforme discussões feitas quando da análise da influência da relação C_{fix} / Fe_{tot} . Ainda, pelos valores das constantes de velocidade encontradas, nota-se, quando do uso dos carvões de Charqueadas normal e Butiá-Recreio desgaseificado como redutores, que eles são bastante próximos. Porém, os graus de redução obtidos com o carvão de Charqueadas foram superiores aos obtidos com o carvão de Butiá-Recreio. A explicação reside no fato de que, quando foi usado o carvão de Charqueadas, as pelotas sofreram a ação redutora dos voláteis durante o aquecimento da carga e, portanto, os graus de redução obtidos no tempo "0" min foram mais elevados do que aqueles obtidos com o carvão de Butiá-Recreio. Fica, assim, evidenciado mais uma vez a importância dos voláteis sobre os graus de redução obtidos nas condições de ensaio.

Finalmente, pode-se observar nos gráficos $\ln(100/(100-R))$ vs. t que os pontos obtidos no tempo de redução "0" min, para os carvões no estado desgaseificado e que também encontram-se fora da linearidade, servem para reforçar o que foi discutido no Capítulo V, item 2.2.

VI. CONCLUSÕES

A partir das discussões feitas, durante a análise dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser enumeradas:

- 1 - O carvão de Butiã-Recreio não desgaseificado apresentou-se mais reativo que o carvão de Charqueadas também não desgaseificado.
- 2 - Quando desgaseificados, o carvão de Butiã-Recreio ainda apresentou-se mais reativo que o carvão de Charqueadas. Todavia, as diferenças existentes entre um e outro carvão, em termos de reatividade, diminuíram em relação àquelas verificadas quando ambos os carvões foram utilizados no estado não desgaseificado.
- 3 - Os constituintes redutores dos voláteis dos carvões de Butiã-Recreio e Charqueadas proporcionaram condições redutoras semelhantes e foram os responsáveis pela maior parte da redução exercida durante o aquecimento da mistura carvão-pelota.
- 4 - As condições redutoras oriundas dos voláteis não permitiram uma redução das pelotas até ferro metálico durante a etapa de aquecimento da mistura carvão-pelota. Porém, a ação redutora dos voláteis foi marcante sobre os resultados obtidos.
- 5 - O aumento da velocidade de redução das pelotas, pelo aumento da razão C_{fix} / Fe_{tot} , deveu-se, fundamentalmente, a fenômenos de ordem física.
- 6 - A reação global de redução das pelotas, nas misturas carvão-pelota, comportou-se, com boa aproximação, como uma reação de primeira ordem.
- 7 - A velocidade de redução das pelotas foi influenciada fortemente pelo material redutor, isto é, por sua reatividade, já que as etapas de gaseificação do carbono fixo dos car-

vões foram mais lentas que àquelas de redução. No entanto, a partir de graus de redução elevados ($\approx 85\%$ Red) as etapas de redução começaram a participar mais significativamente do controle cinético da reação global de redução.

- 8 - As constantes de velocidade encontradas, para a reação global de redução, servem como índice comparativo das diferentes reatividades apresentadas pelos carvões nas misturas carvão-pelota.

SUGESTÕES

Para a continuidade do presente trabalho, encontram-se formuladas a seguir algumas sugestões para futuras investigações.

- 1 - Estudar o efeito da variação da granulometria do carvão e também das pelotas, sobre a reação global de redução em ensaios realizados com misturas de carvão e pelotas.
- 2 - Estudar a influência de diferentes velocidades de aquecimento da mistura carvão-pelota, sobre o efeito redutor dos voláteis do carvão, assim como acompanhar a evolução da redução pelos voláteis através de ensaios de interrupção durante o aquecimento.
- 3 - Analisar a influência do teor de cinzas do carvão sobre a cinética da reação global de redução.
- 4 - Estender os estudos realizados para outros tipos de carvões, outras temperaturas e também para outros tipos de pelotas.
- 5 - Com o auxílio da microscopia ótica e eletrônica de varredura, estudar a morfologia da redução das pelotas, quando são utilizados carvões com diferentes reatividades como redutores.

A N E X O

1. CÁLCULO DAS PERCENTAGENS DAS FASES DE FERRO QUE SE FORMAM DURANTE A REDUÇÃO DAS PELOTAS

1.1. Via difratograma e análise química

Após os ensaios de redução realizados para os tempos iniciais (0 e 30 min), parte das pelotas foram enviadas para a análise química e parte para a análise por difratometria de raios X. Quando não era constatado a presença de hematita (Fe_2O_3), o cálculo do percentual de fases era feito baseado na análise química. Todavia, existindo a presença de hematita, não é possível determinar-se o percentual das fases via análise química, necessitando-se, para tal, o auxílio da análise difratométrica.

A seguir, apresenta-se um exemplo de cálculo das percentagens das fases, no caso em que se utilizou o carvão de Char queadas desgaseificado como redutor na relação $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0,40$ e no tempo "0" min, combinando-se os resultados da análise química das pelotas reduzidas com o respectivo difratograma.

a) Análise química:

| | | | |
|---------------------|--------|----------------------------|--------|
| % Fe^0 | = 0,5 | % Fe_{tot} | = 69,6 |
| % Fe^{++} | = 19,1 | % Red | = 9,9 |
| % Fe^{+++} | = 50,0 | % Red(peso) | = 10,8 |

b) Resultados obtidos da análise por difratometria de raios X - Semi-quantitativa:

| | | |
|---------------------------------------|----------|-----|
| Magnetita (Fe_3O_4) | = (++++) | = 5 |
| Hematita (Fe_2O_3) | = (++) | = 2 |
| Wustita (FeO) | = (+) | = 1 |
| Fe_α | = (+) | = 1 |

referindo-se os resultados da análise difratométrica a uma base 100 de cálculo e admitindo-se que o valor de 3,8 de ganga existente nas pelotas antes da redução (vide tabela 3) permaneça constante, cometendo-se assim um pequeno erro, tem-se:

$$5 + 2 + 1 + 1 = 9$$

e

$$100\% - 3,8\% = 96,2\%$$

logo:

$$\frac{\% \text{ Fe}_3\text{O}_4}{96,2\%} = \frac{5}{9}$$

$$\frac{\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{96,2\%} = \frac{2}{9}$$

$$\frac{\% \text{ FeO}}{96,2} = \frac{1}{9}$$

$$\frac{\% \text{ Fe}_\alpha}{96,2} = \frac{1}{9}$$

ou

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 53,44$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 21,38$$

$$\% \text{ FeO} = 10,69$$

$$\% \text{ Fe}_\alpha = 10,69$$

$$\% \text{ Ganga} = 3,80$$

c) Pela análise química tem-se que o $\% \text{ Fe} = 0,5$ e pelo difratograma o $\% \text{ Fe} = 10,69$. Fazendo-se a correção e distribuindo-se o excesso de ferro, proporcionalmente, entre as outras fases, obtêm-se:

$$10,69 - 0,5 = 10,19 \text{ (excesso de Fe)}$$

e

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{FeO} = 53,44 + 21,38 + 10,69 = 85,51$$

- excesso de Fe correspondente a magnetita - (M)

$$\frac{\% \text{Fe}_3\text{O}_4}{85,51} = \frac{M}{10,19} \quad \frac{53,44}{85,51} = \frac{M}{10,19}$$

$$M = 6,37$$

- excesso de Fe correspondente a hematita - (H)

$$\frac{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}{85,51} = \frac{H}{10,19} \quad \frac{21,38}{85,51} = \frac{H}{10,19}$$

$$H = 2,55$$

- excesso de Fe correspondente a wustita - (W)

$$\frac{\% \text{FeO}}{85,51} = \frac{W}{10,19} \quad \frac{10,69}{85,51} = \frac{W}{10,19}$$

$$W = 1,27$$

adicionando-se às fases o excesso de ferro correspondente, tem-se:

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = 53,44 + 6,37 = 59,81$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 21,38 + 2,55 = 23,93$$

$$\% \text{FeO} = 10,69 + 1,27 = 11,99$$

ou

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = 59,81$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 23,93$$

$$\% \text{FeO} = 11,99$$

$$\% \text{Fe}_\alpha = 0,50$$

$$\% \text{Ganga} = 3,80$$

d) Calculando-se a percentagem, em peso, de ferro em cada fase e respectivamente o ferro total, obtêm-se:

- % Fe na magnetita - (% Fe_M)

$$\frac{\% \text{Fe}_M}{72,40} = \frac{\% \text{Fe}_3\text{O}_4}{100}$$

$$\frac{\% \text{Fe}_M}{72,40} = \frac{59,81}{100} \quad \% \text{Fe}_M = 43,30$$

- % Fe na hematita - (% Fe_H)

$$\frac{\% \text{Fe}_H}{70,00} = \frac{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}{100}$$

$$\frac{\% \text{Fe}_H}{70,00} = \frac{23,93}{100} \quad \% \text{Fe}_H = 16,75$$

- % Fe na wustita - (% Fe_W)

$$\frac{\% \text{Fe}_W}{77,70} = \frac{\% \text{FeO}}{100}$$

$$\frac{\% \text{Fe}_W}{77,70} = \frac{11,99}{100} \quad \% \text{Fe}_W = 9,32$$

$$- \% \text{Fe}_{\text{tot}} = \% \text{Fe}_M + \% \text{Fe}_H + \% \text{Fe}_W + \% \text{Fe}_\alpha$$

$$\% \text{Fe}_{\text{tot}} = 43,30 + 16,75 + 9,32 + 0,50$$

$$\% \text{Fe}_{\text{tot}} = 69,87$$

e) Comparando-se o valor de % Fe_{tot} encontrado com aquele obtido via análise química e fazendo-se a correção do primeiro em relação ao segundo, de maneira proporcional ao % Fe existente em cada fase, tem-se:

$$\% \text{Fe}_{\text{tot}} \text{ calculado} = 69,87$$

$$\% \text{Fe}_{\text{tot}} \text{ via análise química} = 69,60$$

$$- \% \text{Fe}_{\text{M}} \text{ calculado} = 43,30$$

$$\text{correção: } \frac{43,3}{69,87} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{M}}}{69,60} \quad \% \text{Fe}_{\text{M}} = 43,13$$

$$- \% \text{Fe}_{\text{H}} \text{ calculado} = 16,75$$

$$\text{correção: } \frac{16,75}{69,87} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{H}}}{69,60} \quad \% \text{Fe}_{\text{H}} = 16,68$$

$$- \% \text{Fe}_{\text{W}} \text{ calculado} = 9,32$$

$$\text{correção: } \frac{9,32}{69,87} = \frac{\% \text{Fe}_{\text{W}}}{69,60} \quad \% \text{Fe}_{\text{W}} = 9,28$$

$$- \% \text{Fe}_{\alpha} \text{ calculado} = 0,50$$

$$\text{correção: } \frac{0,50}{69,87} = \frac{\% \text{Fe}_{\alpha}}{69,60} \quad \% \text{Fe}_{\alpha} = 0,50$$

f) Calculando-se, com os valores obtidos para as percentagens de ferro em cada fase, os respectivos percentuais em relação ao Fe_{tot} existente, pode-se obter o grau de redução das pelotas e comparar-se com aquele calculado via análise química.

Portanto:

$$- \% \text{Fe}_{\text{M}} = \frac{44,13}{69,60} \times 100 \quad \% \text{Fe}_{\text{M}} = 61,97$$

$$- \% \text{Fe}_{\text{H}} = \frac{16,68}{69,60} \times 100 \quad \% \text{Fe}_{\text{H}} = 23,96$$

$$- \% \text{Fe}_{\text{W}} = \frac{9,28}{69,60} \times 100 \quad \% \text{Fe}_{\text{W}} = 13,33$$

$$- \% \text{Fe}_{\alpha} = \frac{0,50}{69,60} \times 100 \quad \% \text{Fe}_{\alpha} = 0,72$$

e

$$\% \text{ Red} = \frac{150 - (\% \text{ Fe}_W + 4/3 \% \text{ Fe}_M + 1,5 \% \text{ Fe}_H)}{150} \times 100$$

$$\% \text{ Red} = \frac{150 - (13,33 + 82,63 + 35,94)}{150} \times 100$$

$$\% \text{ Red} \cong 12,00$$

O % Red obtido via análise química é de $\cong 10,00$, cometendo-se assim um erro de $\cong 20\%$, o qual é aceitável quando da utilização desse método.

g) Finalmente, recalculando-se as percentagens das fases em função das respectivas percentagens de ferro, obtêm-se:

$$- \frac{\% \text{ Fe}_3\text{O}_4}{100} = \frac{\% \text{ Fe}_M}{72,40}$$

$$\frac{\% \text{ Fe}_3\text{O}_4}{100} = \frac{43,13}{72,40}$$

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 59,57$$

$$- \frac{\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{100} = \frac{\% \text{ Fe}_H}{70,00}$$

$$\frac{\% \text{ Fe}_2\text{O}_3}{100} = \frac{16,68}{70,00}$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 23,83$$

$$- \frac{\% \text{ FeO}}{100} = \frac{\% \text{ Fe}_W}{77,70}$$

$$\frac{\% \text{ FeO}}{100} = \frac{9,28}{77,70}$$

$$\% \text{ FeO} = 11,94$$

e, portanto:

| | | |
|----------------------------------|---|-------|
| % Fe ₃ O ₄ | ≅ | 60,00 |
| % Fe ₂ O ₃ | ≅ | 23,80 |
| % FeO | ≅ | 11,90 |
| % Fe _α | ≅ | 0,50 |
| % Ganga | ≅ | 3,80 |

1.2. Via análise química

Só foi constatada a presença de hematita nos casos em que os carvões foram utilizados no estado desgaseificado como redutores e, assim mesmo, somente no tempo "0" min. Em todos os outros experimentos, as percentagens de fases foram calculadas via análise química.

Apresenta-se, aqui, um exemplo de cálculo que foi feito, quando se utilizou o carvão de Butiã-Recreio desgaseificado, na relação $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,57$ e no tempo de redução de 30 min.

a) Análise química das pelotas:

| | | | | | |
|--------------------|---|------|---------------------|---|------|
| % Fe ⁰ | = | 8,8 | % Fe ⁺⁺⁺ | = | 9,9 |
| % Fe ⁺⁺ | = | 56,5 | % Fe _{tot} | = | 75,2 |

b) Cálculo da percentagem de ferro, em cada fase:

- % Fe na magnetita - (% Fe_M)

$$\% Fe_M = \% Fe^{+++} \times 1,5$$

$$\% Fe_M = 9,9 \times 1,5$$

$$\% Fe_M = 14,8$$

- % Fe puro - (% Fe)

$$\% \text{ Fe} = \% \text{ Fe}^{\text{O}} = 8,8$$

- % Fe na wustita - (% Fe_W)

$$\% \text{ Fe}_W = \% \text{ Fe}_{\text{tot}} - (\% \text{ Fe}_M + \% \text{ Fe}^{\text{O}})$$

$$\% \text{ Fe}_W = 75,2 - (14,8 + 8,8)$$

$$\% \text{ Fe}_W = 51,6$$

c) Relacionando-se os valores encontrados com os respectivos percentuais , em peso, de Fe em cada fase, tem-se:

$$- \frac{\% \text{ Fe}_M}{72,40} = \frac{\% \text{ Fe}_3\text{O}_4}{100}$$

$$\frac{14,8}{72,40} = \frac{\% \text{ Fe}_3\text{O}_4}{100}$$

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 20,44\%$$

$$- \frac{\% \text{ Fe}_W}{77,70} = \frac{\% \text{ FeO}}{100}$$

$$\frac{51,6}{77,70} = \frac{\% \text{ FeO}}{100}$$

$$\% \text{ FeO} = 66,41$$

portanto:

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 20,44$$

$$\% \text{ FeO} = 66,41$$

$$\% \text{ Fe}^{\text{O}} = 8,80$$

considerando-se a % de ganga existente nas pelotas, obtêm-se:

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \% \text{ FeO} + \% \text{ Fe}^{\text{O}} + \% \text{ Ganga} = 100$$

$$20,44 + 66,41 + 8,80 + \% \text{ Ganga} = 100$$

$$\% \text{ Ganga} = 4,35\%$$

e finalmente:

$$\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = 20,44$$

$$\% \text{FeO} = 66,41$$

$$\% \text{Fe}^0 = 8,80$$

$$\% \text{Ganga} = 4,35$$

As tabelas 24 a 29 apresentam os valores das porcentagens de fases obtidos, para os diferentes tempos de redução a 950°C , com os carvões de Butiá-Recreio e Charqueadas desgasificados e nas relações $C_{\text{fix}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ usadas.

T A B E L A S

TABELA 1

| Série de carbonificação | Matérias voláteis | Teor-C (%) | Teor-H (%) | Teor-O+N (%) |
|--|-------------------|-------------|------------|--------------|
| Madeira | 80 | 50 | 6,0 | 44 |
| Turfa | 65 | 55 - 60 | 5,7 | 39 - 34 |
| Lignito | 60 - 50 | 65 - 72 | 6,0 - 5,3 | 28 - 21 |
| Carvão sub-betuminoso de longa chama e altíssimo teor de matérias voláteis | 45 - 40 | 75 - 80 | 5,8 - 5,5 | 19 - 13 |
| Carvão de alto teor de matérias voláteis | 35 - 28 | 80 - 87,5 | 5,5 - 5,0 | 10,0 - 7,5 |
| Carvão betuminoso | 28 - 19 | 87,5 - 89,5 | 5,0 - 4,5 | 7,5 - 5 |
| Carvão semi-antracitoso | 14 - 10 | 90,5 - 92 | 4,4 - 4 | 5 - 4 |
| Antracito | 10 | 91 | 4 - 2 | 4,0 |
| Grafite | 0 | 100 | 0 | 0 |

Tabela 1 - Análise elementar segundo idade, respectivamente, carbonificação (em base seca, sem cinzas e enxôfre).

TABELA 2

| Tipo de Carvão | Matérias voláteis (%) b.s.s.c. | Jazidas |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Lignito de baixo carbono | > 50 | Bohrung Elsdorg |
| Carvão betuminoso | 28 - 19 | Flöz Anna |
| Antracito | < 10 | Flöz Wasserbank |

Tabela 2 - Carvões europeus de crescentes graus de carbonificação, segundo Rose².

TABELA 3

| ANÁLISE QUÍMICA - PELOTAS | | | | |
|---------------------------|--------------------|----------------------------------|-------|-------|
| Ferro total % | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % |
| 67,6 | 2,08 | 0,76 | 0,84 | 0,10 |

TABELA 4

| ANÁLISE IMEDIATA - CARVÃO BUTIÃ-RECREIO | | | | |
|---|-------------------|-------------------------|------------------|--------------|
| AMOSTRA | C. Fixo % b.s. | Mat. Voláteis % b.s. | Cinzas % b.s. | Umidade % |
| 1 | 40,9 | 31,8 | 27,3 | 6,5 |
| 2 | 40,1 | 32,5 | 27,4 | 6,3 |
| 3 | 40,1 | 32,1 | 27,8 | 6,1 |
| 4 | 39,7 | 32,6 | 27,7 | 6,1 |
| MÉDIA | 40,2 | 32,25 | 27,55 | 6,2 |

TABELA 5

| ANÁLISE IMEDIATA - CARVÃO CHARQUEADAS | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------------|------------------|--------------|
| AMOSTRA | C. Fixo % b.s. | Mat. Voláteis % b.s. | Cinzas % b.s. | Umidade % |
| 1 | 43,4 | 29,0 | 27,6 | 5,2 |
| 2 | 43,0 | 28,8 | 28,2 | 6,1 |
| 3 | 43,7 | 28,7 | 27,6 | 5,9 |
| 4 | - | - | - | - |
| MÉDIA | 43,4 | 28,8 | 27,8 | 5,7 |

TABELA 6

| ANÁLISE IMEDIATA - CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO | | | | |
|--|-------------------|-------------------------|------------------|--------------|
| AMOSTRA | C. Fixo % b.s. | Mat. Voláteis % b.s. | Cinzas % b.s. | Umidade % |
| 1 | 61,3 | 1,7 | 37,0 | 1,3 |
| 2 | 60,7 | 1,7 | 37,6 | 2,1 |
| 3 | 61,9 | 1,3 | 36,8 | 1,4 |
| 4 | 59,8 | 1,7 | 38,6 | 2,8 |
| MÉDIA | 60,8 | 1,6 | 37,5 | 1,9 |

TABELA 7

| ANÁLISE IMEDIATA - CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO | | | | |
|--|-------------------|-------------------------|------------------|--------------|
| AMOSTRA | C. Fixo % b.s. | Mat. Voláteis % b.s. | Cinzas % b.s. | Umidade % |
| 1 | 61,7 | 1,1 | 37,2 | 1,7 |
| 2 | 61,5 | 1,1 | 37,4 | 1,1 |
| 3 | 61,4 | 1,1 | 37,5 | 1,4 |
| 4 | 61,4 | 1,1 | 37,5 | 1,5 |
| MÉDIA | 61,5 | 1,1 | 37,4 | 1,4 |

TABELA 8

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,57$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 5,0 | 54,8 | 13,4 | 73,2 | 6,8 | 31,8 | 26,0 |
| 30 | 33,4 | 39,6 | 6,5 | 79,5 | 42,0 | 58,6 | 56,5 |
| 60 | 63,5 | 18,1 | 5,0 | 86,6 | 73,3 | 80,3 | 79,2 |
| 90 | 76,7 | 7,3 | 5,6 | 89,6 | 85,6 | 88,3 | 87,9 |
| 120 | 92,1 | traços | - | 92,8 | 99,2 | 99,3 | 96,0 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | - | - | - | - | - | - | - |

TABELA 9

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,51$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 3,0 | 51,9 | 18,6 | 73,5 | 4,1 | 27,6 | 25,8 |
| 30 | 27,7 | 43,2 | 9,6 | 80,5 | 34,4 | 52,3 | 51,4 |
| 60 | 49,9 | 27,2 | 7,5 | 84,6 | 59,0 | 69,7 | 70,5 |
| 90 | 74,2 | 8,9 | 5,9 | 89,0 | 83,3 | 86,6 | 82,0 |
| 120 | 83,8 | 2,3 | 4,3 | 90,5 | 92,6 | 93,5 | 90,8 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | - | - | - | - | - | - | - |

TABELA 10

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,40$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Mat | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 2,3 | 41,3 | 28,6 | 72,2 | 3,2 | 22,2 | 23,0 |
| 30 | 26,3 | 44,5 | 8,9 | 79,7 | 33,0 | 51,6 | 49,5 |
| 60 | 46,3 | 29,6 | 7,9 | 83,8 | 55,2 | 67,0 | 66,4 |
| 90 | 67,5 | 15,5 | 5,8 | 88,8 | 76,0 | 81,8 | 77,8 |
| 120 | 81,4 | 7,5 | 3,1 | 92,0 | 88,4 | 91,1 | 87,7 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | - | - | - | - | - | - | - |

T A B E L A 11

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,57$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 1,1 | 24,4 | 45,8 | 71,3 | 1,5 | 12,9 | 11,2 |
| 30 | 8,8 | 56,5 | 9,9 | 75,2 | 11,7 | 36,7 | 37,5 |
| 60 | 31,0 | 36,8 | 11,8 | 79,6 | 38,9 | 54,3 | 50,9 |
| 90* | 44,1 | 32,3 | 7,2 | 83,6 | 52,7 | 65,6 | 61,4 |
| 120 | 55,3 | 23,8 | 7,5 | 86,6 | 63,8 | 73,0 | 72,8 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180* | 77,0 | 10,4 | 4,0 | 91,4 | 84,2 | 88,0 | 87,5 |

* Apenas um ensaio de redução

T A B E L A 12

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,51$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 0,8 | 16,4 | 52,2 | 69,4 | 1,1 | 9,0 | 8,8 |
| 30 | 5,5 | 60,2 | 9,4 | 75,1 | 7,3 | 34,0 | 36,0 |
| 60 | 26,5 | 44,7 | 9,1 | 80,3 | 33,0 | 51,6 | 49,5 |
| 90* | 35,8 | 37,8 | 7,9 | 81,5 | 43,9 | 59,4 | 58,2 |
| 120 | 49,0 | 28,4 | 7,6 | 85,0 | 57,6 | 68,8 | 67,4 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180* | 68,5 | 15,3 | 5,3 | 89,1 | 76,9 | 82,6 | 82,5 |

* Apenas um ensaio de redução

T A B E L A 13

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,40$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 0,9 | 21,3 | 48,0 | 70,2 | 1,2 | 11,4 | 10,8 |
| 30 | 4,1 | 61,4 | 10,0 | 75,5 | 5,4 | 32,5 | 35,7 |
| 60 | 21,5 | 42,2 | 13,2 | 76,9 | 28,0 | 46,2 | 44,9 |
| 90* | 33,8 | 37,5 | 10,0 | 81,3 | 41,6 | 56,9 | 54,2 |
| 120 | 43,5 | 32,2 | 8,4 | 84,1 | 51,7 | 64,5 | 65,3 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180* | 56,8 | 22,9 | 6,6 | 86,2 | 65,8 | 74,7 | 74,2 |

* Apenas um ensaio de redução

T A B E L A 14

| CARVÃO CHARQUEADAS NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,57$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-----------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 2,9 | 54,9 | 15,0 | 72,8 | 4,0 | 29,1 | 28,6 |
| 30 | 24,4 | 38,2 | 15,0 | 77,6 | 31,4 | 47,8 | 46,7 |
| 60 | 45,6 | 24,1 | 12,1 | 81,8 | 55,7 | 65,5 | 63,0 |
| 90* | 57,4 | 16,8 | 10,6 | 84,8 | 67,7 | 74,3 | 68,8 |
| 120* | 69,8 | 8,9 | 9,2 | 87,9 | 79,4 | 82,7 | 81,0 |
| 150* | 75,3 | 8,4 | 5,6 | 89,3 | 84,3 | 87,4 | 85,2 |
| 180* | 84,0 | 2,4 | 5,2 | 91,6 | 91,7 | 92,3 | 93,2 |

* Apenas um ensaio de redução

T A B E L A 15

| CARVÃO CHARQUEADAS NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,51$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-----------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 1,2 | 48,2 | 23,6 | 73,0 | 1,6 | 23,6 | 24,1 |
| 30 | 18,5 | 49,0 | 10,0 | 77,5 | 23,9 | 44,9 | 45,4 |
| 60 | 34,1 | 37,2 | 9,1 | 80,4 | 42,4 | 57,8 | 55,0 |
| 90* | 49,2 | 26,5 | 7,1 | 82,8 | 59,4 | 66,3 | 65,9 |
| 120* | 62,8 | 18,2 | 6,2 | 87,2 | 72,0 | 79,0 | 74,9 |
| 150* | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | 79,4 | 8,6 | 3,1 | 91,1 | 87,2 | 90,3 | 87,1 |

* Apenas um ensaio de redução

T A B E L A 16

| CARVÃO CHARQUEADAS NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,40$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-----------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 1,6 | 52,4 | 19,0 | 73,0 | 2,2 | 26,1 | 23,9 |
| 30 | 18,0 | 49,5 | 10,7 | 78,2 | 23,0 | 44,1 | 44,8 |
| 60 | 32,6 | 38,4 | 9,2 | 80,2 | 40,6 | 56,6 | 54,4 |
| 90* | 45,0 | 29,3 | 8,6 | 82,9 | 54,3 | 66,1 | 64,0 |
| 120* | 53,8 | 23,8 | 7,0 | 84,6 | 63,6 | 72,9 | 67,9 |
| 150* | 58,5 | 20,6 | 6,1 | 85,2 | 68,7 | 76,7 | 74,8 |
| 180 | 74,7 | 10,9 | 5,2 | 90,8 | 82,3 | 86,3 | 83,8 |

* Apenas um ensaio de redução

TABELA 17

| CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,57$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 0,6 | 24,9 | 44,2 | 69,7 | 0,9 | 12,8 | 13,4 |
| 30 | 6,2 | 57,4 | 10,1 | 73,7 | 8,4 | 34,4 | 34,7 |
| 60 | 19,5 | 49,2 | 8,1 | 76,8 | 25,4 | 46,7 | 45,5 |
| 90 | - | - | - | - | - | - | - |
| 120* | 40,2 | 32,6 | 8,8 | 81,6 | 49,3 | 62,6 | 59,7 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | 55,0 | 18,8 | 10,7 | 84,5 | 65,0 | 72,5 | 72,5 |

* Apenas um ensaio de redução

TABELA 18

| CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,51$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 0,7 | 21,7 | 47,9 | 70,3 | 1,0 | 11,3 | 10,8 |
| 30 | 2,0 | 61,2 | 11,7 | 74,9 | 2,7 | 30,0 | 34,4 |
| 60 | 15,0 | 52,4 | 9,3 | 76,7 | 19,6 | 42,3 | 43,2 |
| 90 | - | - | - | - | - | - | - |
| 120* | 29,4 | 40,6 | 10,2 | 80,2 | 36,7 | 53,0 | 54,8 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | 44,1 | 31,8 | 7,1 | 83,0 | 53,1 | 65,9 | 67,5 |

* Apenas um ensaio de redução

TABELA 19

| CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,40$ | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|--------------|
| TEMPO (min) | %Fe ⁰ | %Fe ⁺⁺ | %Fe ⁺⁺⁺ | %Fe _{tot} | % Met | % Red | % Red (Peso) |
| 00 | 0,5 | 19,1 | 50,0 | 69,6 | 0,7 | 9,9 | 10,8 |
| 30 | 1,8 | 60,6 | 11,5 | 73,9 | 2,4 | 29,8 | 32,9 |
| 60 | 10,7 | 55,6 | 9,8 | 76,1 | 14,1 | 38,4 | 42,0 |
| 90 | - | - | - | - | - | - | - |
| 120* | 26,4 | 44,0 | 8,9 | 79,0 | 33,3 | 51,8 | 50,8 |
| 150 | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | 35,5 | 37,0 | 9,0 | 81,5 | 43,5 | 58,7 | 60,7 |

* Apenas um ensaio de redução

T A B E L A 20

CARVÃO BUTIÁ-RECREIO DESGASEIFICADO
 $C_{fix}/F_{tot} = 0,57$
Composição dos gases gerados no sistema

| t min | %CO | %CO ₂ |
|----------|------|------------------|
| 5 | 56,4 | 43,6 |
| 10 | 59,6 | 40,4 |
| 16 | 64,8 | 35,2 |
| 22 | 69,6 | 30,4 |
| 29 | 71,8 | 28,2 |
| 35 | 72,2 | 27,8 |
| 60 | 73,0 | 27,0 |
| 90 | 75,4 | 24,6 |

TABELA 21

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO NÃO DESGASEIFICADO C_{fix}/Fe_{tot} 0,57 | | | | CARVÃO CHARQUEADAS NÃO DESGASEIFICADO C_{fix}/Fe_{tot} 0,57 | | | | CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO C_{fix}/Fe_{tot} 0,57 | | | | CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO C_{fix}/Fe_{tot} 0,57 | | | |
|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|
| K $1,7 \times 10^{-2}$ 1/s | | | | K $1,0 \times 10^{-2}$ 1/s | | | | K $0,9 \times 10^{-2}$ 1/s | | | | K $0,6 \times 10^{-2}$ 1/s | | | |
| t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ |
| 0 | 8 | 29 | 0,34 | 0 | 6 | 28 | 0,33 | 0 | — | 13 | 0,14 | 0 | — | 13 | 0,14 |
| 30 | 44 | 57 | 0,84 | 30 | 33 | 47 | 0,63 | 30 | 13 | 37 | 0,46 | 30 | 10 | 33 | 0,40 |
| 60 | 67 | 75 | 1,38 | 60 | 52 | 60 | 0,92 | 60 | 38 | 52 | 0,73 | 60 | 25 | 46 | 0,62 |
| 69 | 72 | 80 | 1,61 | 90 | 67 | 71 | 1,24 | 90 | 53 | 63 | 0,99 | 90 | 37 | 55 | 0,79 |
| 75 | 76 | 83 | 1,77 | 120 | 79 | 80 | 1,61 | 120 | 65 | 72 | 1,27 | 120 | 48 | 62 | 0,97 |
| 84 | 81 | 87 | 2,04 | 126 | 81 | 81 | 1,66 | 150 | 76 | 80 | 1,61 | 150 | 58 | 67 | 1,11 |
| 90 | 85 | 89 | 2,20 | 135 | 83 | 83 | 1,77 | 159 | 79 | 82 | 1,71 | 180 | 66 | 72 | 1,27 |
| 99 | 90 | 93 | 2,66 | 141 | 84 | 85 | 1,90 | 165 | 80 | 83 | 1,77 | | | | |
| 105 | 93 | 95 | 2,99 | 150 | 87 | 88 | 2,12 | 174 | 83 | 85 | 1,90 | | | | |
| 114 | 97 | 97 | 3,51 | 156 | 88 | 89 | 2,20 | 180 | 84 | 87 | 2,04 | | | | |
| 120 | 98 | 98 | 3,91 | 168 | 90 | 92 | 2,52 | | | | | | | | |
| | | | | 174 | 92 | 93 | 2,66 | | | | | | | | |
| | | | | 180 | 95 | 95 | 2,99 | | | | | | | | |

TABELA 22

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,51$ $K = 1,6 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | | CARVÃO CHARQUEADAS NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,51$ $K = 0,9 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | | CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,51$ $K = 0,8 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | | CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,51$ $K = 0,5 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | |
|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|
| t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ |
| 0 | 6 | 26 | 0,30 | 0 | 5 | 26 | 0,30 | 0 | — | 10 | 0,11 | 0 | — | 12 | 0,13 |
| 30 | 40 | 53 | 0,75 | 30 | 28 | 44 | 0,58 | 30 | 10 | 35 | 0,43 | 30 | 7 | 32 | 0,38 |
| 60 | 62 | 71 | 1,24 | 60 | 45 | 55 | 0,80 | 60 | 33 | 49 | 0,67 | 60 | 20 | 44 | 0,58 |
| 78 | 73 | 80 | 1,61 | 90 | 60 | 66 | 1,08 | 90 | 47 | 60 | 0,92 | 90 | 31 | 51 | 0,71 |
| 84 | 76 | 82 | 1,71 | 120 | 72 | 75 | 1,39 | 120 | 59 | 69 | 1,17 | 120 | 40 | 58 | 0,87 |
| 90 | 80 | 84 | 1,83 | 135 | 76 | 79 | 1,56 | 150 | 69 | 76 | 1,43 | 150 | 49 | 63 | 0,99 |
| 96 | 83 | 87 | 2,04 | 150 | 80 | 82 | 1,71 | 180 | 76 | 82 | 1,71 | 180 | 56 | 66 | 1,08 |
| 105 | 87 | 89 | 2,21 | 156 | 82 | 84 | 1,83 | | | | | | | | |
| 111 | 90 | 91 | 2,41 | 165 | 84 | 86 | 1,97 | | | | | | | | |
| 120 | 93 | 93 | 2,66 | 171 | 85 | 87 | 2,04 | | | | | | | | |
| | | | | 180 | 87 | 89 | 2,21 | | | | | | | | |

TABELA 23

| CARVÃO BUTIÃ-RECREIO NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,40$ $K = 1,5 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | | CARVÃO CHARQUEADAS NÃO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,40$ $K = 0,8 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | | CARVÃO BUTIÃ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,40$ $K = 0,7 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | | CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,40$ $K = 0,4 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ | | | |
|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|---|------|------|-------------------------------------|
| t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ | t min | %Met | %Red | $\ln\left(\frac{100}{100-R}\right)$ |
| 0 | 3 | 23 | 0,26 | 0 | 3 | 23 | 0,26 | 0 | — | 8 | 0,08 | 0 | — | 8 | 0,08 |
| 30 | 34 | 50 | 0,69 | 30 | 24 | 41 | 0,53 | 30 | 7 | 32 | 0,38 | 30 | 4 | 30 | 0,36 |
| 60 | 56 | 67 | 1,11 | 60 | 40 | 53 | 0,75 | 60 | 26 | 46 | 0,62 | 60 | 15 | 40 | 0,51 |
| 90 | 74 | 80 | 1,61 | 90 | 54 | 63 | 0,99 | 90 | 40 | 56 | 0,82 | 90 | 25 | 48 | 0,65 |
| 96 | 76 | 82 | 1,71 | 120 | 65 | 71 | 1,24 | 120 | 51 | 64 | 1,02 | 120 | 33 | 53 | 0,75 |
| 105 | 82 | 85 | 1,90 | 150 | 74 | 77 | 1,47 | 150 | 61 | 70 | 1,20 | 150 | 41 | 57 | 0,84 |
| 111 | 85 | 87 | 2,04 | 180 | 81 | 83 | 1,77 | 180 | 69 | 76 | 1,43 | 180 | 47 | 60 | 0,92 |
| 120 | 89 | 89 | 2,21 | | | | | | | | | | | | |

TABELA 24

| CARVÃO BUTIÁ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,57$ | | | | | |
|---|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| TEMPO min | %Fe | %FeO | %Fe ₃ O ₄ | %Fe ₂ O ₃ | %Ganga |
| 00 | 1,10 | 12,12 | 60,58 | 24,14 | 3,80 |
| 30 | 8,80 | 66,41 | 20,44 | - | 4,30 |
| 60 | 31,00 | 40,00 | 24,30 | - | 4,70 |
| 90 | 44,10 | 36,93 | 14,91 | - | 4,00 |
| 120 | 55,30 | 25,87 | 15,47 | - | 3,40 |
| 150 | - | - | - | - | - |
| 180 | 77,00 | 10,80 | 8,30 | - | 3,90 |

TABELA 25

| CARVÃO BUTIÁ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,51$ | | | | | |
|---|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| TEMPO min | %Fe | %FeO | %Fe ₃ O ₄ | %Fe ₂ O ₃ | %Ganga |
| 00 | 0,80 | 11,84 | 59,25 | 23,57 | 4,50 |
| 30 | 5,50 | 71,43 | 19,47 | - | 3,60 |
| 60 | 26,50 | 51,67 | 18,85 | - | 3,00 |
| 90 | 35,80 | 43,63 | 16,32 | - | 4,20 |
| 120 | 49,00 | 31,72 | 15,73 | - | 3,50 |
| 150 | - | - | - | - | - |
| 180 | 68,50 | 16,28 | 10,95 | - | 4,20 |

TABELA 26

| CARVÃO BUTIÁ-RECREIO DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,40$ | | | | | |
|---|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| TEMPO min | %Fe | %FeO | %Fe ₃ O ₄ | %Fe ₂ O ₃ | %Ganga |
| 00 | 0,90 | 11,98 | 59,81 | 23,86 | 3,80 |
| 30 | 4,10 | 72,60 | 20,75 | - | 2,50 |
| 60 | 21,50 | 45,82 | 21,50 | - | 5,30 |
| 90 | 33,80 | 41,85 | 20,66 | - | 3,70 |
| 120 | 43,50 | 36,04 | 17,42 | - | 3,00 |
| 150 | - | - | - | - | - |
| 180 | 56,80 | 25,20 | 13,70 | - | 4,30 |

TABELA 27

| CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,57$ | | | | | |
|---|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| TEMPO min | %Fe | %FeO | %Fe ₃ O ₄ | %Fe ₂ O ₃ | %Ganga |
| 00 | 0,60 | 13,51 | 67,81 | 13,57 | 3,80 |
| 30 | 6,20 | 67,44 | 20,87 | - | 5,50 |
| 60 | 19,50 | 58,12 | 16,75 | - | 5,60 |
| 90 | - | - | - | - | - |
| 120 | 40,23 | 36,23 | 18,26 | - | 5,30 |
| 150 | - | - | - | - | - |
| 180 | 54,92 | 17,41 | 22,17 | - | 5,50 |

TABELA 28

| CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,51$ | | | | | |
|---|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| TEMPO min | %Fe | %FeO | %Fe ₃ O ₄ | %Fe ₂ O ₃ | %Ganga |
| 00 | 0,70 | 12,04 | 60,12 | 23,88 | 3,80 |
| 30 | 2,00 | 71,24 | 24,21 | - | 2,50 |
| 60 | 15,00 | 61,40 | 19,30 | - | 4,30 |
| 90 | - | - | - | - | - |
| 120 | 29,40 | 45,62 | 21,16 | - | 3,80 |
| 150 | - | - | - | - | - |
| 180 | 44,10 | 36,42 | 14,67 | - | 4,80 |

TABELA 29

| CARVÃO CHARQUEADAS DESGASEIFICADO $C_{fix}/Fe_{tot} : 0,40$ | | | | | |
|---|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| TEMPO min | %Fe | %FeO | %Fe ₃ O ₄ | %Fe ₂ O ₃ | %Ganga |
| 00 | 0,50 | 11,90 | 60,00 | 23,80 | 3,80 |
| 30 | 1,80 | 70,67 | 23,80 | - | 3,70 |
| 60 | 10,70 | 65,23 | 20,29 | - | 3,80 |
| 90 | - | - | - | - | - |
| 120 | 26,40 | 50,93 | 18,40 | - | 4,20 |
| 150 | - | - | - | - | - |
| 180 | 35,50 | 41,85 | 18,69 | - | 3,90 |

F I G U R A S

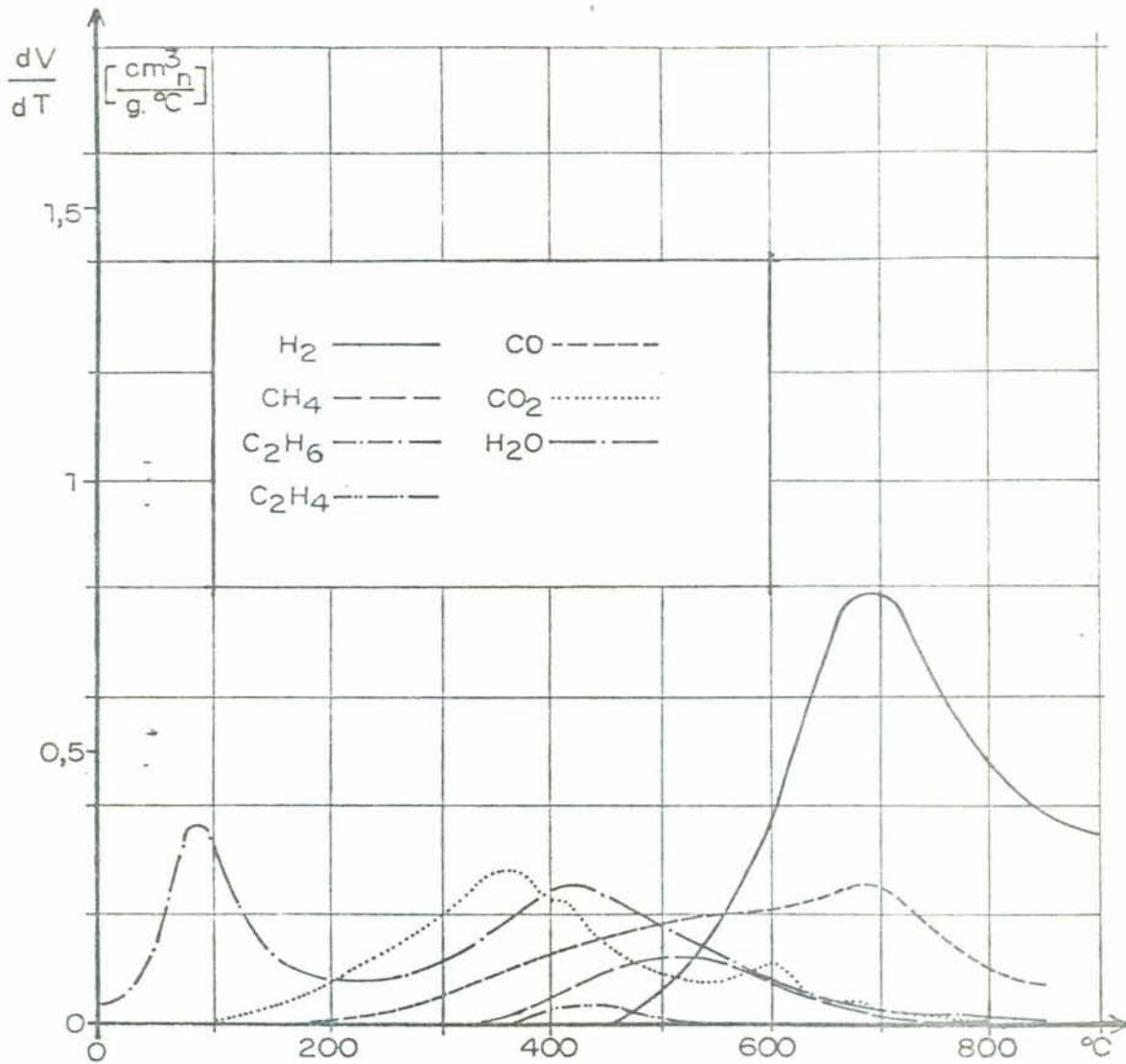


FIGURA 1

Curvas de desgaseificação obtidas por Rose²⁻
 Lignito de baixo carbono
 Jazida de Elsdorf

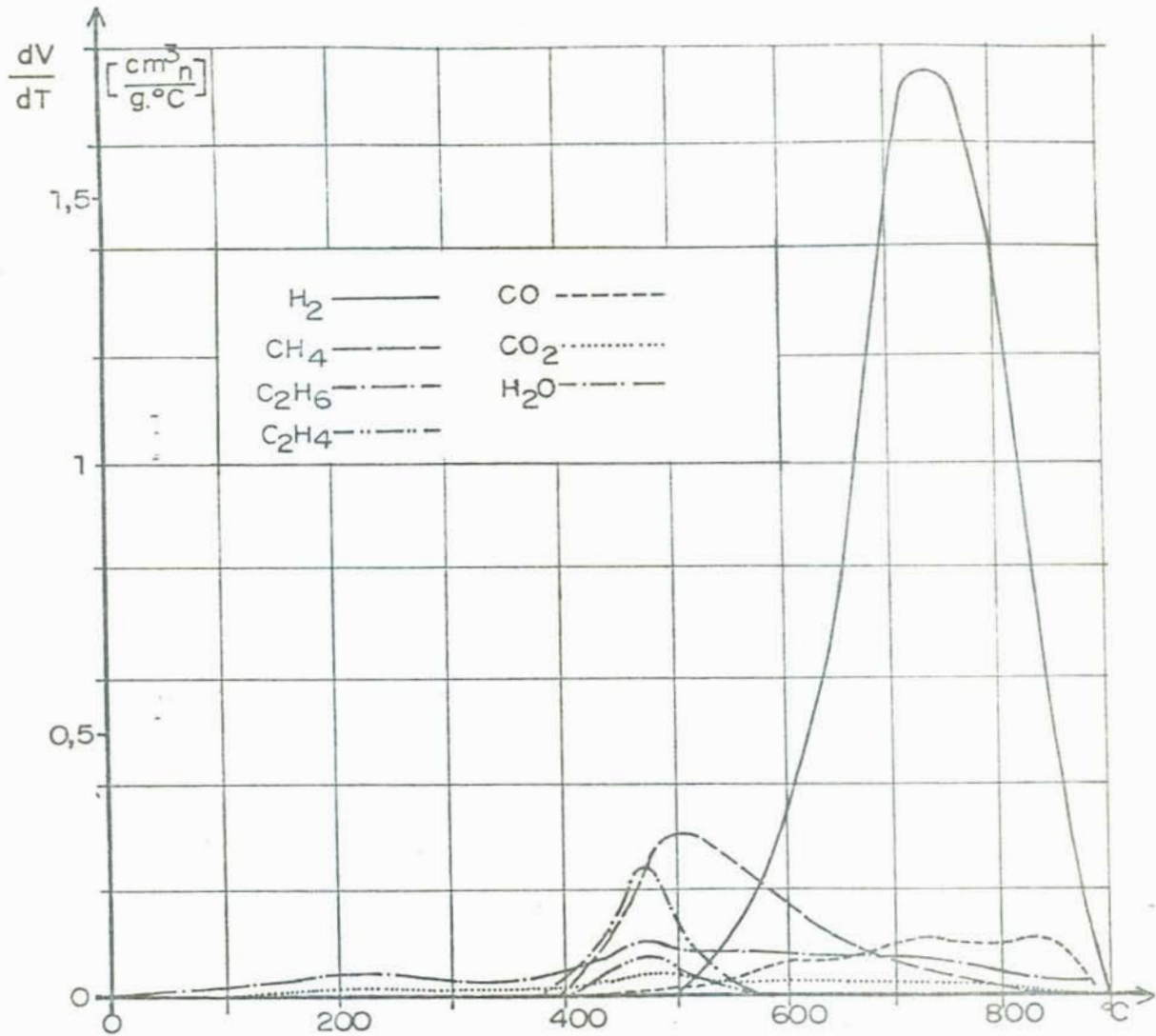


FIGURA 2

Curvas de desgaseificação obtidas por Rose²
 Carvão Betuminoso
 Jazida de Anna

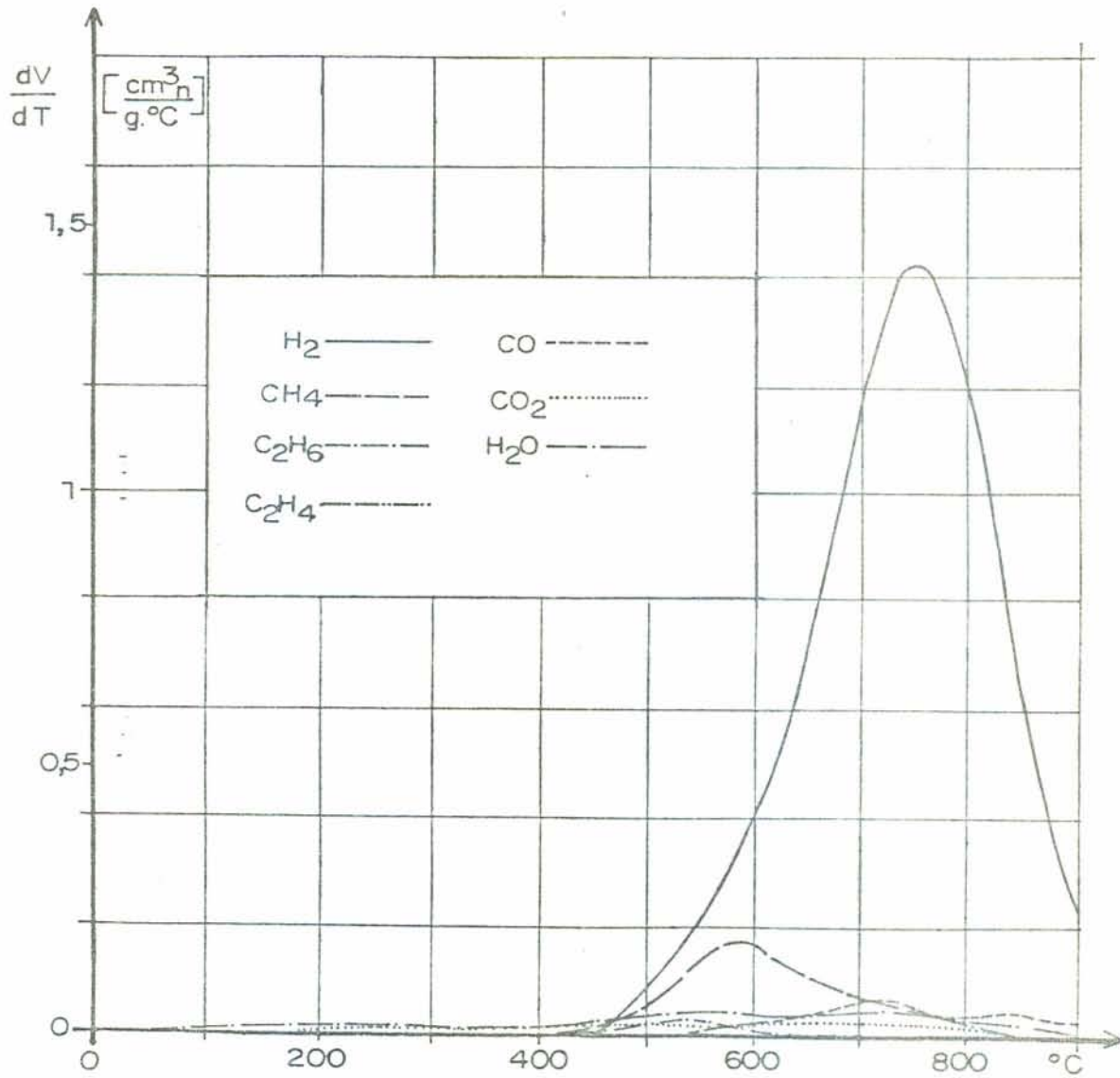


FIGURA 3

Curvas de desgaseificação obtidas por Rose²
 Antracito
 Jazidas de Wasserbank

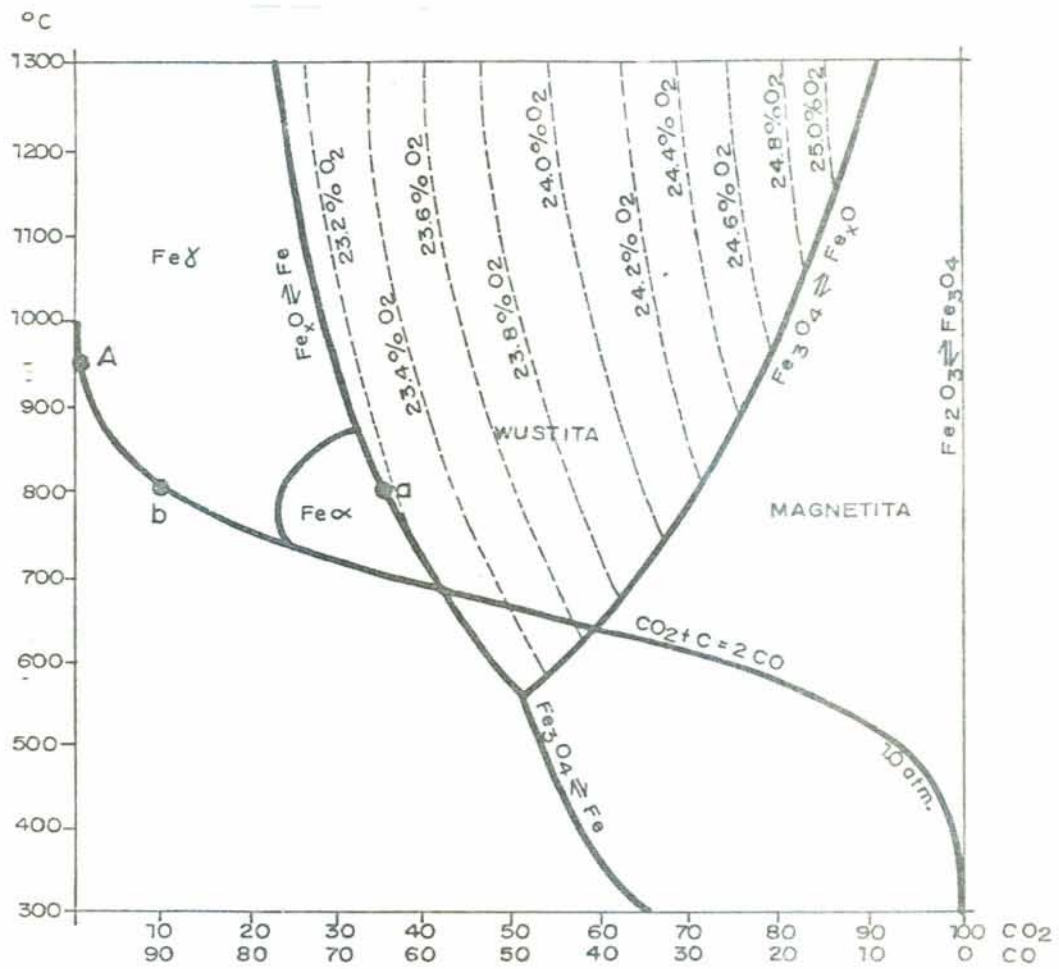
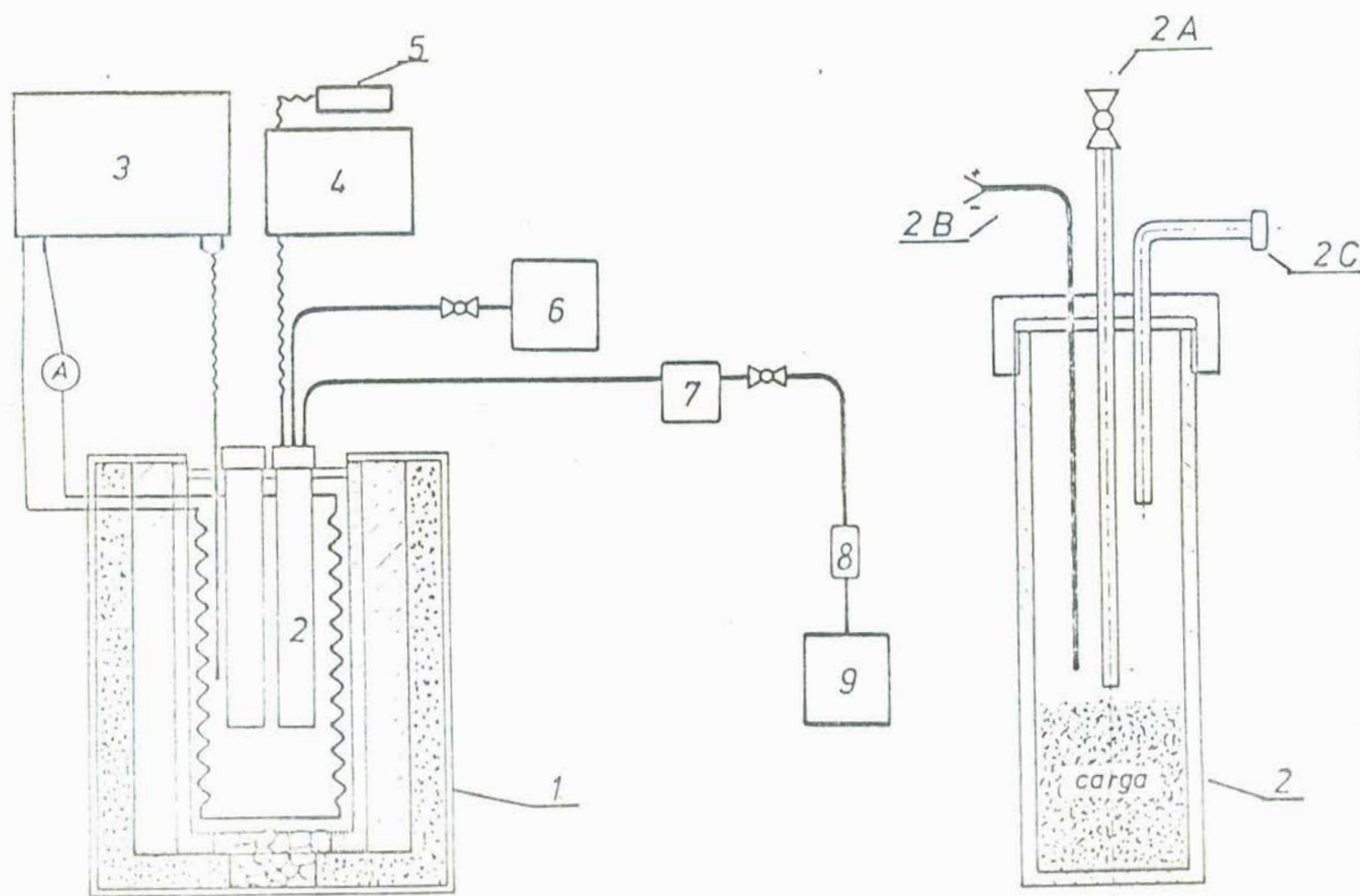


FIGURA 4

Diagrama oxidação redução no Baur-Glössner



- 1. Forno elétrico.
- 2. Reator.
 - 2A. entrada de H_2 (resfriamento)
 - 2B. termopar Cr - Al
 - 2C. saída de gases
- 3. Painel de controle do forno.
- 4. Registrador de temperatura.
- 5. Milivoltagem digital.
- 6. Nitrogênio para o resfriamento.
- 7. Frascos lavadores.
- 8. Filtro de algodão.
- 9. Aparelho de Orsat.

FIGURA 5.

Aparelhagem utilizada

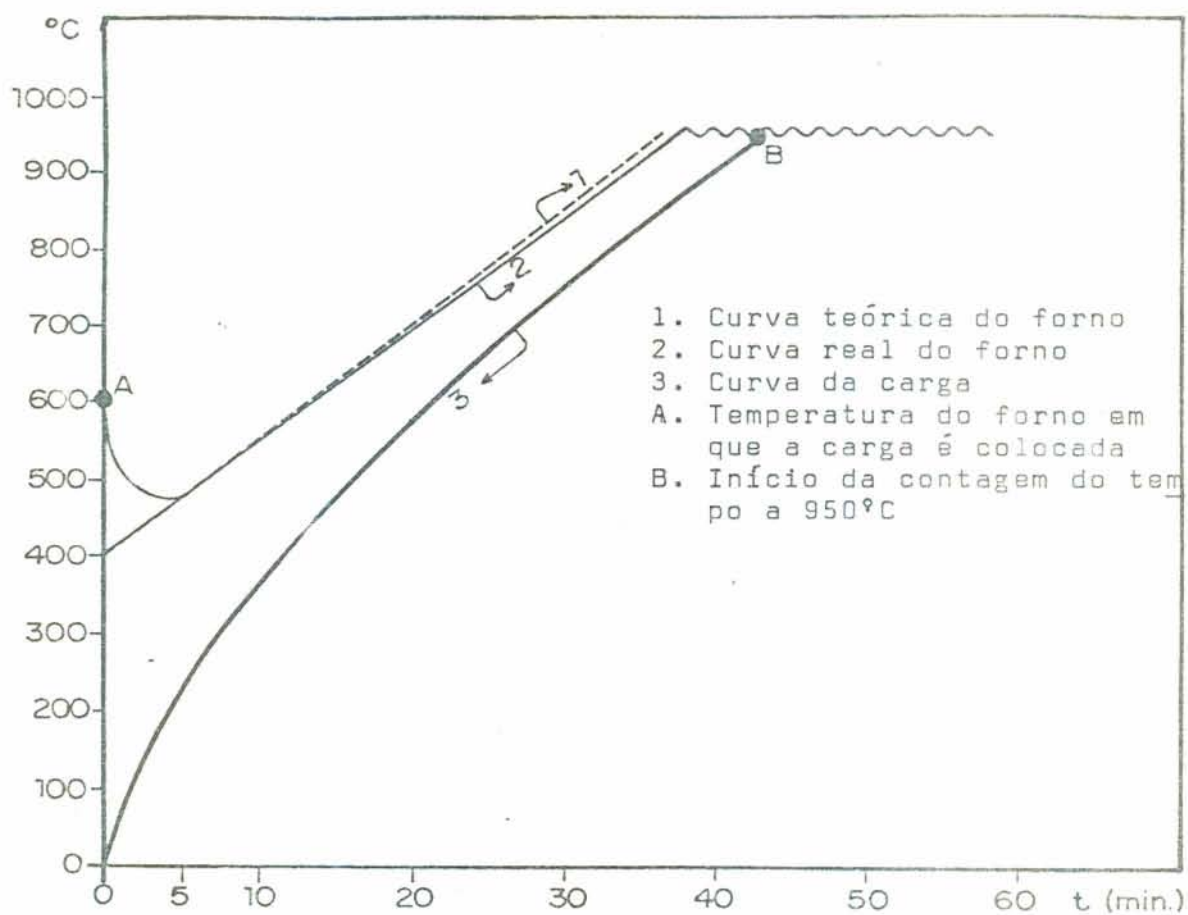


FIGURA 6

Curva de aquecimento do forno e da carga para uma velocidade de aquecimento de 15°C/min.

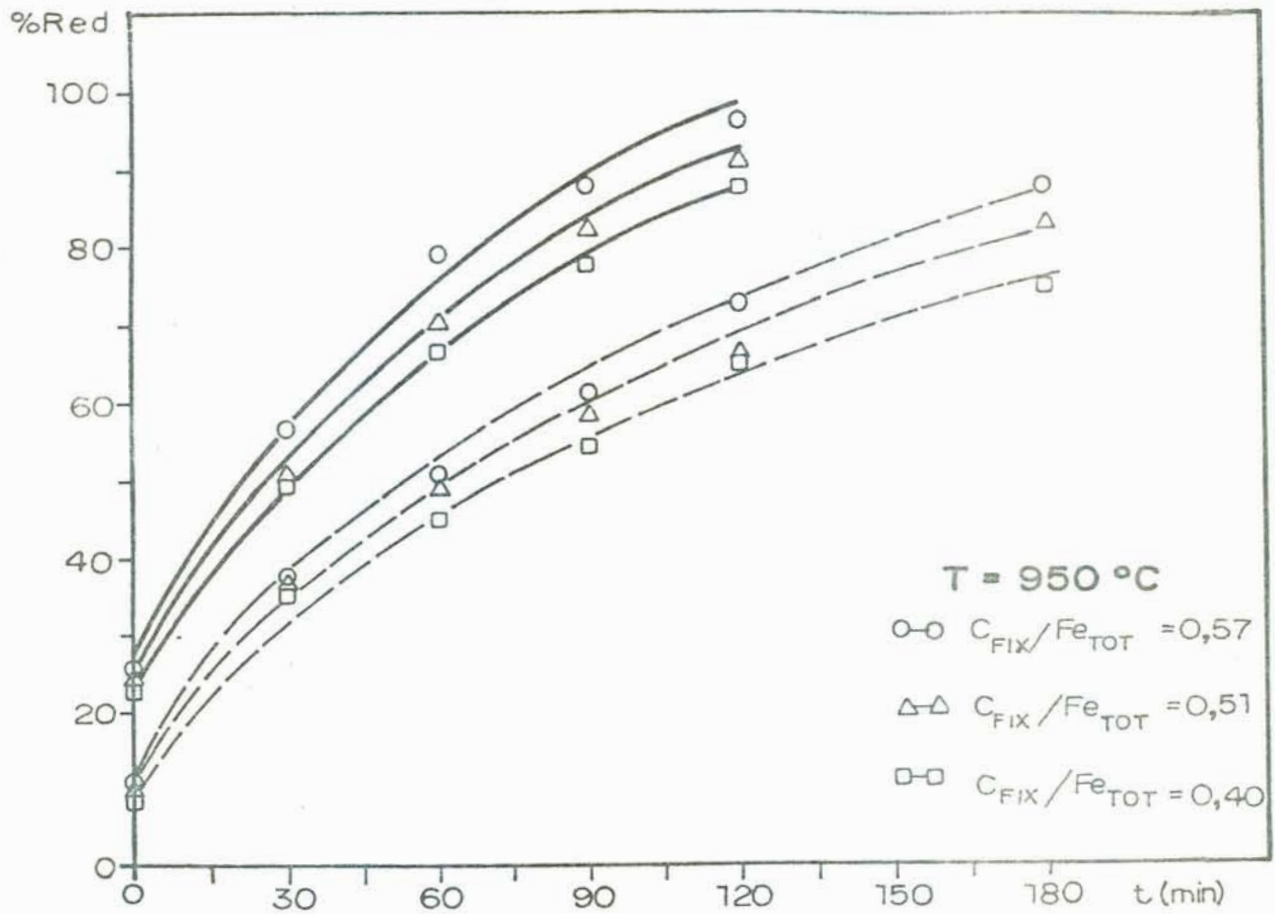


FIGURA 7

Carvão Butiá-Recreio não desgaseificado: _____

Carvão Butiá-Recreio desgaseificado: - - - - -

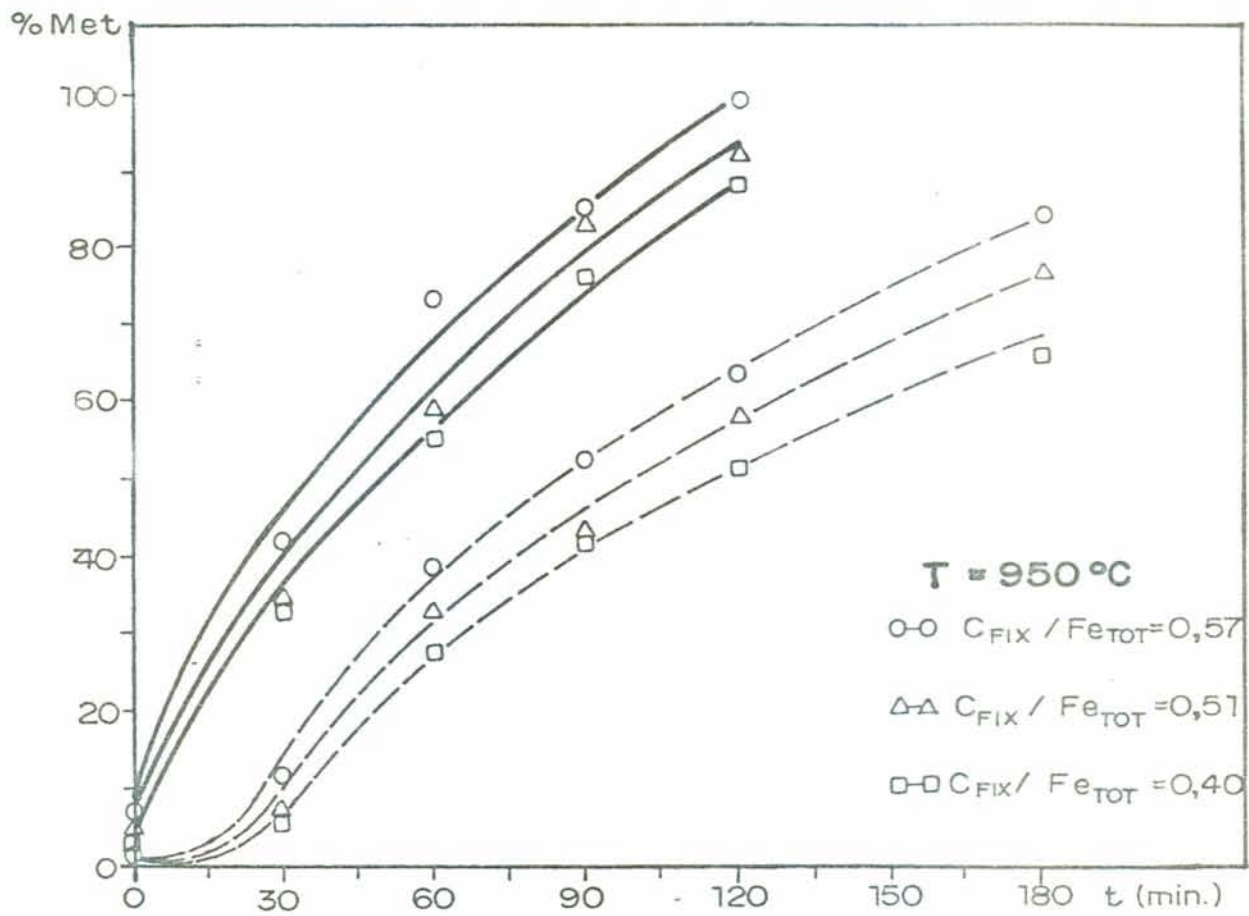


FIGURA 8

Carvão Butiá-Recreio não degaseificado: _____
 Carvão Butiá-Recreio degaseificado: - - - - -

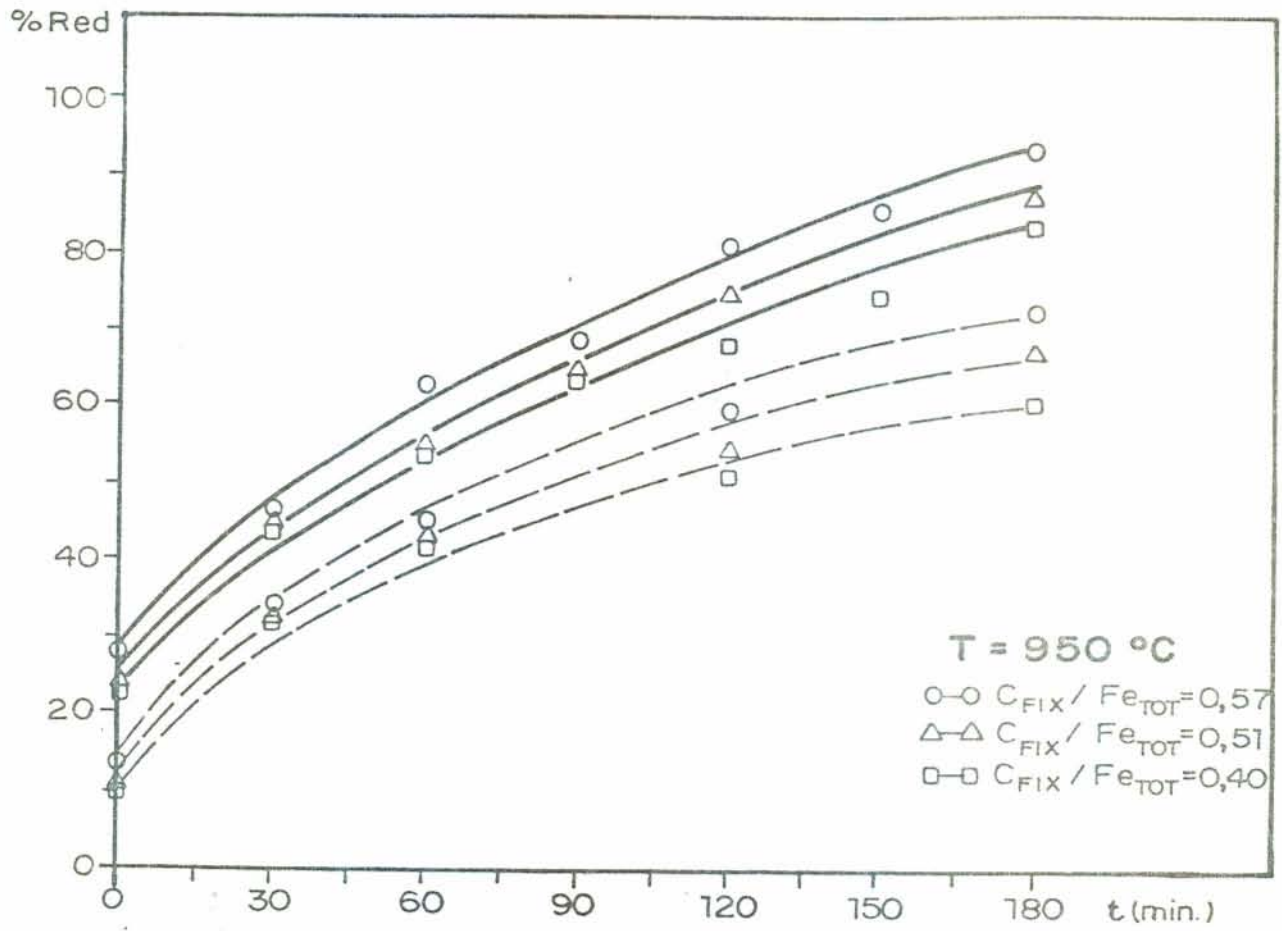


FIGURA 9

Carvão Charqueadas não desgaseificado: ———
 Carvão Charqueadas desgaseificado: - - - -

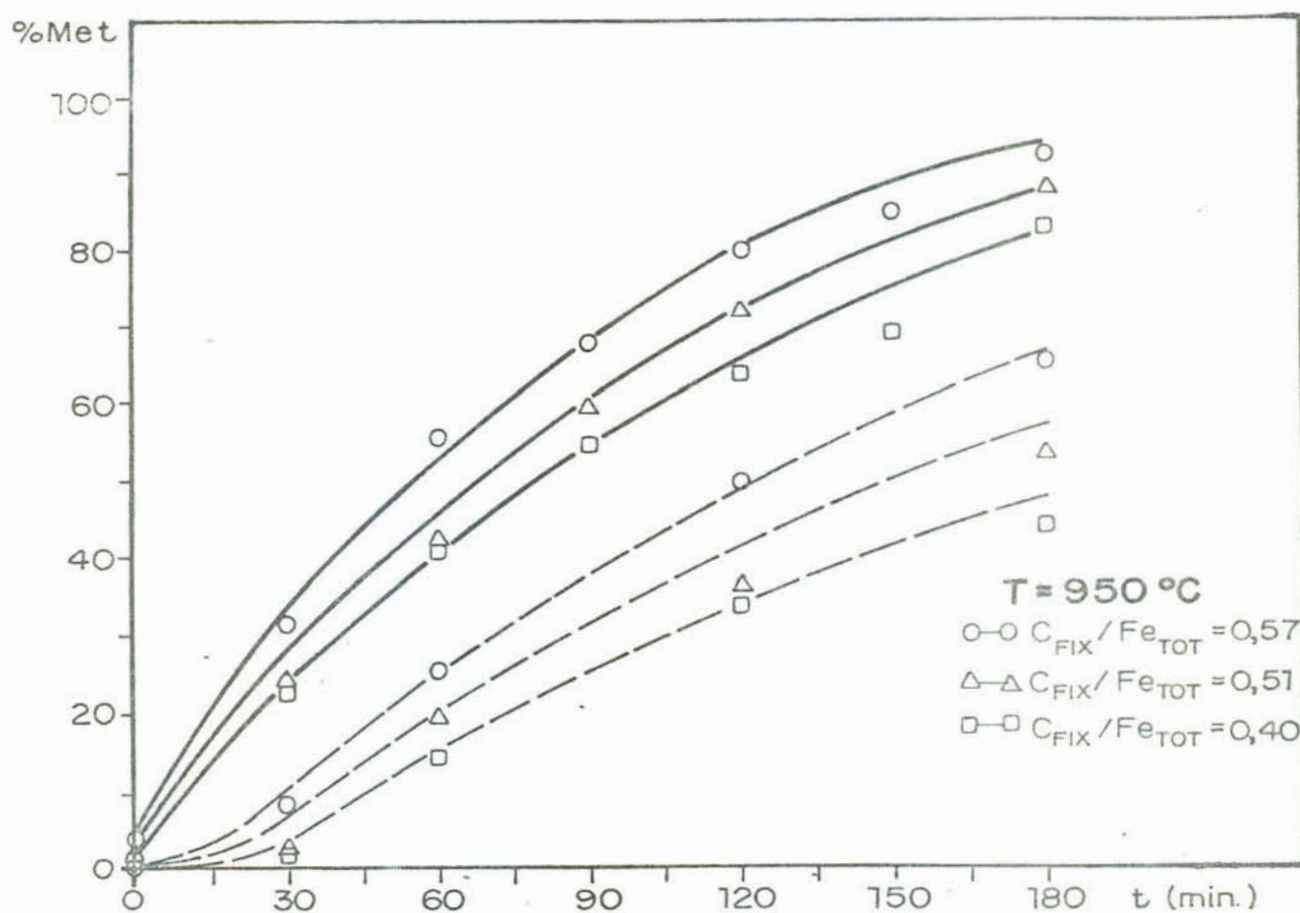


FIGURA 10

Carvão Charqueadas não degaseificado: _____

Carvão Charqueadas degaseificado: - - - - -

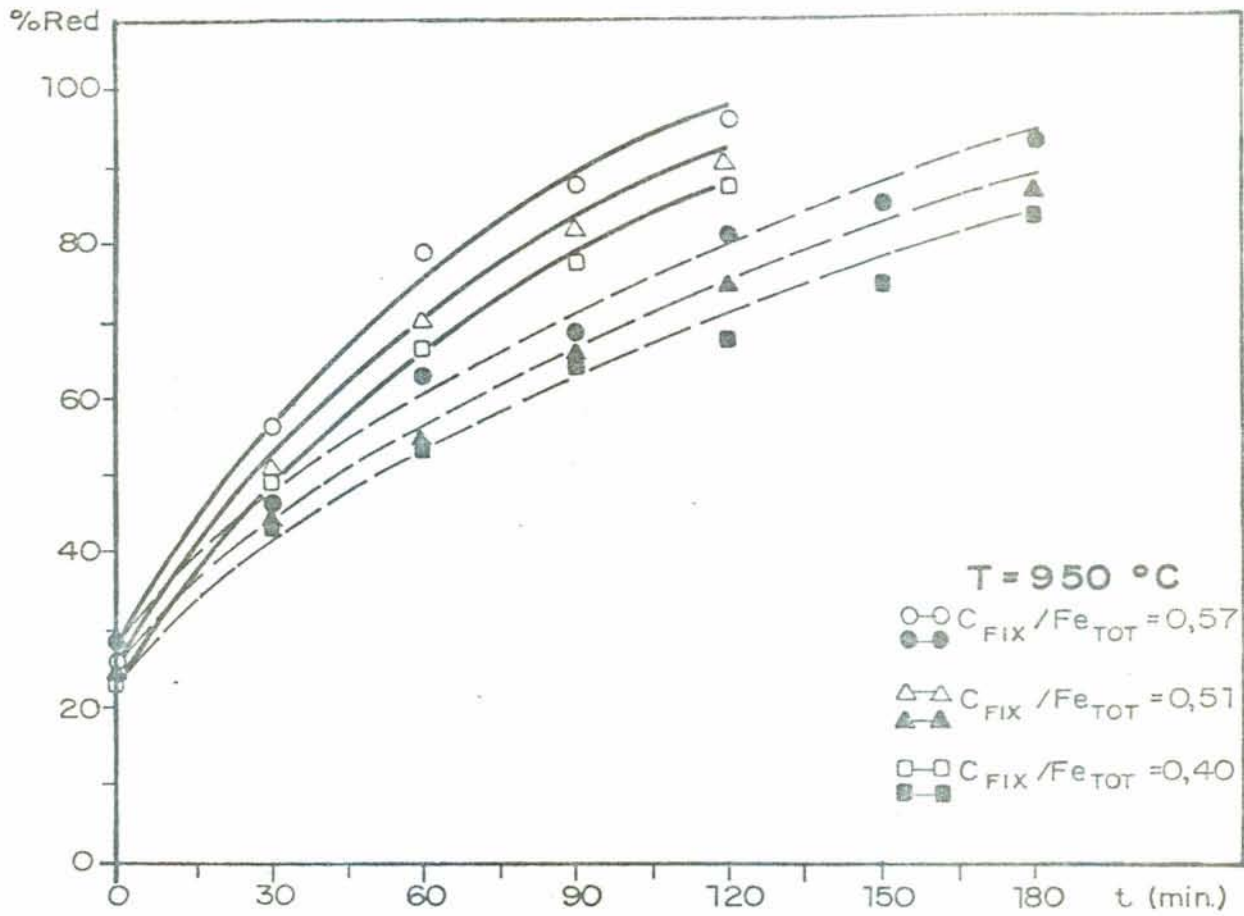


FIGURA 11

Carvão Butiá-Recreio não desgaseificado: _____

Carvão Charqueadas não desgaseificado: - - - - -

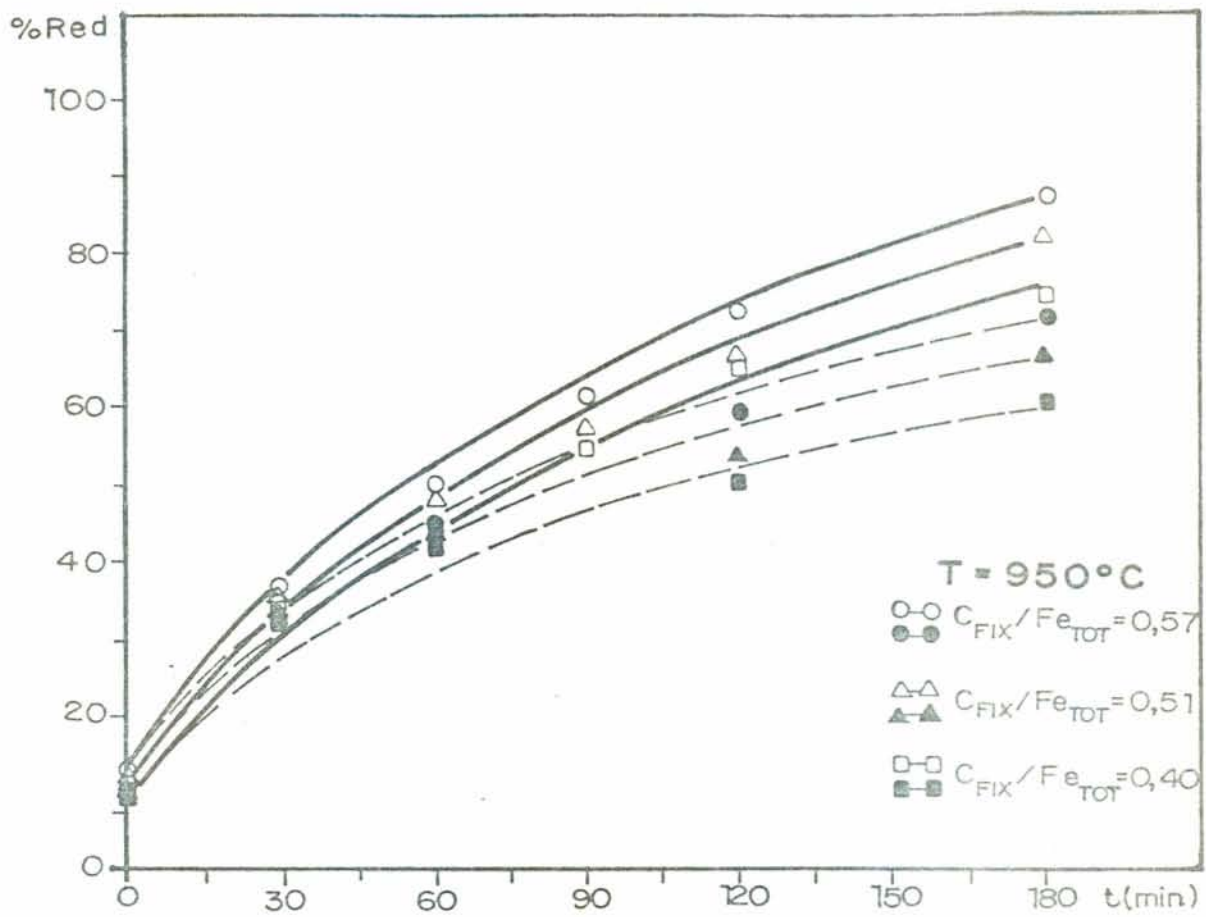


FIGURA 12

Carvão Butiá-Recreio desgaseificado: _____

Carvão Charqueadas desgaseificado: - - - - -

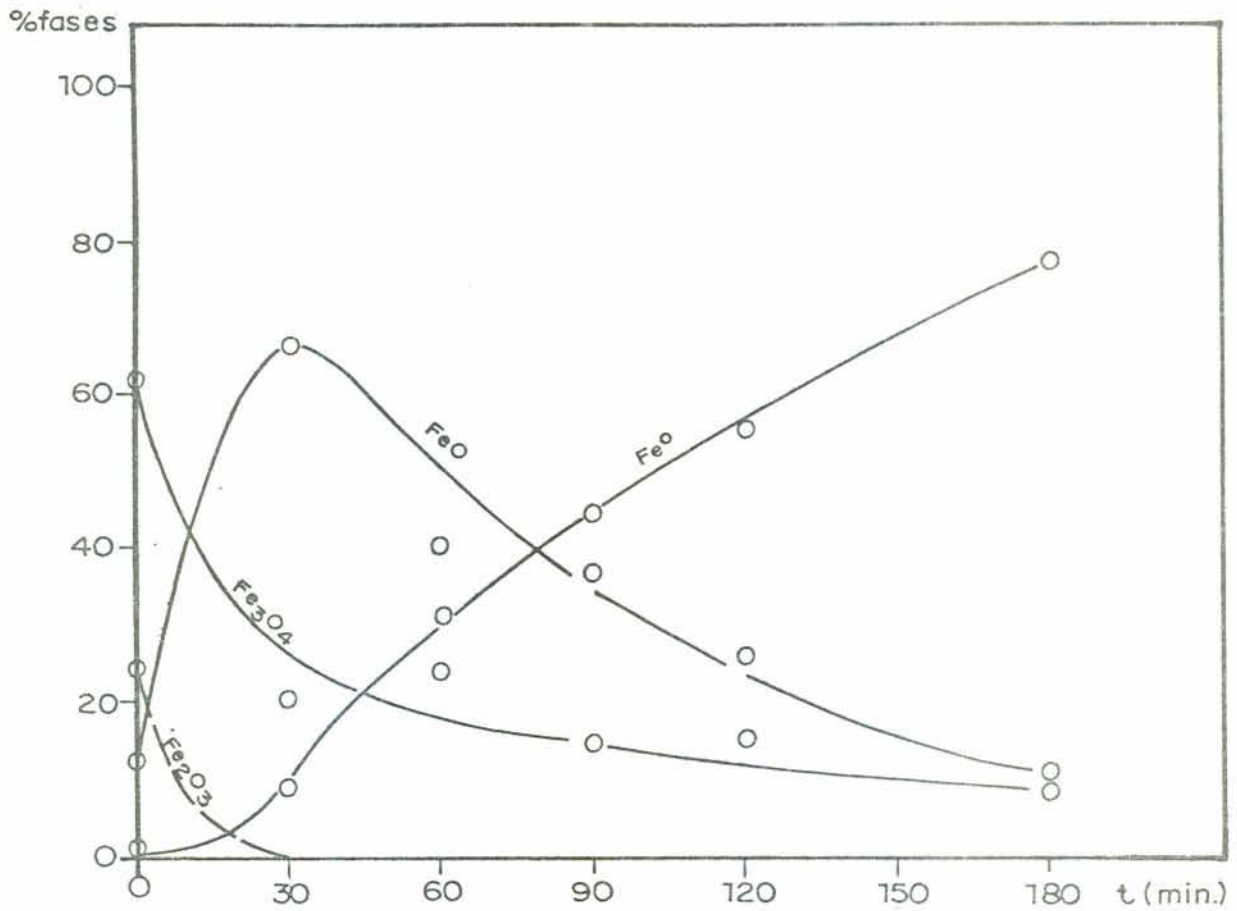


FIGURA 13

Gráfico dos % fases vs t obtidos com o carvão de Butiá-Recreio desgaseificado $C_{fix}/F_{etot} = 0,57$

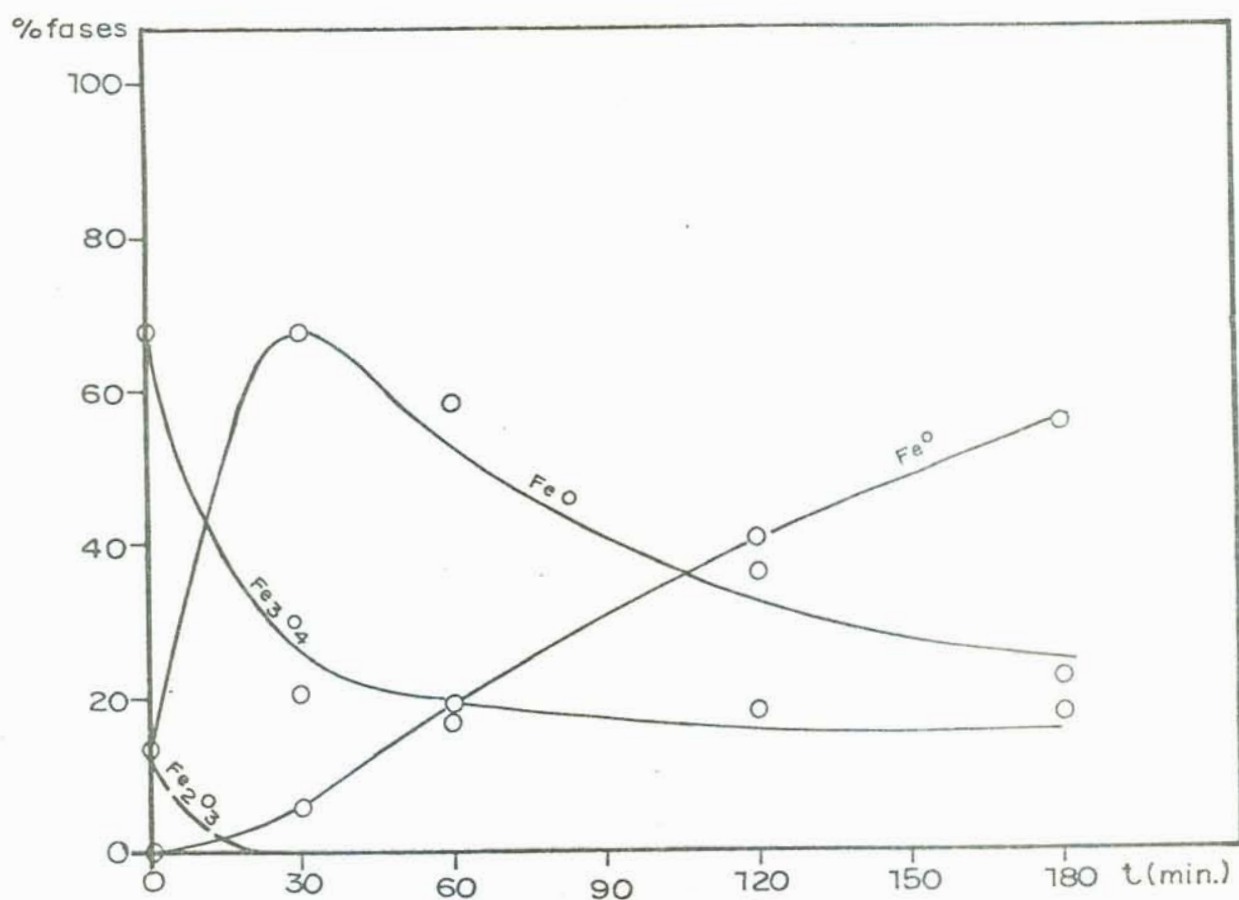


FIGURA 14

Gráfico dos % fases vs t obtidos com carvão:
Charqueddas desgaseificado $C_{fix}/F_{etot} = 0,57$

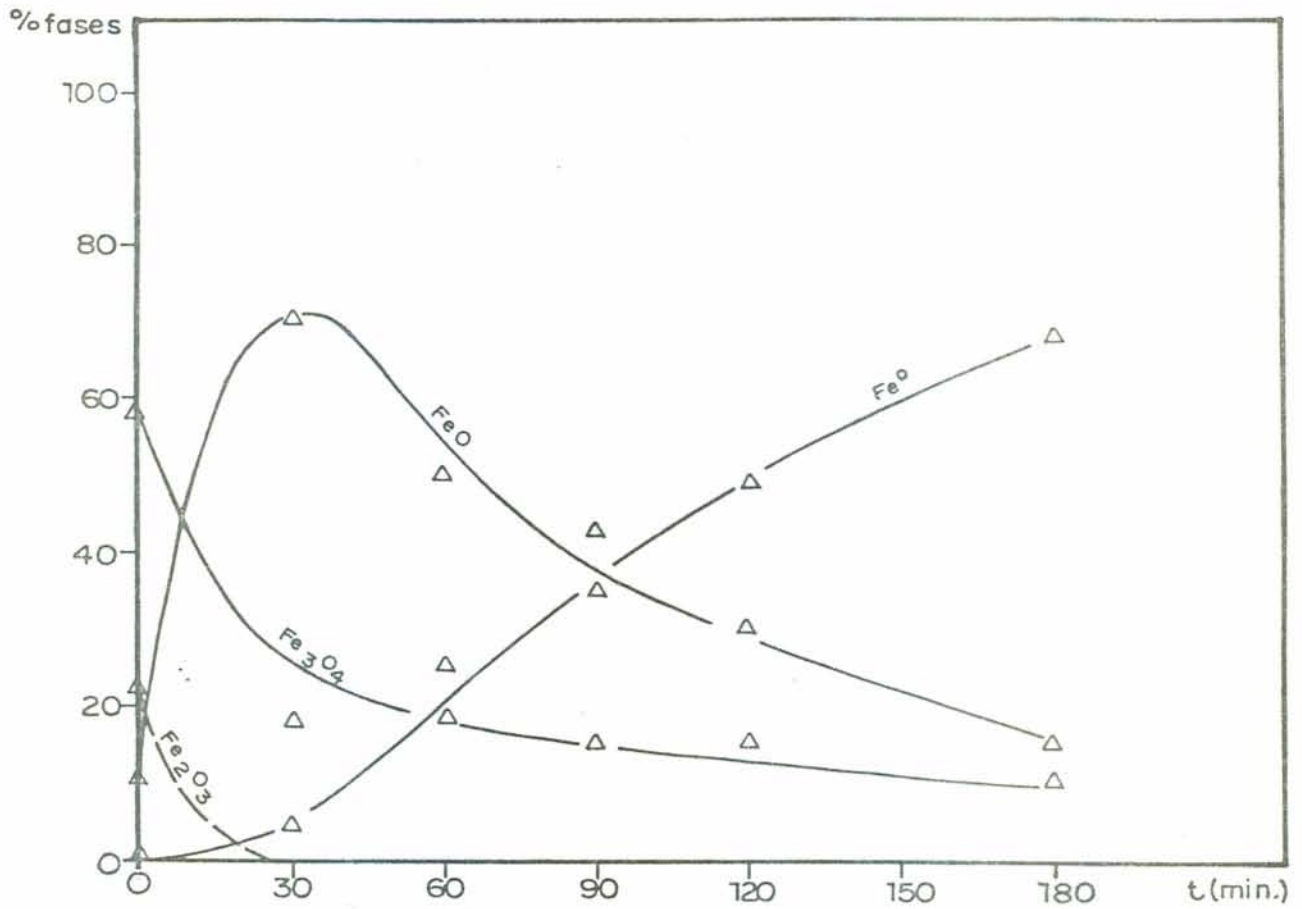


FIGURA 15

Gráfico dos % fases vs t obtidos com carvão:
 Butiá-Recreio desgaseificado $C_{fix}/F_{etot} = 0,51$

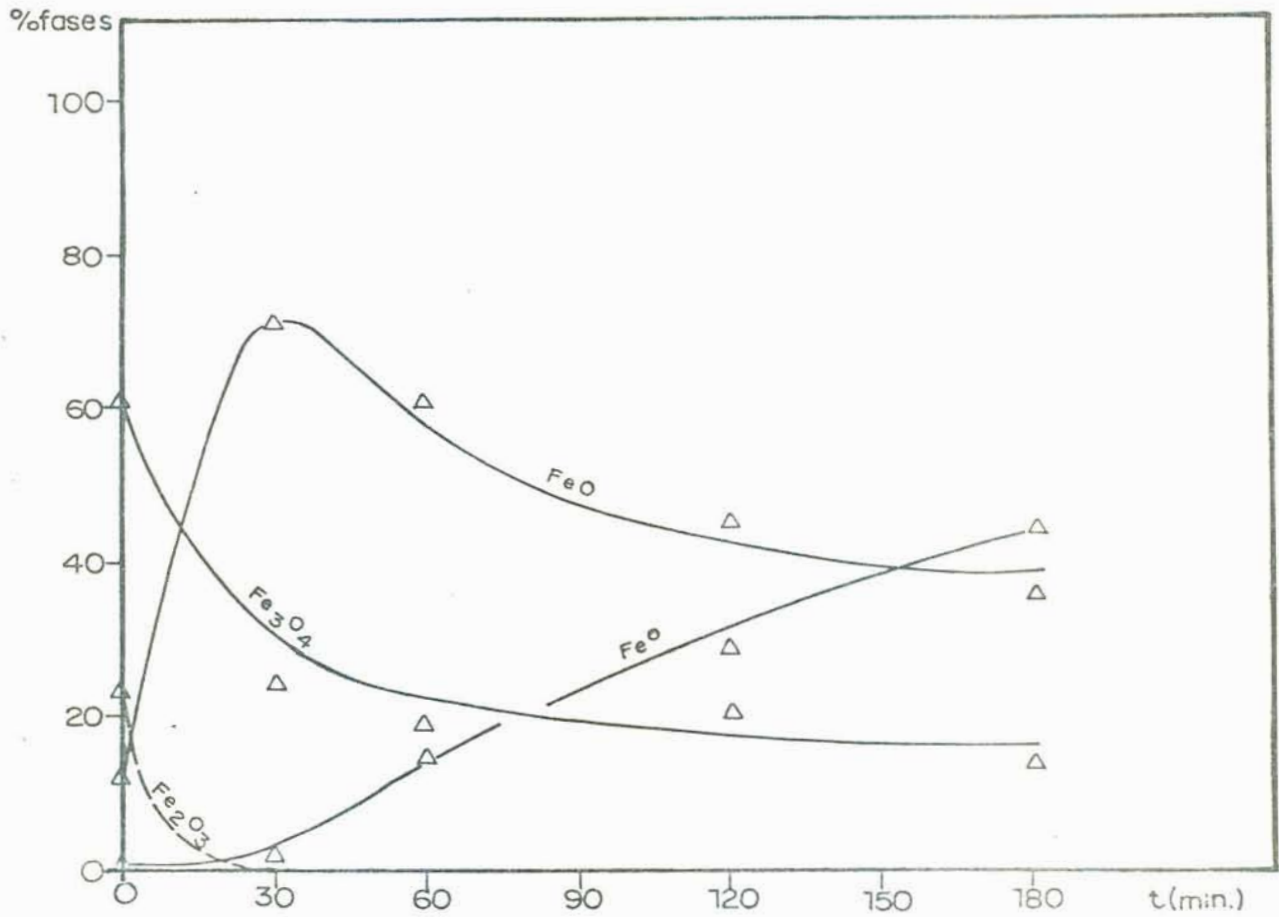


FIGURA 16

Gráfico dos % fases vs t obtidos com carvão:
Charqueadas desgaseificado $C_{fix}/F_{etot} = 0,51$

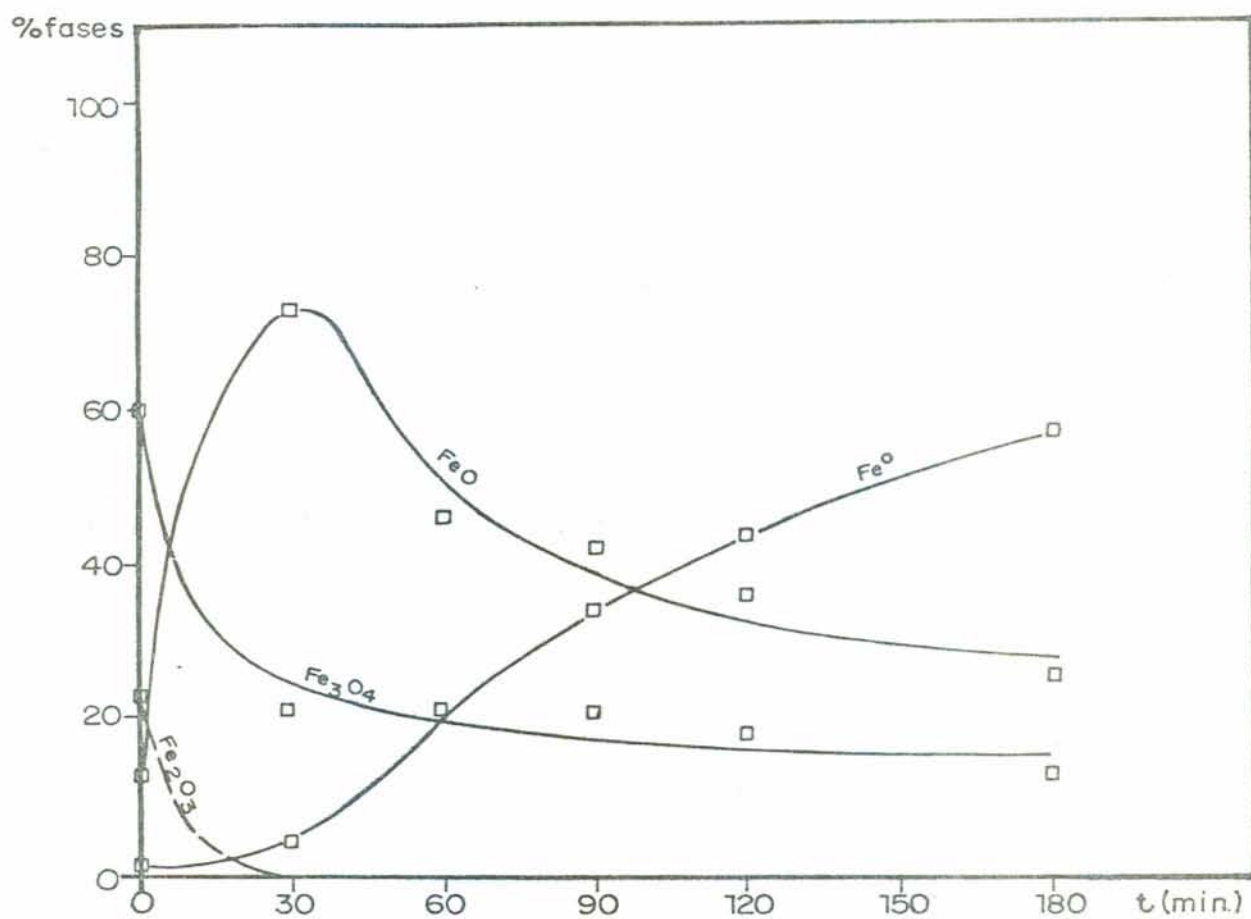


FIGURA 17

Gráfico dos % fases vs t obtidos com carvão:
 Butiá-Recreio desgaseificado $C_{fix}/F_{tot} = 0,40$

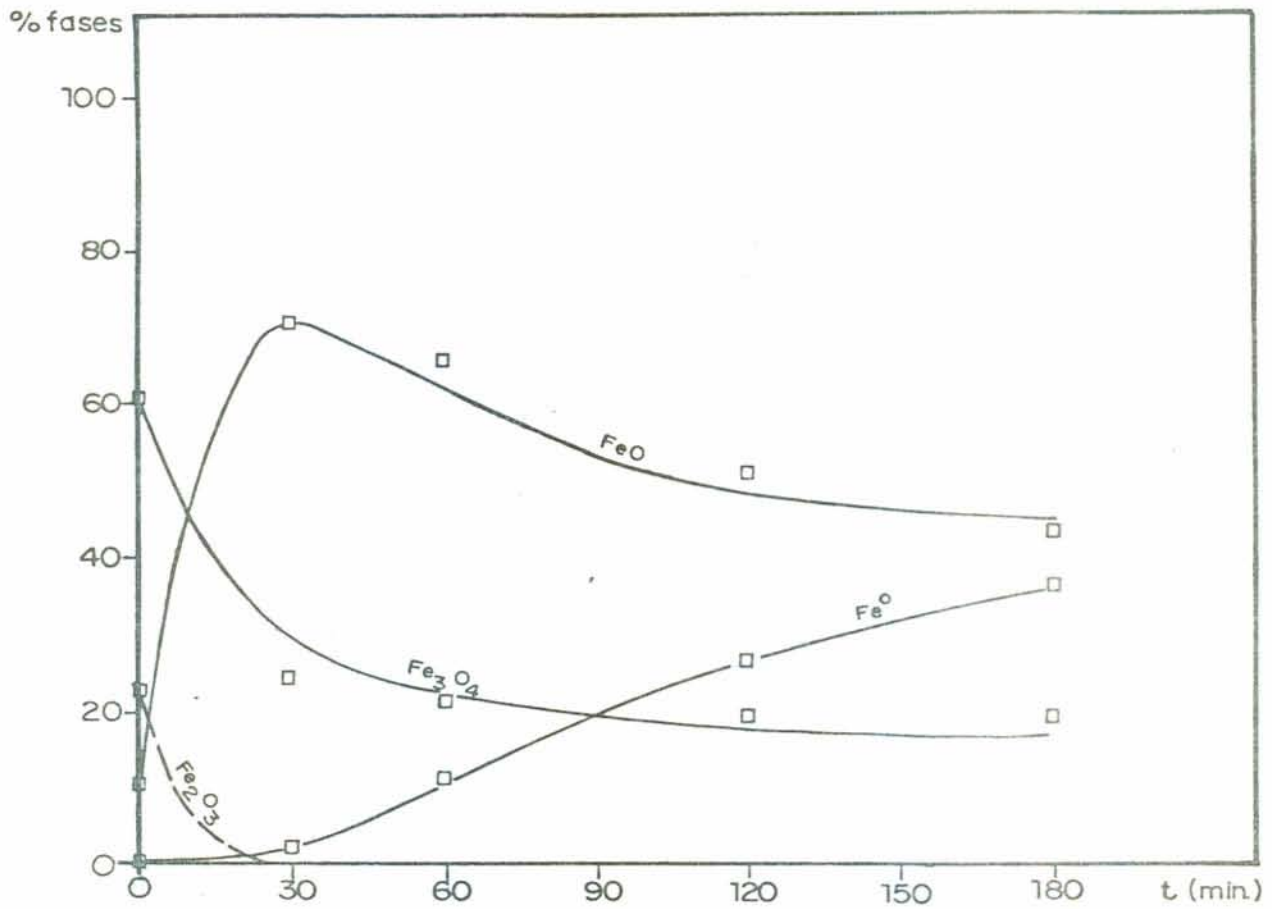


FIGURA 18

Gráfico dos % fases vs t obtidos com carvão:
Charqueadas desgaseificado $C_{fix}/Fe_{tot} = 0,40$

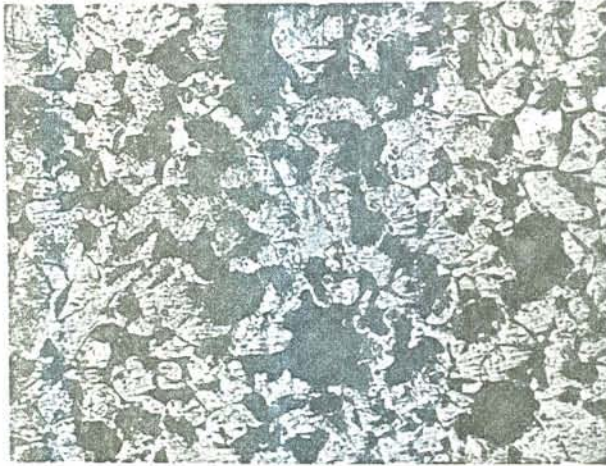


FIGURA 19 - 200X

Superfície Polida: "0" min.
 Redutor: Carvão Butiã-Recreio
 Desgaseificado- $C_{fix}/Fe_{tot}=0,57$
 Perto da Periferia:
 grãos grandes e porosos de
 Wustita e Magnetita (não dis-
 tinguíveis)

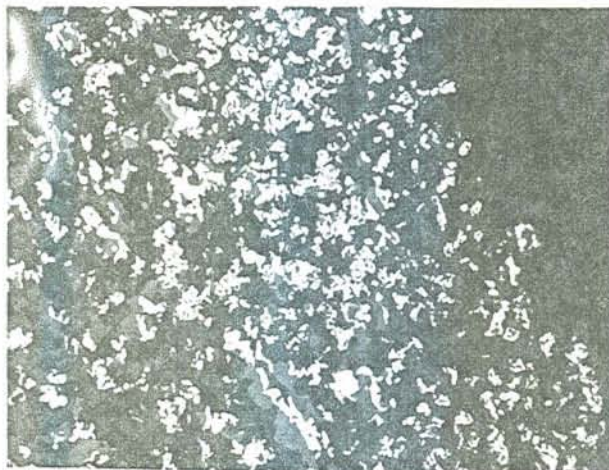


FIGURA 20 - 200X

Superfície Polida: 30 min.
 Redutor: Carvão Butiã-Recreio
 Desgaseificado- $C_{fix}/Fe_{tot}=0,57$
 Periferia da pelota:
 Branco - ferro metálico
 Cinza - wustita
 Preto - agente de assentamento

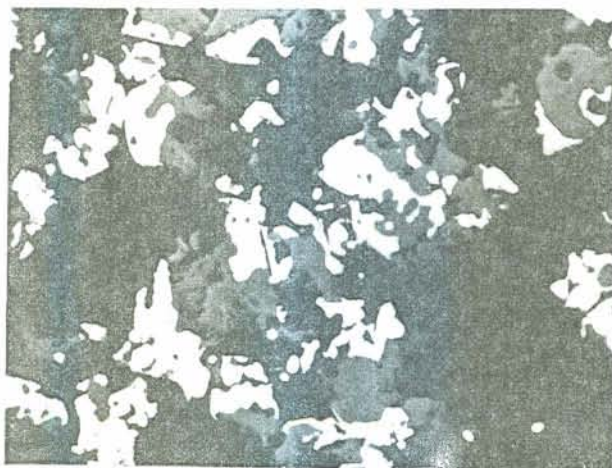


FIGURA 21 - 500X

Superfície Polida: 30 min.
 Redutor: Carvão Butiã-Recreio
 Desgaseificação- $C_{fix}/Fe_{tot}=0,57$
 Formação de ferro metálico
 (branco) a partir da wustita
 (cinza). Zona de transição em
 detalhe. Preto: agente de as-
 sentamento.

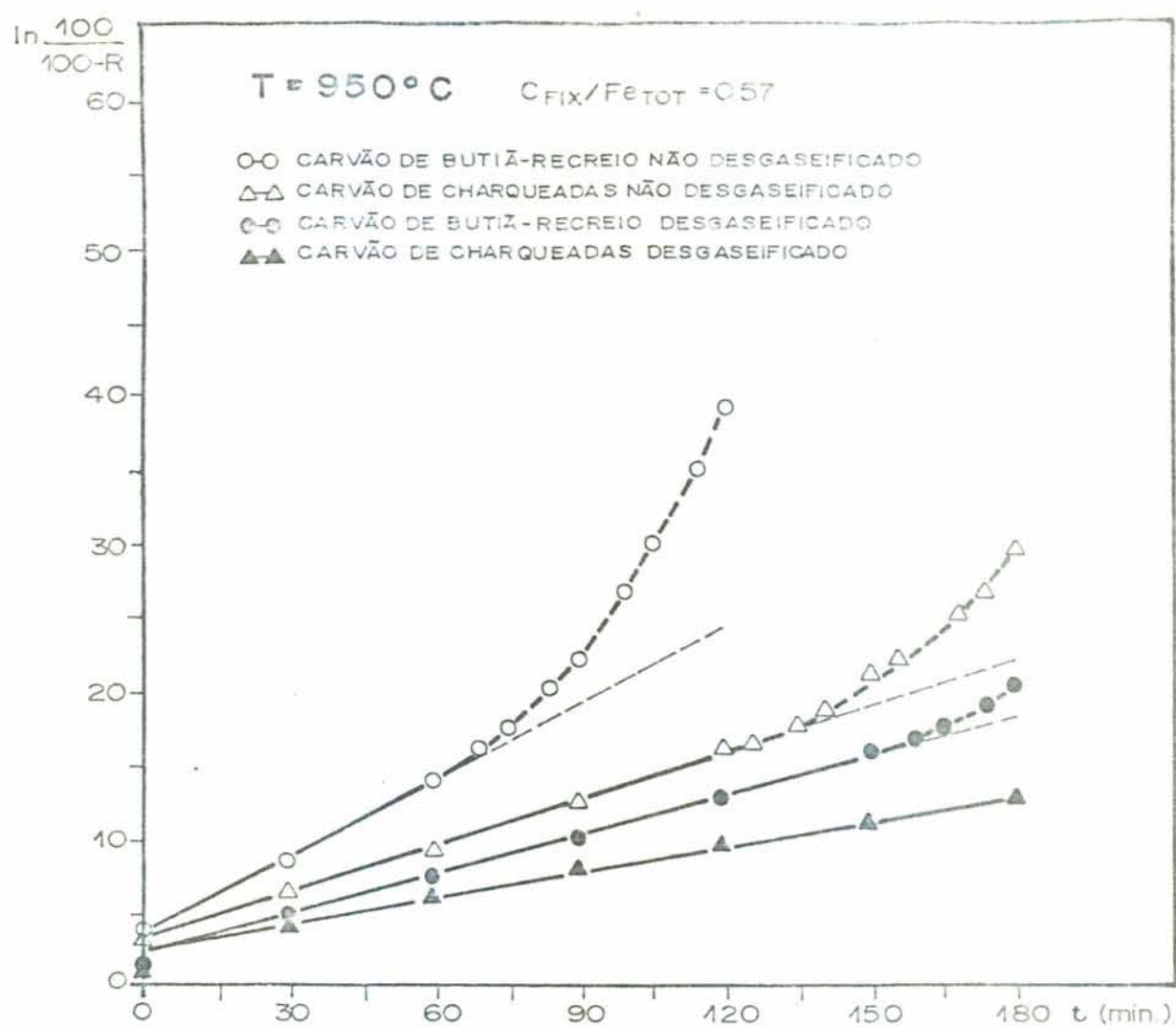


FIGURA 22

Gráfico $\ln (100/100-R)$ vs t para os carvões utilizados

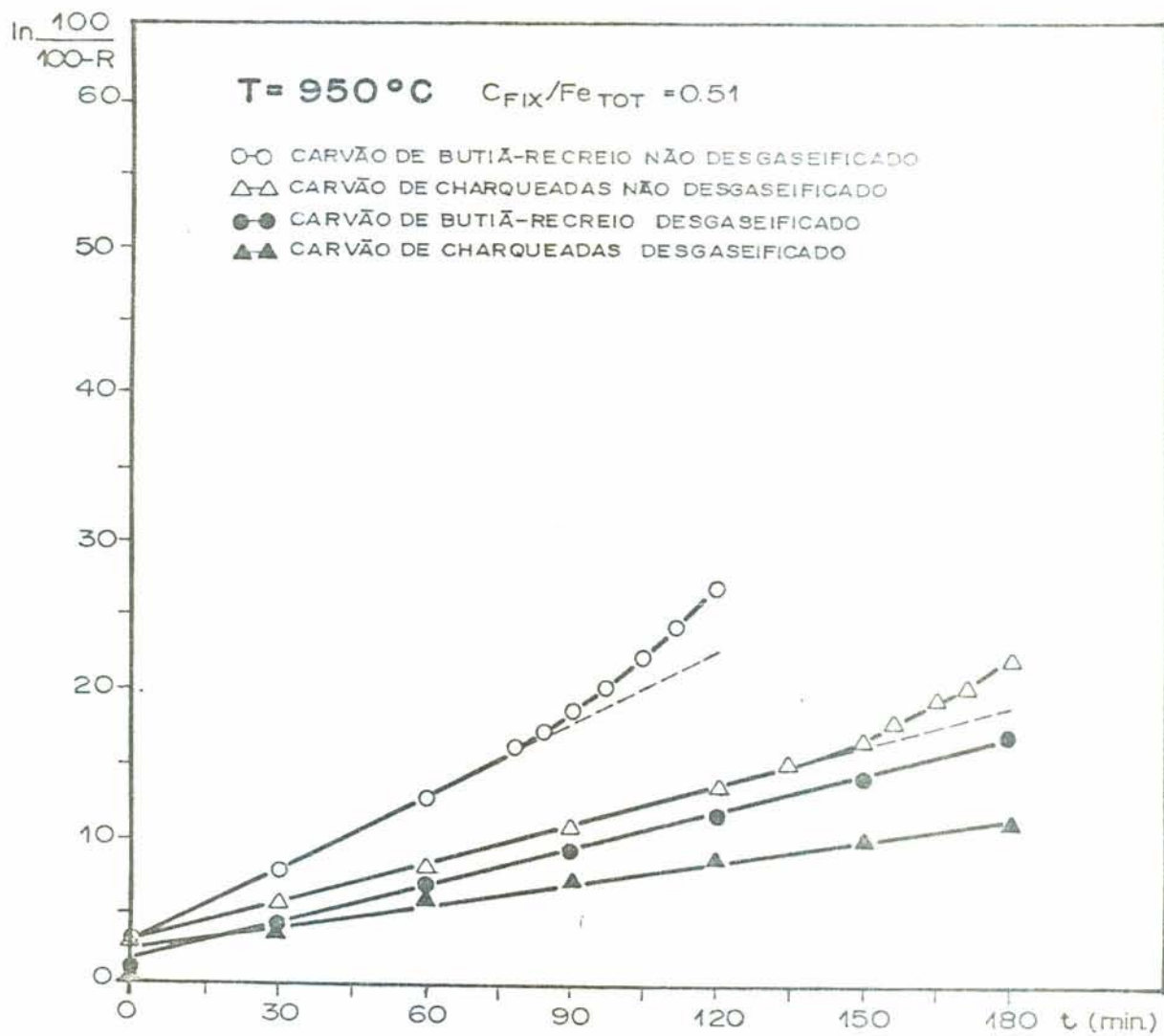


FIGURA 23

Gráfico $\ln (100/100-R)$ vs t para os carvões utilizados

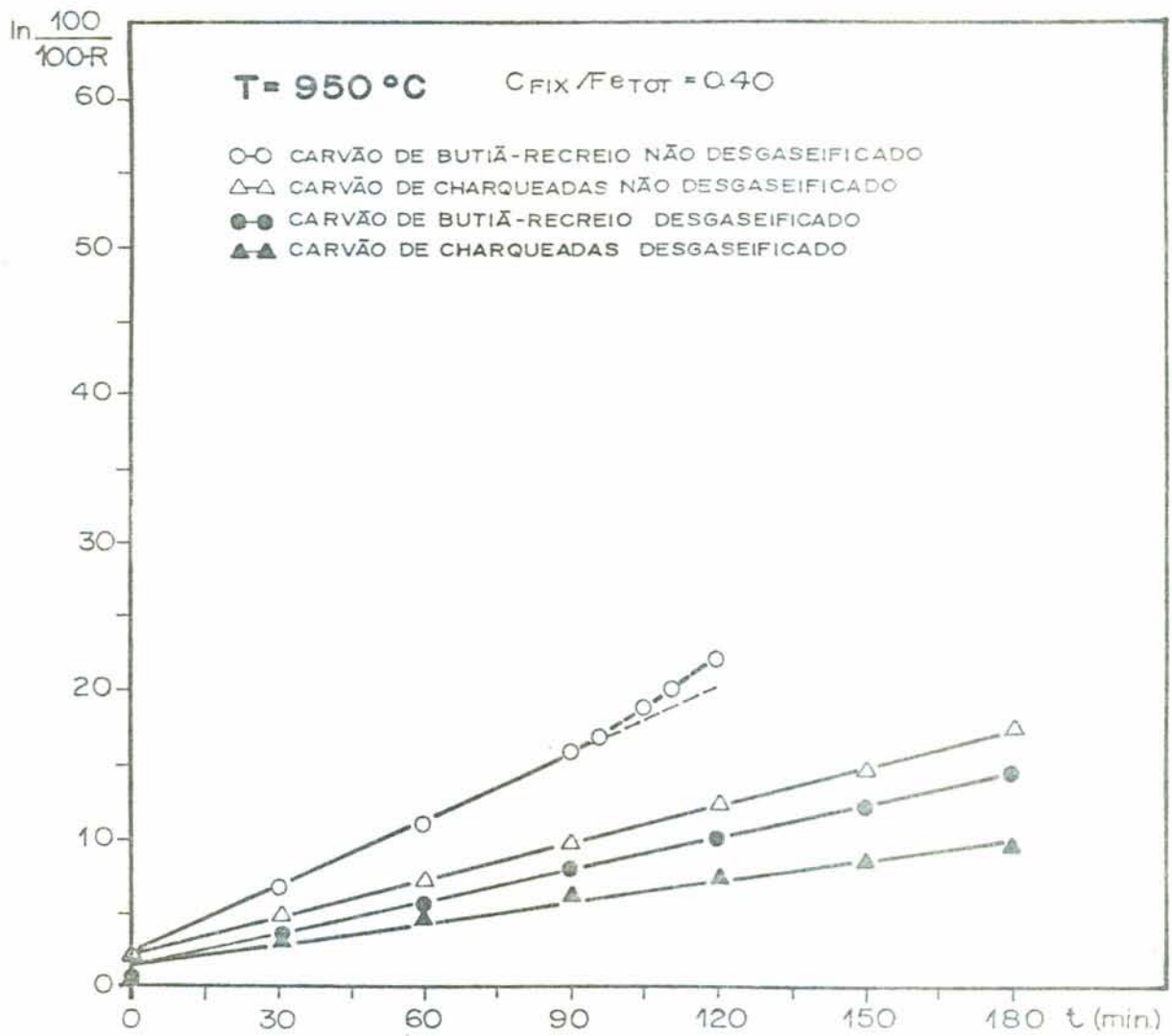


FIGURA 24

Gráfico $\ln (100/100-R)$ vs t para os carvões utilizados

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SERBENT, H. et KRAINER, H. *Untersuchungen zur Erzeugung von Eisenwamm im Drehrohrofen.* (s.l.), Tech. Mitt. Krupp., 23(2):49-68, 1965.
2. ROSE, F. *Einfluss der Fluchtigen Bestandteile von Kohle auf das Zerfallsverhalten von Eisenerz bei der Reduktion im Drehrohrofen.* Berlin, Dissertation Techn. Univers, 1975.
3. CHATTERJEE, A. et CHAKRAVARTY, P.K. *The Tisco Study - Direct Reduction in India.* *Journal of the Iron and Steel Institute*, June, 1976.
4. PFAFF, W. et BREDET, R. *Utilização dos finos de carvão vegetal como redutor de hematita, na obtenção de ferro-esponja.* Porto Alegre, ILAFA, 1975. p. 467-492.
5. GUDENAU, H.W. *Metallurgischer Koks - Materialsammlung zur Vorlesung.* Aachen, Rhein Westf. Techn. Hochschule, 1978.
6. LEISTER, H. *Propriedades do carvão da jazida de Charqueadas, Rio Grande do Sul, com vistas à redução de minérios de ferro em forno rotativo.* Porto Alegre, UFRGS, Tese, (s.d.).
7. APUD ROSE, F. *Einfluss der Fluchtigen Bestandteile von Kohle auf das Zerfallsverhalten von Eisenerz bei der Reduktion im Drehrohrofen.* Berlin, Dissertation Techn. Univers., 1975.
8. WENZEL, W., FRANKE, F. et MERAİKIB, M. *Braunkohle reaktionsfähiger Kohlenstoffträger für vergasungszwecke.* *Braunkohle, Wärme und Energie*, (s.l.)(s.ed.), (4):19-28, 1971.
9. SCHIFINO, J. *Determinação da reatividade dos carvões utilizados no processo de redução direta da Aços Finos Piratini.* Porto Alegre, UFRGS - PPGEMM, Dissertação de Mestrado, 1977.

10. DUTTA, S. et WEN, C.Y. Reactivity of Coal and Char. In Oxygen - Nitrogen Atmosphere. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16(1), 1977.
11. PERALBA, M.C.R. *Reatividade de um carvão redutor, Mina Butiã-Recreio. Efeitos de aditivos e granulometria.* Porto Alegre, UFRGS - PPGEMM, Dissertação de Mestrado, 1979.
12. CARAMÃO, E.B. *Determinação da reatividade em relação ao CO₂, de carvões sul brasileiros: estudo comparativo e dependência com o teor de cinzas.* Porto Alegre, UFRGS - PPGEMM, Dissertação de Mestrado, 1979.
13. ERGUN, S. Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Carbon. *Anal. Chem.*, 1952.
14. SOLEDADE, L. *Reactivity of Coal Char in Air.* Pennsylvania State University, Thesis, 1976.
15. APUD BOGDARDY, L. von; ENGELL, H.J. *The Reduction of Iron Ores.* Spr. Verlag Berlin, Heidelberg, New York. Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, 1971.
16. APUD LEISTER, H. *Propriedades do carvão da jazida de Charqueadas, Rio Grande do Sul, com vistas à redução de minérios de ferro em forno rotativo.* Porto Alegre, UFRGS, Tese, (s.d.).
17. PETERS, W. Die Eigenschaften von Hüttenkoks aus der Sicht der Vergasungskinetik. *Deutscher Kokereiausschuss*, 130, 1964.
18. DAHME, A. et JUNKER, H.J. Die Reaktivität von Koks Gegen CO₂ in Temperaturbereich 1000-1200°C. *Brennstoff Chemie* (36):13-14, 1955.
19. APUD LOWRY, H.H. *Chemistry of Coal Utilization.* John Wiley & Sons, Inc., 2v. p. 912-920, 1945.
20. APUD GUÉRIN, H. *Le Problème de la Réactivité des Combustibles Solides.* Dunot, Paris, 1945.

21. GUÉRIN, H. *Le Problème de la Réactivité des Combustibles Solides*. Dunot, Paris, 1945.
22. HIPPO, E. et WALKER, P.L. Reactivity of Heat-treated Coals in Carbon Dioxide at 900°C. *FUEL*, (54):245-248, october 1975.
23. VOLSKY, A. et SERGIEVSKAYA. *Theory of Metallurgical Process*. Moscow, Mir Publishers, 1978.
24. BALDWIN, B.G. The Mechanism of the Reduction of Iron Oxides by Solid Coke. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 30-36, January 1955.
25. GHOSH, R.S., DE, N.G. et LAHIRI, A. A Study of Ore-char Briquettes and their Reduction Kinetics. *Iron and Steel International*, December, 1975. p.459-471.
26. FILIPPOV, S. *The Theory of Metallurgical Process*. Mir Publishers, Moscow, 1975.
27. APUD ASTIER, J. *Los aspectos científicos de la reducción directa*. In: Congreso del Instituto Latino Americano del Hierro y del Acero. Santiago, ILAFA, (s.d.)
28. EDSTROM, J.O. The Mechanism of Reduction of Iron Oxides. *Journal of the Iron and Steel Institute*, November, 1953. p. 289-304.
29. MCKEWAN, W.M. Kinetics of Iron Ore Reduction. *Trans. AIME*, 218, 1960.
30. VILLEGAS, E.A. et SAAB, M.W. *Evolução dos Estudos da Cinética de Redução dos Óxidos de Ferro*. XXXV Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais - ABM, 2 :447-462, 1980.
31. RIZZO, H.P., BROSCH, C.D. et DA SILVA, L.C.C. Ensaio de redutibilidade dos minérios de ferro e seus aglomerados. Estudo de um novo tipo de ensaio. *Metalurgia*, 23(111): 81-100, fevereiro 1967.

32. REWESCH, R., JANOWSKI, J. et LEDZKI, A. The Kinetics of Reducing Pure Hematite in a Constant Column. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 3:236-240, 1974.
33. TAMBASCO, M.J.A. et alii. *Curso de Redução de Minério de Ferro em Alto Forno*. ABM, São Paulo, 3^a ed., 1976.
34. SRINIVASAN, N.S. et LAHIRI, A.K. Studies on the Reduction of Hematite by Carbon. *Metallurgical Transactions B*, 8B:175-178, 1977.