

PRÉ-REDUÇÃO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE ILMENITA SEGUIDO DE FUSÃO REDUTORA EM FORNO ELÉTRICO A ARCO ¹

João Batista Ferreira Neto²
Flávio Beneduce Neto²
Cyro Takano³
Marcelo Breda Mourão³

Resumo

Os processos de produção de pigmento para a indústria de tintas requerem o uso de fontes ricas em TiO_2 . Tem-se desenvolvido nos últimos anos processos de enriquecimento de ilmenita tecnologicamente mais acessíveis e com menor agressividade ao meio ambiente. Um desses processos é composto por duas etapas seqüenciais: Redução carbotérmica no estado sólido e Fusão redutora. Industrialmente, a etapa de redução no estado sólido da ilmenita utiliza pelotas (queimadas) que são reduzidas com redutor carbonoso em forno rotativo. A utilização dessas pelotas acarreta longos tempos de tratamento. Em seguida o produto pré-reduzido é submetido à fusão redutora obtendo-se uma escória enriquecida em TiO_2 e um banho de ferro. Com o objetivo de reduzir o tempo necessário à etapa de redução, realizaram-se ensaios de pré-redução substituindo as pelotas convencionais por pelotas auto-redutoras de ilmenita. Os ensaios de pré-redução foram conduzidos tanto em carga estática como em um forno rotativo de laboratório. Em seguida, o produto reduzido fundido em um forno elétrico a arco para obtenção da escória enriquecida. Os resultados foram avaliados através da composição química das fases reduzidas através de EDS em MEV. Foi realizada uma avaliação da redução da Ilmenita empregando o programa FactSage[®] de forma a prever a composição química das fases reduzidas. Verificou-se que a utilização de pelotas auto-redutoras permite uma diminuição significativa no tempo de tratamento, e que a escória obtida tem teores de TiO_2 semelhantes ao produto comercial. Os resultados obtidos foram próximos dos previstos pela avaliação termodinâmica.

Palavras-chave: Ilmenita; Redução carbotérmica.

PRE-REDUCTION OF ILMENITE SELF-REDUCTION PELLETS FOLLOWED BY SMELTING IN AN ELECTRIC ARC FURNACE

Abstract

It is evaluated the production of TiO_2 enriched slag from a Brazilian ilmenite concentrate by the pre-reduction followed by smelting route process. In order to decrease the time consumption on the pre-reduction step, it was evaluated the utilization of self-reducing pellets, both on a static furnace and on a laboratory rotary kiln furnace. It was reached metallization degree up to 46% on static furnace and up to 62% on rotary kiln furnace. After smelting it was possible to obtain an enriched TiO_2 slag (close to 80% TiO_2), with acceptable levels of metallic phase embedded. Due to the characteristics of the ilmenite concentrate, the final phosphorus content on the obtained metal (0,28 %P) would demand some further refining to be commercially acceptable.

Key-words: Ilmenite; Carbothermic reduction.

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 Membro da ABM, DE, Pesquisador do Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos do IPT.

³ Membro da ABM, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, USP.

1 INTRODUÇÃO

O Titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre sendo que o TiO_2 (Dióxido de Titânio) está presente em uma concentração de 1,06%⁽¹⁾ (em massa). Os principais minerais que contém este elemento são a Ilmenita (FeTiO_3), Rutilo, Anatásio, Broquita, Leucóxeno (todos na forma de TiO_2) e a Arizonita ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$)^(1,2)

Atualmente mais de 50% da ilmenita e do TiO_2 extraídos são empregados para a produção de pigmento para a indústria de tintas, plásticos, borrachas, papel e celulose. O restante é utilizado para obtenção de titânio metálico e suas ligas, revestimento de eletrodo para solda e ferro-ligas.⁽¹⁾ Algumas siderúrgicas utilizam a ilmenita em alto forno para proteção do cadinho.

Como as reservas mundiais de Rutilo são limitadas, agravadas pelo fato de que a maior delas, a brasileira na forma de anatásio, contém teores elevados de Cálcio, fosfatos e elementos radioativos (Urânio e Tório), tornando difícil e custoso o aproveitamento deste minério. Assim, as reservas brasileiras de Anatásio são consideradas inviáveis⁽³⁾ economicamente para a produção de pigmento, havendo a necessidade do aproveitamento da ilmenita nos processos onde o rutilo é a matéria-prima. Industrialmente são utilizados três processos para obtenção de rutilo sintético a partir da ilmenita:⁽⁴⁾ (a) separação por lixiviação, (b) fusão redutora e (c) pré-redução/fusão redutora.

A separação por lixiviação é constituída por duas etapas: Na primeira a ilmenita é reduzida em estado sólido e em uma etapa posterior o produto é lixiviado para remoção da fase metálica obtendo um produto final enriquecido em Titânio. Essa rota acarreta desvantagens ambientais devido à grande quantidade de efluentes ácidos gerada e o seu descarte.

No processo de fusão redutora, a ilmenita é reduzida diretamente em forno elétrico, obtendo-se uma escória rica em TiO_2 (conhecida como escória Sorel⁽⁴⁾). As principais desvantagens são o grande consumo energético e a necessidade de utilização de um forno com desenho diferenciado para reduzir as dificuldades operacionais.

O processo de pré-redução/fusão redutora, avaliado nesse estudo, é composto por duas etapas. Na primeira a ilmenita é reduzida no estado sólido com um material carbonoso, em seguida o produto é submetido à fusão redutora para elevar o grau de redução e promover a separação entre metal e escória.

Industrialmente a etapa de pré-redução é realizada em forno rotativo utilizando pelotas de ilmenita (queimadas) e redutor carbonoso (coque, carvão mineral, entre outros). Essas matérias-primas são processadas entre 1100 e 1150°C por aproximadamente 9 horas. Em seguida, o produto passa por uma etapa de fusão em forno elétrico à arco obtendo-se dois produtos: escória enriquecida em TiO_2 e Ferro.⁽⁵⁾ O objetivo nesse trabalho é avaliar essa rota de produção de rutilo sintético utilizando pelotas auto-redutoras visando reduzir o tempo necessário de pré-redução.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Confeção de Pelotas Auto-Redutoras

Foram confeccionadas pelotas auto-redutoras a partir da mistura de concentrado de ilmenita (obtido na região do norte fluminense/RJ), carvão vegetal e

bentonita como ligante. As características das matérias-primas estão apresentadas na Tabela 1. Após mistura e homogeneização dos materiais produziu-se pelotas de diâmetro de 10 a 18 mm em disco pelletizador.

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas das matérias-primas utilizadas para confecção de pelotas auto-redutoras.

Matéria-prima	Concentração na pelota (%)	Granulometria	Composição Química (%)				
			TiO ₂ *	FeO(**)	Fe ₂ O ₃ (**)	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *
ilmenita	93,55	<100#	58,0	5,4	33,0	0,92	0,84
carvão vegetal	6,00	<100#	C _{fixo}		Cinzas	Voláteis	
			71,00		2,80	20,60	
bentonita	0,45	<100#	---				

(*) teores determinados por fluorescência de raios-X (% massa)

(**) Fe²⁺ e Fe³⁺ determinados por titulometria pela INB

O teor de carvão vegetal adicionado à pelota foi da metade da quantidade estequiométrica necessária de carbono para total conversão dos compostos de ferro em ferro metálico e CO (com base no teor de carbono fixo). O objetivo de controlar o grau de metalização foi de produzir o óxido com temperatura *líquidus* em torno de 1670°C para facilitar a operação inicial de fusão. Para tal, o grau de metalização deve ser em torno de 45%.

Em geral utiliza-se cimento Portland em pelotas auto-redutoras para elevar a resistência, porém para evitar a contaminação mais intensa do produto final com SiO₂, CaO e Al₂O₃, utilizou-se apenas bentonita. Nessa condição a resistência à verde das pelotas foi muito inferior à aquelas contendo cimento, porém suficiente para manipulação em escala laboratorial.

2.2 Redução Estado Sólido

Para a etapa de redução carbotérmica foi utilizado um forno de resistência tipo mufla. A carga foi acondicionada em uma caixa metálica com 23 kg de pelotas. Ela foi tratada a 1100°C por 3 horas. Esse ciclo foi previamente determinado através de ensaios termogravimétricos (TG), obtendo-se mais de 90% de perda de massa esperada. Os ensaios prévios de TG também indicam que a utilização de pelota auto-redutora, em substituição à convencional, requer tempo menor de tratamento para atingir o mesmo grau de redução. Na figura 1 estão apresentadas as curvas de variação de fração reagida (*f*) em função do tempo para a redução realizada nas duas condições.

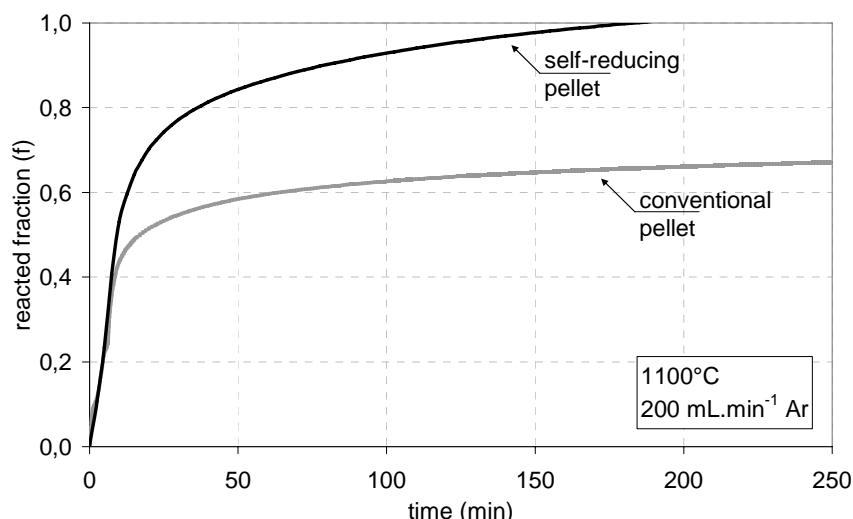


Figura 1. Curvas de variação de fração reagida (f) em função do tempo. Ensaios TG realizados a 1100°C com pelota auto-redutora e convencional de ilmenita.

Paralelamente aos ensaios conduzidos em carga estática foram realizados ensaios de redução em forno rotativo laboratorial aquecido por resistência elétrica, com tubo de reação de alumina com comprimento de 1500 e diâmetro interno de 75 mm. Esses testes exploratórios foram realizados a 1100°C sob atmosfera de 5 NL.min⁻¹ de argônio. Em função do ciclo determinado no ensaio de TG (1100°C/3h) ajustaram-se os parâmetros operacionais (taxa de alimentação, inclinação e rotação do tubo) do forno para fixar o tempo de residência por 3 horas na região isotérmica. Neste ensaio foram obtidos 200 g de material reduzido. Devido a não total estanqueidade do forno, mesmo sob atmosfera de argônio, foi necessário o carregamento de carvão vegetal particulado misturado às pelotas auto-redutoras, de forma a proteger as pelotas de re-oxidação pela presença de oxigênio na atmosfera do forno.

Tanto o produto obtido por redução em carga estática, como o produto obtido por redução em forno rotativo foram caracterizados através de microscopia óptica e/ou eletrônica de varredura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pré-Redução em Forno Estático

O ciclo térmico de 1100°C por 3 horas para a pré-redução mostrou-se suficiente e produziu uma carga homogênea. Os corpos de prova metalográficos possuem microestruturas coerentes com observações anteriores⁽⁴⁾ com as partículas formadas por um óxido enriquecido em TiO₂ com a presença de regiões metálicas impregnadas. A Figura 2 ilustra a morfologia geral do produto reduzido. O grau de metalização obtido nesta etapa foi calculado com base nas análises quantitativas realizadas por “EDS” na região não metalizada das partículas, e estão apresentadas na Tabela 2. Também consta nessa tabela a análise do concentrado.

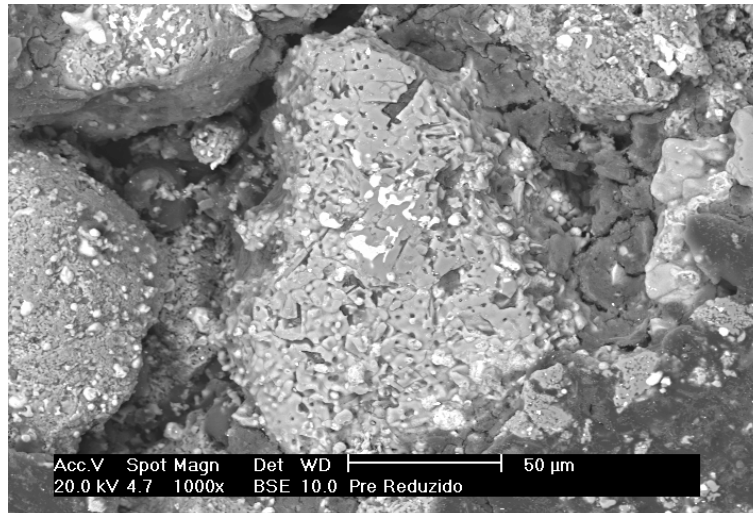


Figura 2. Seção polida da amostra pré-reduzida a 1100°C/3h. Imagem em MEV, Elétrons retro-espalhados. Constituintes: fase metálica (branco) e óxido (cinza).

Tabela 2. Resultado das análises quantitativas realizadas por “EDS” na região não metalizada da amostra pré-reduzida e do concentrado (% massa).

	%	
	Concentrado	Pré reduzido (região não metalizada)
Ti	38,50	48,47
Fe	27,86	14,93
O*	33,64	36,60

*calculado com base na estequiometria para formação de FeO e TiO₂.

Conforme a Tabela 2, o teor médio de Ferro determinado no concentrado de 28% caiu para 15% na região não metalizada das partículas pré-reduzidas, resultando em um grau de metalização de 46%^a. Esse valor é muito próximo do objetivado (45%).

3.2 Pré-Redução em Forno Rotativo

Os resultados do teste exploratório em forno rotativo indicam que é possível realizar ensaios de redução em um forno laboratorial. Os corpos de prova metalográficos são semelhantes com as amostras obtidas com a redução em forno tipo mufla, tanto em relação à microestrutura quanto à análise química. A morfologia da microestrutura e a análise realizada através de “EDS” estão apresentadas na Figura 3 e Tabela 3, respectivamente.

a

$$\% \text{metalização} = \frac{\text{teorFe}(\text{minério}) - \text{teorFe}(\text{produto})}{\text{teorFe}(\text{minério})} \times 100$$

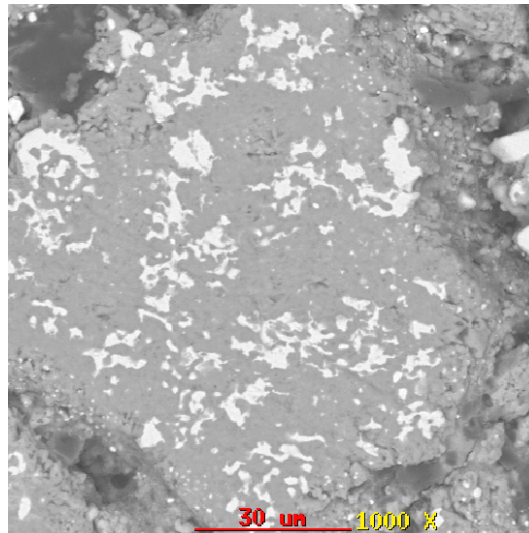


Figura 3. Seção polida da amostra pré-reduzida a 1100°C em forno rotativo. Imagem em MEV, Elétrons retro-espalhados. Constituintes: fase metálica (branco) e óxido (cinza).

Tabela 3. Resultado das análises quantitativas realizadas por “EDS” na região não metalizada da amostra pré-reduzida e do concentrado (% massa).

	%		
	Concentrado	Pré-reduzido mufla (região não metalizada)	Pré-reduzido rotativo (região não metalizada)
Ti	38,50	48,47	51,76
Fe	27,86	14,93	10,68
O*	33,64	36,60	37,56

*calculado com base na estequiometria para formação de FeO e TiO₂.

O maior grau de metalização obtido no ensaio em forno rotativo (62%) pode ser creditado a presença de carvão vegetal particulado misturado às pelotas que foi empregado para proteger as pelotas por eventual oxidação pela atmosfera do forno. Apesar de ser majoritariamente de argônio, não impediu totalmente a entrada de ar.

3.3 Fusão Redutora

Em geral, o processo de fusão redutora tende a apresentar espumamento da carga devido ao elevado ponto de fusão e viscosidade da escória rica em TiO₂, tornando o processo de fusão lento e de difícil controle. No entanto, como a matéria-prima já foi previamente pré-reduzida, não se observou esse fenômeno durante a etapa de fusão. Percebeu-se apenas uma elevação no ponto de fusão da escória com o decorrer do processo. Isso pode ser justificado pelo aumento da temperatura *liquidus* com o aumento do grau de redução. Com base nos valores obtidos na Tabela 2 estima-se através do diagrama de equilíbrio⁽⁶⁾ (Figura 4) “FeO”-TiO₂, que a temperatura da linha “liquidus” seja de aproximadamente 1670°C, podendo alcançar 1857°C quando ocorrer a total redução das fases contendo Ferro.

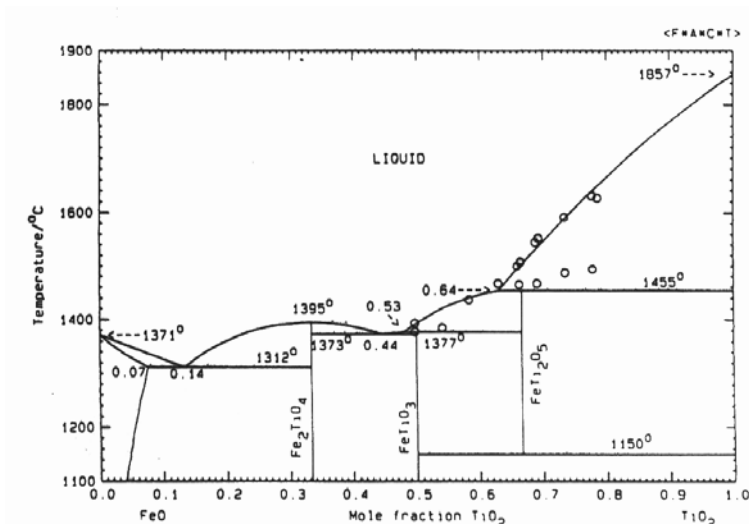


Figura 4. Diagrama de equilíbrio sistema "FeO"- TiO_2 .⁽⁶⁾

Após a fusão do material e a separação em duas frações, metal e escória realizou-se a caracterização da escória através de corpos de prova metalográficos, fluorescência de raios-X e análise semi-quantitativa por "EDS". A Figura 5 ilustra a morfologia da escória enriquecida em Titânio. Observa-se que há um pequeno residual de fase metálica contaminando a escória. Isso pode ser melhorado aumentando o tempo de espera entre o último carregamento e o vazamento, porém, comercialmente é aceitável um teor entre 0,45 e 0,70% de fase metálica residual no óxido.⁽⁷⁾

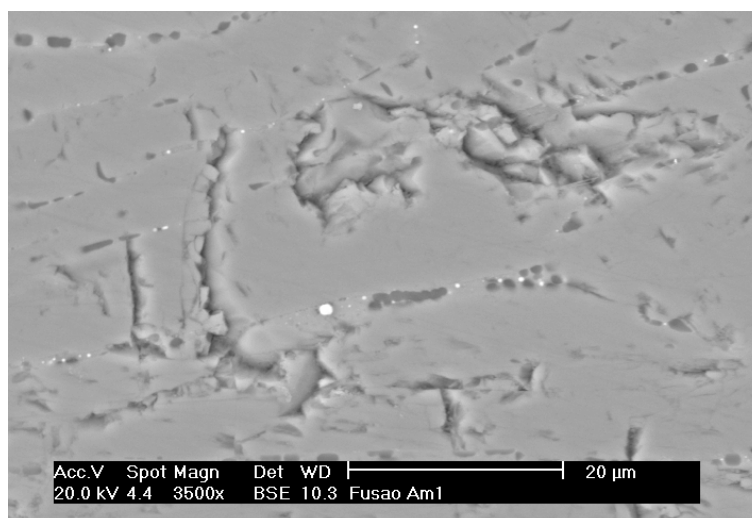


Figura 5. Seção polida da amostra de escória após fusão redutora. Imagens em MEV, elétrons retro-espalhados.

A Tabela 4 apresenta os resultados de FRX da amostra de escória enriquecida em TiO_2 . Comparando com o concentrado de ilmenita, verifica-se que houve aumento nos teores de sílica e alumina, em parte devido à utilização de bentonita e em parte devido às cinzas do carvão vegetal. Porém, essas concentrações não são consideradas prejudiciais ao produto.

Tabela 4. Resultados das análises de FRX das amostras de escória e concentrado de ilmenita (% massa).

Composto	%	
	Concentrado	escória
TiO ₂	58,0	79,31
FeO*	35,1	8,82
MnO	1,36	2,28
SiO ₂	0,92	3,55
Al ₂ O ₃	0,84	1,74
MgO	0,43	0,73
Outros	3,35	3,57

(*) Fe_i como FeO

A Figura 6 apresenta a evolução microestrutural e o grau de metalização em função dos processos aplicados à matéria-prima. Observa-se que durante a etapa de fusão redutora houve um grande aumento no grau de metalização, atingindo um grau de metalização de 75%, e que a separação entre as fases foi bastante satisfatória.

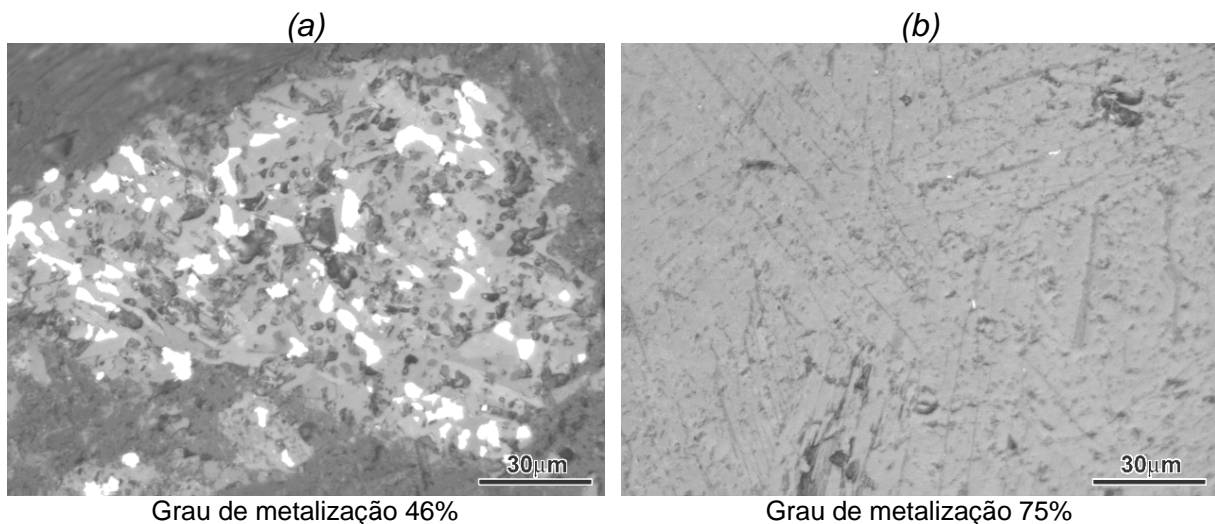


Figura 6. Seção polida das amostras (a) pré-reduzida e (b) após fusão redutora. Imagens em microscópio óptico.

Este aumento no grau de metalização pode ser creditado à adição de pequenas quantidades de carvão vegetal, adicionado para proteger o banho contra oxidação e alguma interação com o revestimento do forno a arco, que é constituído de pasta carbonosa (*soderberg*).

O valor obtido é próximo do praticado industrialmente, onde se objetiva um grau de metalização entre 65% e 75%, o que resultaria numa escória com T liquidus de aproximadamente 1700°C.

Na fase metálica foram analisados carbono, enxofre e fósforo. Esses elementos são importantes e devem ser analisados, já que o aproveitamento do metal nesta etapa é imprescindível à viabilidade econômica do processo global. A Tabela 5 apresenta os resultados destas análises. Verifica-se que ocorreu a incorporação de P e S ao metal, fato que indica a necessidade de um tratamento posterior, ou controlar as matérias primas empregadas, para elevar a qualidade deste produto, principalmente em relação ao fósforo.

Tabela 5. Análise de Carbono, Enxofre e Fósforo da fase metálica obtida após fusão redutora (% massa).

Elemento	Teor (%)
C	2,50
S	0,012
P	0,28

Através de um balanço de massa foi verificado que a principal fonte da contaminação em relação ao fósforo é o concentrado de ilmenita ($P=360 \text{ ppm}^b$), porém, o redutor também contribui com uma parcela do fósforo. Para evitar a DeP do metal, a alternativa seria a utilização de concentrados e redutores com baixos teores desse elemento.

A redução do concentrado de ilmenita foi avaliado do ponto de vista termodinâmico, empregando o programa FACTSage. Nesta avaliação foi possível prever a composição das fases formadas na redução.

Para alimentação do programa, considerou-se como matéria prima da mistura de entrada, a composição química global das pelotas auto-redutoras, incluindo a bentonita e o carvão vegetal, tal como consta da tabela 1. Para o concentrado de ilmenita consideraram-se os resultados da DRX e da composição química determinada por fluorescência de raios-X. A DRX mostrou a presença das fases pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2) e hematita (Fe_2O_3), nessa ordem. Desta forma, todo o Fe_2O_3 do concentrado foi estimado como estando na forma de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ (pseudorutilo) e todo FeO como $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (ilmenita). O excesso de Ti, não ligado a estes compostos, foi considerado como TiO_2 .

Estimou-se ainda que as cinzas do carvão vegetal tivessem 50% de SiO_2 , 25% Al_2O_3 e 25% CaO , e considerou-se os voláteis do CV apenas como CH_4 . Assim, a carga usada para alimentação do programa foi a apresentada na tabela 6 a seguir:

Tabela 6. Composição química da carga alimentada para os cálculos no programa FactSage.

Composto	%
TiO_2	2,35
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	77,48
$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	10,69
MnO	1,28
SiO_2	1,20
Al_2O_3	0,91
MgO	0,41
P_2O_5	0,08
C	4,28
CaO	0,04
CH_4	1,24
Fe_2O_3	0,03

É importante mencionar que no banco de dados do FACT não constam os dados termodinâmicos do pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) não sendo considerado nos cálculos e apenas a estequiometria entre os óxidos é considerada na carga alimentada.

Na temperatura de 1100°C , as seguintes fases e compostos foram obtidos na simulação no FACT, calculados na base de 100 g de carga alimentada:

^b determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma

Gás com a seguinte composição química:

68,9% CO
23,2% H₂
4,7% CO₂
3,2% H₂O

4,3 g de uma escória líquida com a seguinte composição:

5,1% MgO
9,9% FeO
29,6% MnO
26,9% SiO₂
10,9% TiO₂
17,4% Al₂O₃
0,17% Ti₂O₃

15,8 g de ferro sólido reduzido, contendo como principal impureza 0,22%P.

39,6 g de TiO₂

25,7 g de FeO.TiO₂ (ilmenita)

0,7 g de MgTi₂O₅

e 0,26g de um silicato misto de Mg e Al.

Com base nestes dados é possível calcular o teor de Ti e Fe da somatória das fases oxidadas contendo estes elementos (escória, TiO₂, FeO.TiO₂ e MgTi₂O₅). Com base nestes percentuais, foi feita a transformação de todo o Ti calculado para TiO₂ e todo o Fe na para FeO, com o intuito apenas de comparar os resultados obtidos, apresentados na Tabela 3, com os calculados pelo programa.

A Tabela 7 apresenta esta comparação.

Tabela 7. Comparação dos resultados das análises quantitativas realizadas por “EDS” na região não metalizada das amostras pré-reduzidas e da previsão realizada pelo FACTSage. (% massa).

	Previsão FACT (1100°C)	Pré-reduzido mufla (região não metalizada)	Pré-reduzido rotativo (região não metalizada)
Ti	48,7	48,47	51,76
Fe	14,7	14,93	10,68
O*	36,7	36,60	37,56

*calculado com base na estequiometria para formação de FeO e TiO₂.

Como se observa nesta tabela, os resultados obtidos na redução em carga estática (mufla) são muito próximos dos previstos pelo FACT. As maiores diferenças são encontradas quando se comparam os resultados da simulação com os resultados obtidos nos ensaios de redução no forno rotativo. Porém, como já discutido, naqueles ensaios foi necessário utilizar uma quantidade de carvão bem superior ao previsto, de forma a proteger as pelotas durante a redução no forno rotativo, fato que provocou uma redução do Fe acima do previsto.

Outra informação interessante é o teor de P previsto pelo FACT no Fe reduzido (0,22%), contra 0,28% obtido na análise química no Fe líquido após fusão no forno elétrico a arco. Estes teores não são muito diferentes, mostrando que a previsão realizada pela simulação pode ser considerada razoável.

O programa ainda permite a previsão da quantidade e composição de fase líquida a ser formada na redução (escória líquida), informação fundamental para a previsão de problemas de formação de anéis em fornos rotativos. Desta forma, a simulação da alteração da composição da pelota através da simulação da composição química das cinzas do redutor, da adição de fluxantes e de aglomerantes é uma poderosa ferramenta para prever o comportamento das pelotas no forno rotativo.

4 CONCLUSÕES

- Foi possível produzir escória enriquecida em Titânio através da rota de pré-redução no estado sólido seguido de fusão redutora;
- A utilização de pelotas auto-redutoras, em substituição às pelotas convencionais, reduz significativamente o tempo necessário para a etapa de pré-redução;
- Foi possível realizar a etapa de pré-redução em forno rotativo laboratorial com resultados similares à redução em forno estático.
- Os teores de Ferro e de partículas metálicas na escória obtida após fusão redutora do pré-reduzido estão em quantidades aceitáveis;
- A previsão realizada pelo programa FACTSage para a composição química da fase não metálica após redução é próxima da obtida na amostra reduzida em carga estática;
- O metal obtido como subproduto na fusão redutora da ilmenita tratada no presente trabalho necessitaria de uma etapa de refino para remoção de Fósforo e adequá-lo como produto com maior valor comercial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da Fapesp através do projeto temático 03/02404-0.

REFERÊNCIAS

- 1 MACKEY, T. S.. Upgrading Ilmenite into a High-Grade Synthetic Rutile. *Journal of Metals*, v. 46, n° 4, p. 59-64, 1994.
- 2 MACKEY, T. S.. Alteration and Recovery of Ilmenite and Rutile. *Australian Mining*, p. 18-44, 1972.
- 3 SLANAWAY, K.. A Titanium Pigment Feedstock Overview. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, p. 1-6, 1994.
- 4 SILVA, A. N.. "Redução Carbotérmica de Ilmenita". Dissertação de mestrado apresentada à Universidade de São Paulo (EPUSP), 86p, 2003.
- 5 SOLHEIM, J. J.. "The Tyssedal Ilmenite Smelting Process". In: *Proceedings of the International Symposium arranged in honour of Terkel Rosenqvist. The Norwegian Institute of Technology*, p 177-199, 1988.
- 6 ERIKSSON, G ET AL.. "Measurement and thermodynamic evaluation of phase equilibria in the Fe-Ti-O system". *Journal of Physical Chemistry*, v.11, pp.1839-1849, 1996.
- 7 CHEN, Y.; HWANG, T.; MARSH, M.. Influence of High Energy Ball Milling on Carbothermic Reduction of Ilmenite. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 24, n° 2, p. 144-149, 1997.