

CONTRIBUIÇÃO À AUTO-REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE AGLOMERADOS CONTENDO ÓXIDOS DE MANGANÊS¹

Ferry Belisario Benique²

José Carlos D'Abreu³

Helio Marques Kohler⁴

Raimundo Nonato Rodrigues Filho⁵

Resumo

Primeiramente são apresentados os diagramas de predominância operacionais de fases do sistema Mn-C-O, considerando várias atividades para os reagentes e produtos. Em seguida, foram feitas experiências de redução no intervalo de temperatura 900°- 1300°C, usando briquetes auto-redutores contendo óxidos de manganês e carvão vegetal. A partir dos resultados experimentais de conversão foi concebido um modelo cinético para o processo de redução. Os experimentos realizados distinguiram dois estágios: um, com altas velocidades de reação, a até 10 minutos, e outro, caracterizado por uma diminuição da conversão, sugerindo a transformação do produto formado no primeiro estágio. A Energia de Ativação aparente (E_a) para a primeira etapa foi de 11,50 kJ/mol e o Fator de Freqüência (k_0) 0,057 mHz. No segundo estágio, os valores de E_a e (k_0) foram de 46,10 kJ/mol e 48,045 Hz, respectivamente. Os equacionamentos cinéticos propostos descreveram satisfatoriamente os dados experimentais.

Palavras-chave: Minério de manganês; Auto-redução; Cinética; Aglomerados auto-redutores.

CONTRIBUTION TO THE CARBOTHERMIC SELF-REDUCTION OF AGGLOMERATES CONTAINING MANGANESE OXIDES

Abstract

Firstly, aiming to establish the thermodynamical conditions for the feasibility of the manganese oxide reduction, phase diagrams for the Mn-C-O system were drawn, considering different activities for reagents and products. Further, experiments to investigate the reduction progress were done, encompassing temperatures from 900 to 1300°C and using composite briquettes containing manganese oxides and charcoal. From the results obtained, a kinetic reduction model involving two phenomenological stages was proposed. The first reduction stage, a very fast one, valid for short reaction times, up to 10 minutes, and a second one, characterized by a decrease of the fraction conversion, showing a further transformation of the product generated in the first reduction stage. For the first stage the apparent activation energy was $E_a = 11.50$ kJ/mol and the frequency factor $k_0 = 57$ μ Hz. As for the second stage these parameters were $E_a = 46.50$ kJ/mol and $k_0 = 48$ Hz. The kinetic equations for these two stages fitted well the experimental data, within sound statistical errors.

Keywords: Manganese ore; Self-reduction; Kinetics; Composite agglomerates.

¹ Contribuição técnica ao XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.

² MSc, Doutorando em Engenharia Metalúrgica e Materiais do DCMM /PUC-Rio.

³ Professor Associado, DSc, Eng Metalúrgico, Coordenador Grupo Siderurgia do DCMM /PUC-Rio.

⁴ PhD, Eng. Metalúrgico, pesquisador do Grupo de Siderurgia do DCMM /PUC-Rio

⁵ MSc., Eng. Metalúrgico, Coordenador do Laboratório de Auto-Redução, PUC-Rio.

1 INTRODUÇÃO

O manganês é basicamente um insumo siderúrgico, podendo ser consumido na forma mineral durante a fabricação de ferro gusa e adicionado ao aço principalmente como ferro-liga. Também é usado como desoxidante e dessulfurante, e, na agricultura, na forma de MnO como micro-nutriente e matéria-prima para defensivos.^(1,3)

Na produção das ferro-ligas de manganês via o processo convencional em Forno Elétrico à Arco - FEA, os fatores determinantes dos custos de produção são o consumo específico de minério e, sobretudo, o consumo de energia elétrica.⁽²⁾

Visando principalmente a diminuição dos custos de produção de ferro-manganês alto carbono (FeMn AC) nos FEA, alguns estudos sobre a redução carbotérmica de aglomerados (pelotas e/ou briquetes) auto-redutores de óxidos de manganês e de ferro, tem sido realizados.^(4,5)

Experiências com o uso de aglomerados auto-reativos, além de viabilizar o aproveitamento de finos de minério e resíduos, tem mostrado não ser prejudicial à marcha dos fornos, entre eles o FEA, sendo também um caminho para o uso de redutores de qualidade inferior e menor custo, o que resulta na minimização do dispêndio total de energia.⁽⁵⁻⁹⁾

Objetivos

O presente trabalho objetivou essencialmente a termodinâmica e a cinética relacionada ao mecanismo de auto-redução carbotérmica do manganês +4 ao manganês +2 e eventuais reações simultâneas, tendo em vista ser um dos estágios de formação da ferro-liga de manganês.

2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas foram briquetes auto-redutores na forma de “pastilhas cilíndricas”. A mistura consistiu de minério de manganês e carvão vegetal, finamente moídos, abaixo de 100 mesh, numa relação que garantiu 20% de excesso estequiométrico de carbono.

Os aglomerados foram prensados utilizando-se uma pressão de 1000 kgf, seguido de cura à frio.



Figura 1 – Mistura de finos.



Figura 2 - Matriz de aço indeformável.



Figura 3 - Forno elétrico tubular.

A redução dos briquetes foi realizada em dois fornos tubulares de resistência elétrica, um deles com temperatura máxima de 1200°C e o outro de 1400°C, ambos com atmosfera controlada de N₂. Nos testes foram utilizadas as temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1300°C e os tempos de 10, 30, 60 e 90 min. Em todos os experimentos usou-se uma vazão de 2,5 Nm³ N₂ / min. Após os ensaios, cada briquete foi pesado, seccionado e uma das partes moída completamente para posterior análise química quantitativa e a outra encaminhada para análise microscópica (ótica e eletrônica).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Termodinâmica

Com o intuito de visualizar as regiões de predominância dos diferentes compostos passíveis de se formar no decorrer da redução, foram levantados os diagramas operacionais Mn-C-O. Como pode se constatar na Figura 4, os óxidos superiores de manganês (MnO₂, Mn₂O₃ e Mn₃O₄) são reduzidos até o MnO, com baixos teores de CO na mistura redutora. Considerando que a reatividade do carvão vegetal é alta a partir de 800C, essa redução certamente se intensificará nesta temperatura.

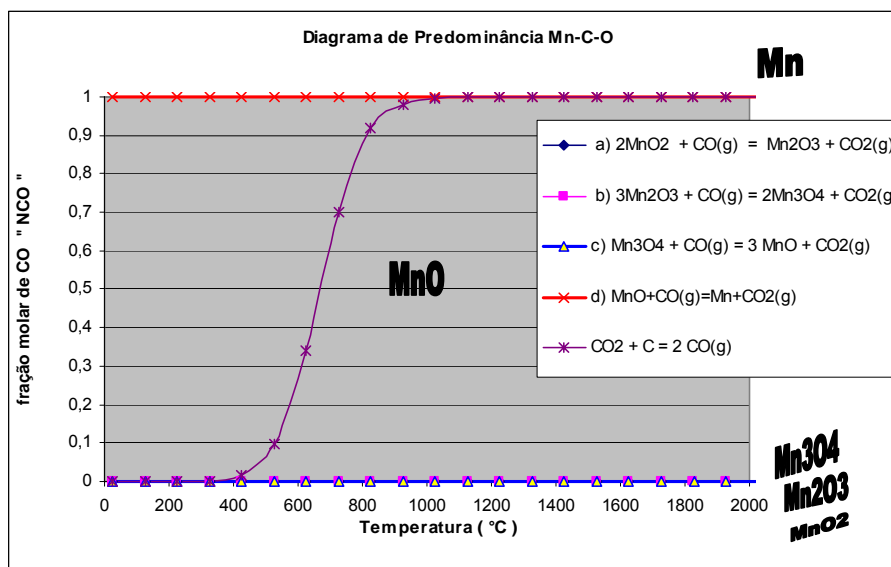
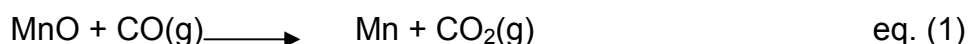


Figura 4 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O. Equilíbrio entre os óxidos de manganês, o CO, o CO₂ e C. $P_{CO(g)} + P_{CO_2(g)} = 1 \text{ atm}$.

Entretanto, este mesmo diagrama mostra que a reação:

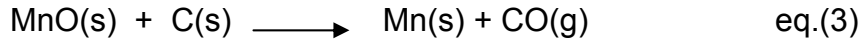


só ocorrerá quando a composição gasosa for praticamente constituída por apenas CO, pois a relação $\text{CO} / (\text{CO} + \text{CO}_2)$ para o equilíbrio da reação (1) é sensivelmente igual à unidade.

Como no briquete auto-redutor também ocorre a reação de Boudouard,



Pode-se representar a redução global como resultado das duas reações, ou seja, via intermediários gasosos:



Considerando-se diferentes atividades para as substâncias presentes nesta reação, a Figura 5 mostra a faixa de fração molar de CO em equilíbrio com o MnO, sendo ela praticamente igual a unidade.

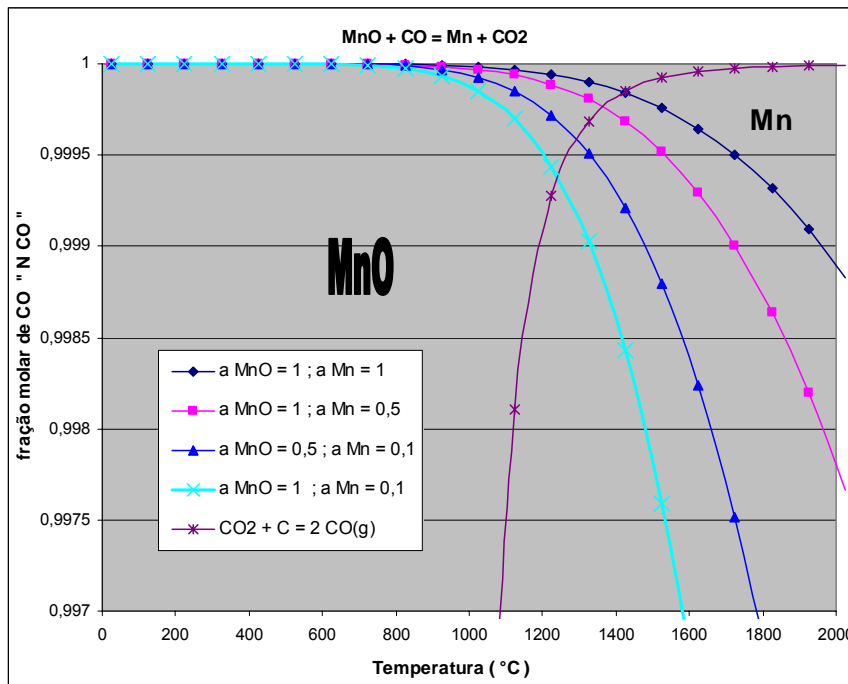


Figura 5 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn e a curva de Boudouard, além da influência na variação das suas atividades.

Considerando as evidências experimentais que relatam a presença de carbeto de Mn coexistindo com os produtos da redução do MnO pelo C, é apresentada a Figura 6, que representa a formação de Mn_3C a partir do MnO. Pode-se notar que a manutenção de valores de atividades elevados para o MnO e de baixas atividades para o Mn_3C , ampliam a região de predominância deste último.

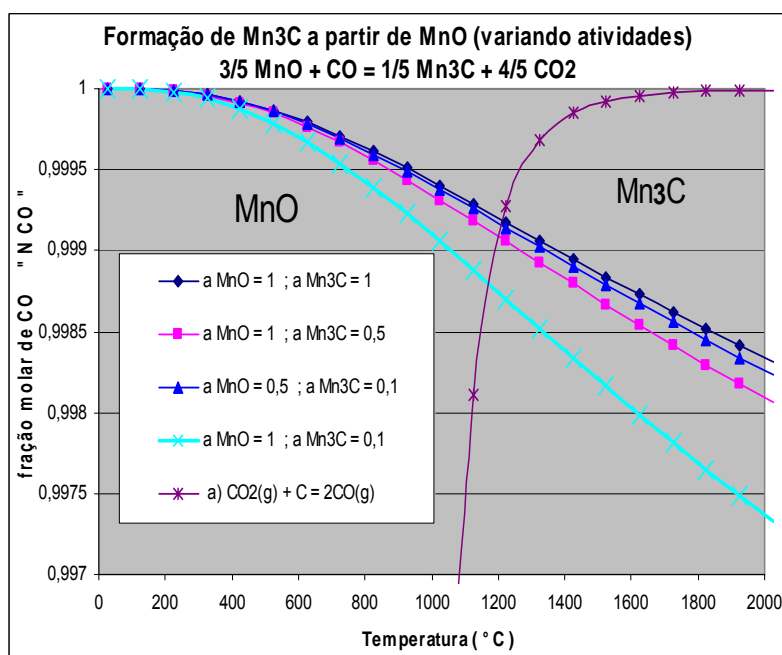


Figura 6 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn₃C, e a curva de Boudouard, com variação das atividades.

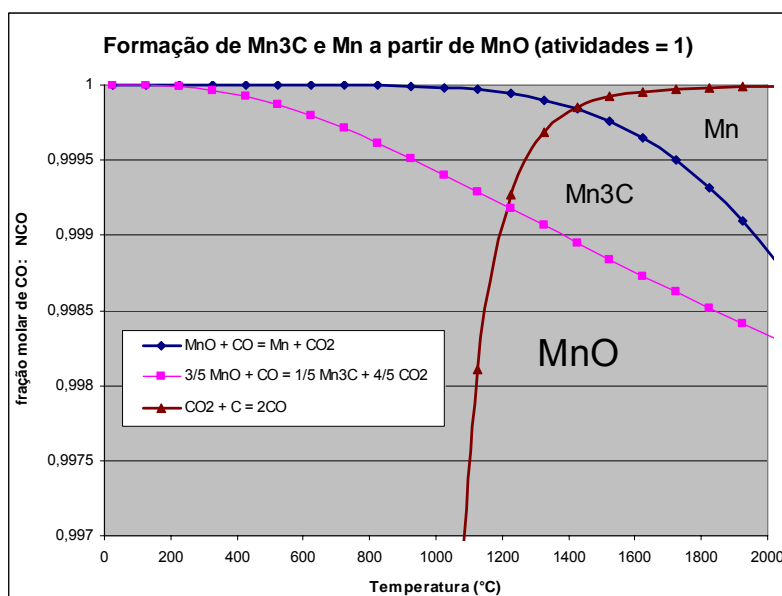


Figura 7- Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn₃C, o Mn e a curva de Boudouard, com atividades unitárias dos reagentes e produtos.

Enquanto a Figura 7 ilustra a faixa de temperatura na qual a formação do Mn₃C é termodinamicamente predominante em relação ao Mn metálico, para as atividades de Mn e de Mn₃C unitárias, a Figura 8 mostra que, para atividades 0,1 destes produtos, a formação do Mn₃C só será termodinamicamente predominante a do Mn, em temperaturas abaixo de aproximadamente 1420°C. Estes comportamentos termodinâmicos sugerem, portanto, que se terá primeiro a formação do Mn₃C e, posteriormente, a formação do Mn metálico.

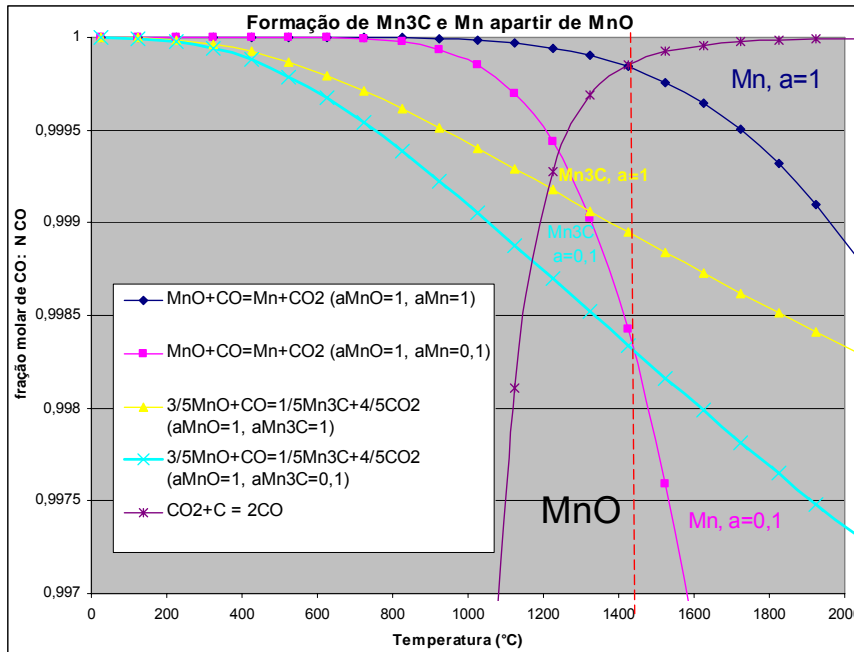


Figura 8 - Diagrama de Predominância Operacional Mn-C-O, mostrando o equilíbrio entre o MnO, o Mn₃C, Mn e a curva de Boudouard, e a influência na variação das atividades dos produtos.

3.2 Avaliação dos Parâmetros Cinéticos

Com base nos resultados experimentais, através dos quais as curvas de redução apresentaram um comportamento crescente inicialmente e decrescente nos tempos finais de teste, concluiu-se por um mecanismo formado por duas etapas. A primeira, válida para tempos curtos, até cerca de 10 minutos, envolvendo essencialmente a redução do MnO₂ a MnO e uma segunda etapa, caracterizada pela predominância da transformação do MnO previamente gerado, em um outro produto.

Visando descrever o comportamento cinético simultâneo, ou seja, que se passa **na primeira etapa**, este relativo a **formação do MnO**, e **na segunda etapa**, na qual se tem **o início da transformação do MnO antes gerado**, usou-se a equação cinética a seguir:

$$\chi_{\text{MnO}} = \chi_1 [1 - e^{(-t/\tau_1)}] - \chi_2 [1 - e^{(-t/\tau_2)}] \quad (\text{eq. 4})$$

na qual, a primeira parcela do termo à direita indica a formação do MnO e a segunda o consumo deste mesmo MnO

3.3 Efeito da Temperatura

Na Figura 9, estão apresentadas as curvas cinéticas relativas aos graus de redução experimentais e os modelados, ambos válidos para as duas etapas do modelo cinético adotado.

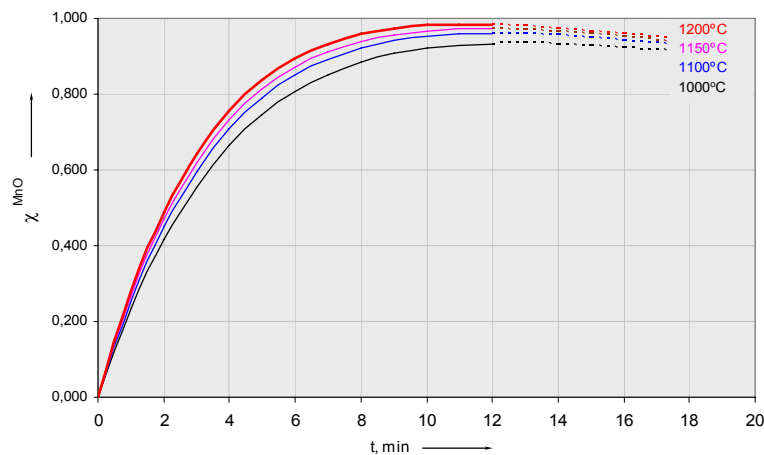


Figura 9 - Conversões de MnO₂ para MnO, em tempos curtos, e de transformação do MnO, nas temperaturas de 1000, 1100, 1150 e 1200°C. Minério de Manganês com 20% de excesso de C

Esta figura mostra que, para as condições deste trabalho, a auto-redução dos briquetes apresentou elevadas taxas de conversão para a redução do Mn⁺⁴ para Mn⁺², as quais aumentaram com o incremento da temperatura, principalmente quando em temperaturas acima das de reatividade do redutor usado (800°C).

Constatou-se que o modelo cinético adotado descreveu muito bem o comportamento da redução dos briquetes ao longo do tempo, na faixa de temperatura estudada, sendo que a correlação (r^2) entre a conversão experimental e a modelada, para a etapa relativa aos **tempos curtos**, foi de **94,4 %** e, de acordo com a figura 10, para os tempos longos uma correlação (r^2), para o **segundo estágio**, de **96,1%**.

A análise conjunta das Figuras 9 e 10 levam à conclusão de que temperaturas logo acima de 900°C permitem alcançar a máxima conversão de MnO₂ para MnO. Neste trabalho, resultados experimentais indicaram que já a 1000°C obteve-se a máxima conversão para Mn⁺².

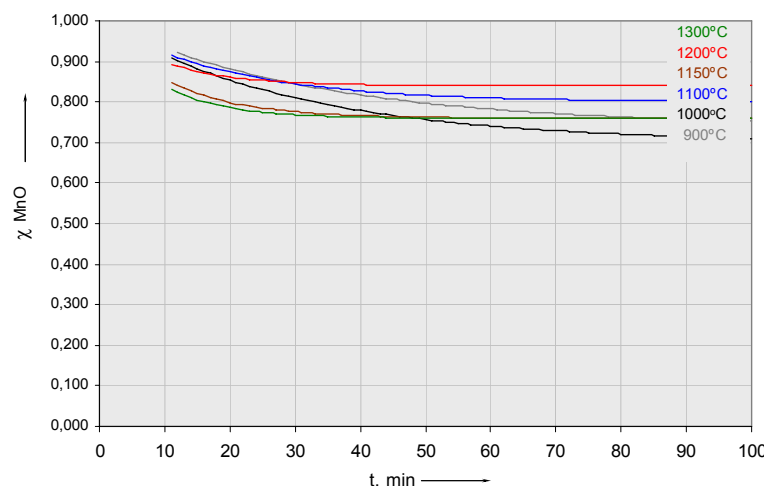


Figura 10 – Decréscimo das Conversões de MnO₂ para MnO, em tempos longos, nas temperaturas de 900, 1000, 1100, 1150 e 1200 e 1300°C. Minério de Manganês com 20% de excesso de C.

As tabelas a seguir apresentam os valores de χ_i (fator de proporcionalidade) e τ_i (fator temporal) que o modelo cinético determinou para cada temperatura de teste, para o caso dos dois estágios propostos ($i = 1; 2$). Também são apresentados os valores de k_0 e E_a para cada um dos estágios.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros cinéticos para os tempos curtos.

| T °C | $10^3 / T$ $10^3 \times K^{-1}$ | χ_1 | τ_1, s | $\Delta\epsilon\%$ | | $\ln \chi_1 / \tau_1$ | Modelo (tempos curtos) | |
|----------------------------------|------------------------------------|----------|-------------|--------------------|--------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| | | | | (Mn_{Tot}) | ajuste | | k_0 | $E_{ativação}$ |
| 1000 | 0,79 | 1,4700 | 4,60 | 4,62% | 5,35% | -1,1408 | k_0 | $E_{ativação}$ |
| 1100 | 0,73 | 1,4400 | 4,20 | 5,70% | 10,31% | -1,0704 | mHz | $kJ \times mol^{-1}$ |
| 1150 | 0,70 | 1,4250 | 4,00 | 5,13% | 9,57% | -1,0321 | 0,057 | 11,50 |
| 1200 | 0,68 | 1,4100 | 3,80 | 5,13% | 4,40% | -0,9914 | $\pm 0,004$ | $\pm 0,852$ |
| $\Delta\epsilon\%,glob = 6,28\%$ | | | | | | | | |
| $r^2 = 0,944$ | | | | | | | | |

Tabela 2 - Valores dos parâmetros cinéticos para os tempos longos.

| T °C | $10^3 / T$ $10^3 \times K^{-1}$ | χ_2 | τ_2, s | $\Delta\epsilon\%$ | | $\ln \chi_2 / \tau_2$ | Modelo (tempos longos) | |
|----------------------------------|------------------------------------|----------|-------------|--------------------|--------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| | | | | (Mn_{Tot}) | ajuste | | k_0 | $E_{ativação}$ |
| 900 | 0,85 | 0,260 | 33,00 | 8,86% | 8,28% | -4,8436 | k_0 | $E_{ativação}$ |
| 1000 | 0,79 | 0,300 | 30,00 | 4,62% | 6,08% | -4,6052 | Hz | $kJ \times mol^{-1}$ |
| 1100 | 0,73 | 0,200 | 20,00 | 5,70% | 9,78% | -4,6052 | 48,045 | 46,10 |
| 1150 | 0,70 | 0,240 | 11,00 | 5,13% | 4,25% | -3,8250 | $\pm 3,067$ | $\pm 2,942$ |
| 1200 | 0,68 | 0,160 | 10,00 | 5,13% | 4,24% | -4,1352 | | |
| 1300 | 0,64 | 0,240 | 9,00 | 6,18% | 5,68% | -3,6243 | | |
| $\Delta\epsilon\%,glob = 6,16\%$ | | | | | | | | |
| $r^2 = 0,961$ | | | | | | | | |

Com os valores calculados na Tabela 1 e com o intuito de estimar os parâmetros cinéticos que governam o processo de redução, utilizou-se a equação de Arrhenius (eq.5) quando $\ln(\chi_i / \tau_i)$ foi considerado em função do inverso da temperatura ($1/T$). O gráfico da Figura 11 apresenta a curva que caracteriza o mecanismo presente no processo de redução em tempos curtos.

$$\ln(\chi_i / \tau_i) = \ln k + (-E_a / RT) \quad \text{eq. (5)}$$

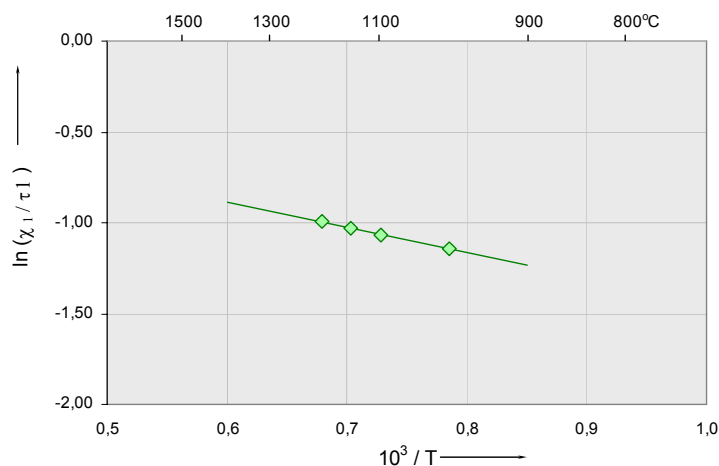


Figura 11 - Gráfico de Arrhenius para o mecanismo em tempos curtos.

Também na Tabela 1 são apresentados os valores da energia de ativação aparente (E_a) e do fator de frequência pré-exponencial (k_0) para o mecanismo que se passa em tempos curtos. O nível de energia de ativação aparente determinado mostrou ser compatível com um processo difusional. O valor obtido para a E_a foi de 11,50 kJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial 0,057 mHz.

Já para o mecanismo que se passa nos tempos longos, ou seja, maiores que 10 minutos, a Figura 12 permitiu a determinação do valor da E_a , de 46,10 kJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial de 48,045 Hz. Este valor de energia de ativação é consistente com um controle misto, ou seja, intermediário aos controles difusional e químico.

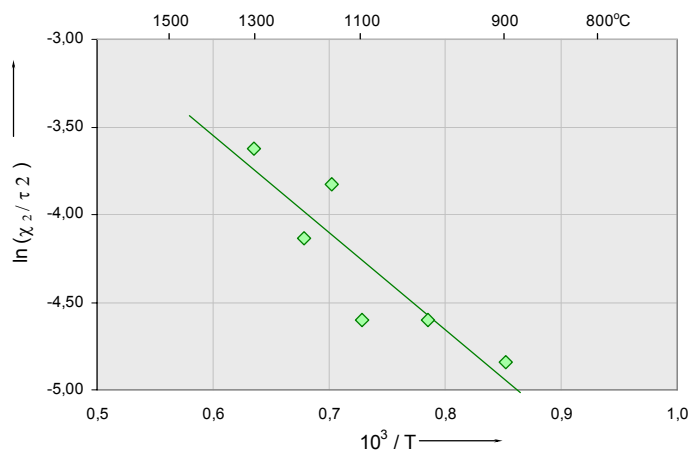


Figura 12 - Gráfico de Arrhenius para o mecanismo em tempos longos.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos as seguintes conclusões são apresentadas:

* O processo de auto-redução no intervalo de temperatura utilizada neste trabalho, apresentou dois estágios bem distintos. No primeiro, caracterizado por altas

velocidades de reação, alcançou elevadas conversões de MnO_2 para MnO . No segundo, apresentou uma diminuição da velocidade de reação e uma simultânea queda nos índices de conversão alcançados no primeiro estágio.

* O modelo cinético proposto foi de natureza semi-empírica e se ajustou muito bem aos resultados experimentais. Para os primeiros 10 minutos de experimentação (primeiro estágio), o modelo apresentou uma correlação de 94,4 %; para o segundo estágio, isto é, para os tempos maiores, a correlação foi de 96,1%.

* O valor da energia de ativação calculado para o primeiro estágio foi de 11,50 kJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial 0,057 mHz. Tais valores sugerem um controle predominantemente difusional para este estágio. Para o segundo estágio, o valor da energia de ativação foi 46,10 kJ/mol e o fator de frequência pré-exponencial 48,045Hz, valores considerados consistentes com um controle misto.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a Companhia Vale do Rio Doce e ao Grupo de Siderurgia do Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da PUC – Rio.

REFERÊNCIAS

- 1 INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE (IMnI). **Essential Manganês Anual Review 2005**.
- 2 ANDRADE DE CASTRO; L. F.; DOS SANTOS SAMPAIO; R.; CAMILLE MINES, C. R. **Contribuição à Determinação da porcentagem ótima de manganês na escoria da produção de FeMn AC**. XXXV Congresso Anual da ABM, São Paulo, Julho 1998. p. 475-486.
- 3 RISS, A. KHODOROVSKY, Y. **Production of Ferroalloys**, Moscow, 1970.
- 4 SILVEIRA BRAGA, R. **Auto-redução de Minérios Brasileiros de Manganês**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- 5 D'ABREU, JOSE C.; NOLDIN JR, JOSE H. **Processo TecnoRed- La nueva Tecnologia Brasilena de Producción de Hierro**, Acero Latinoamericano magazine, Outubro 2005, No 492, p. 48-62.
- 6 MARTINS, KARLA M.; GORBUNOVA ELENA; SENK DIETER. **Process of Carbothermic Reduction of Iron and Manganese Ore Bearing Briquettes**. Proceedings of 5th Europ. Oxygen Steelmaking Conference-EOSC, Juni 2006, Aachen, p. 595-598.
- 7 D'ABREU, JOSE C. **Development of the Brazilian Self-Reducing Ironmaking Technology**, ICSTI 2006, Proceedings, Osaka, Japan., pp 205-211.
- 8 D'ABREU, JOSE C.; KOHLER, HELIO M.; NOLDIN Jr, JOSE H. **Mathematical Modelling of the TecnoRed Process: a Preliminary Approach**. AISTech 2005, Proceedings, Charlotte, USA, p. 313-321.
- 9 D'ABREU, JOSE C.; NOLDIN Jr, JOSE H.; MARTINS, KARLA M. **Kinetics and Morphological Assesment of Self-Reducing Briquettes of Hematite and Magnetite Ores**. SCANMET Intl. Conference 2004, Proceedings, v. 2, Lulea, Sweden, p. 295-305.