

ANÁLISE POR TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL DO EFEITO DA BASICIDADE DA ESCÓRIA NA REDUÇÃO DE ESCÓRIAS DO SISTEMA MnO-FeO-SiO₂¹

Marcelo Carboneri Carboni²
José Roberto de Oliveira³
Denise Croce Romano Espinosa⁴
Jorge Alberto Soares Tenório⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o de investigar o processo de redução de escórias do sistema MnO-FeO-SiO₂, pelo carbono dissolvido em ferro líquido, através de análise por termodinâmica computacional. Os dados de partida foram obtidos através de ensaios, em escala de laboratório de redução da escória, pelo ferro líquido saturado em carbono. Os ensaios foram feitos variando-se a concentração inicial de carbono entre 0 e 40%, e o teor de SiO₂ na escória entre 14 a 26%, ficando o teor de MnO inicial na escória na faixa de 40%. Os resultados da análise termodinâmica mostraram que os teores finais de manganês no metal dependem da concentração de manganês na liga e também da concentração de SiO₂ na escória.

Palavras-chave: Redução de escórias; Termodinâmica computacional; Refino de aço.

ANALYSIS USING COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS OF THE EFFECT OF SLAG BASICITY ON THE REDUCTION OF SLAGS FROM THE MNO-FEO-SiO₂ SYSTEM

Abstract

The aim of this work is to investigate the reduction process of slags from the MnO-FeO-SiO₂ system by the carbon dissolved in liquid iron using computational thermodynamic. The used data was resulted of tests in laboratory scale of slag reduction by saturated carbon iron. The tests were performed varying the carbon initial concentration from 0 to 40% and the SiO₂ initial concentration from 14 to 26%; MnO initial concentration in the slag was about 40%. The results of the thermodynamics analysis shown that final Mn concentration in the metal depends on the initial Mn concentration in the alloy as well as on the slag SiO₂ concentration.

Key words: Slag reduction; Computational thermodynamics; Refining of steel.

¹ Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestre em Engenharia Metalúrgica – Supervisor Técnico de Processo de Aciaria da Aços Villares S/A – Usina Mogi das Cruzes.

³ Professor Doutor da Coordenadoria de Metalurgia e Materiais do CEFET-ES, Vitória, ES

⁴ Doutora em Metalurgia e Materiais Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP; São Paulo, SP

⁵ Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP; São Paulo, SP

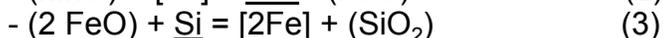
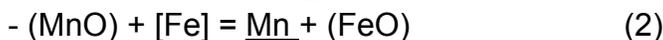
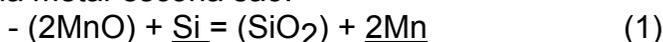
1 INTRODUÇÃO

Reações de redução no sistema MnO-FeO-SiO₂ e ferro líquido saturado em carbono

Reações de redução no sistema escória-metal

Estas reações se dão quando na interface metal-escória, a redução do óxido presente na escória para sua forma metálica se dá por um metal líquido presente no banho, que atua como redutor. Ocorre então a incorporação do primeiro elemento no metal, e do segundo na escória.

As possíveis reações de redução das escórias formadas por MnO-FeO-SiO₂ quando estas estão em contato com ferro líquido saturado em carbono, que ocorrem no sistema metal-escória são:



A reação 1, foi estudada por Turkdogan,⁽¹⁻⁴⁾ em condições que simulavam a operação de um alto-forno, com atividade raoultiana de carbono igual a 1 e pressão de CO de 1 atm. Foi medido o tempo que a reação leva para entrar em equilíbrio através de medidas da variação da relação de equilíbrio (k_{MnSi}) com o tempo, que foi de 5

horas. onde $k_{\text{MnSi}} = \frac{[\% \text{Mn}]^2 (\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{MnO})^2 [\% \text{Si}]}$ (4)

A reação 1 foi também estudada por Turkdogan⁽⁵⁾ para a produção de ferro-manganês em alto-forno.

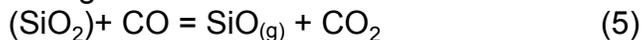
Segundo o autor, o teor de silício no metal diminui a medida que aumenta o teor de MnO escória, em função do aumento da atividade do MnO, o que faz com que a reação se desloque para a direita consumindo silício no metal. Para se obter, então, teores mais altos de silício na liga é necessário diminuir o teor de manganês na escória.

Segundo Takoka et al, a reação 2 se desloca para esquerda quando se têm baixos teores de MnO e altos de FeO na escória, como é o caso da produção de ferro-gusa. Porém, na produção de ferro-manganês, onde a escória possui alto teor de MnO, a reação ocorre se deslocando para direita.⁽⁶⁾

Segundo Turkdogan et al.⁽⁴⁾ a reação 3 ocorre no sentido indicado, para a produção de ferro-gusa em alto-forno. Já em condições oxidantes como na fabricação de aço, a reação ocorre no sentido contrário, uma vez que ocorre a oxidação do silício, aumentando a atividade da sílica.

Reações de redução no sistema gás-escória

Neste tipo de reação, ocorre a redução de um elemento da escória por um gás, no caso CO. Entretanto, o elemento que sofre a redução permanece na escória, ou fica na forma de gás. Para as escórias do sistema MnO- FeO e SiO₂, a única reação no sistema gás-escória é a seguinte⁽⁴⁾:



Reações de redução no sistema gás-metal-escória

Para as escórias do sistema MnO-FeO-SiO₂ em contato com ligas de ferro líquido saturado em carbono, as reações de redução que ocorrem no sistema gás-metal-escória são:



Turkdogan⁽³⁻⁵⁾ estudou a reação 6 com atividade raoultiana de carbono igual a 1, pressão de CO de 1 atm e temperatura de 1550°C. Determinou-se o tempo de equilíbrio da reação através da medida da variação da relação de equilíbrio (k_{Mn}) com tempo

$$\text{onde } k_{\text{Mn}} = \frac{[\% \text{Mn}]}{(\% \text{MnO})} \quad (10)$$

Segundo o autor o equilíbrio é atingido após 20 horas, o que é indicado pelo valor constante da relação de equilíbrio após este tempo, o que significa que não há mudanças nos teores de Mn no metal, nem de MnO na escória.

Krishna et al.^(7,8) estudaram a reação 7 através da redução do FeO dissolvido em escórias de CaO-SiO₂-Al₂O₃ por ligas de ferro líquido saturado em carbono. Foi constatado que a taxa de redução (mol de O/s.m²) aumenta à medida que aumenta o teor de FeO na escória

O equilíbrio da reação 8 em condições semelhantes às de um alto-forno se dá após 28 horas segundo Turkdogan.⁽⁴⁾ O equilíbrio é atingindo no momento em que a relação de equilíbrio (K_{Si}) se torna constante, ou seja, o teor de silício no metal e de sílica na escória não variam.

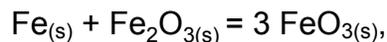
$$K_{\text{Si}} = \frac{[\% \text{Si}]}{(\text{SiO}_2)} \quad (11)$$

2 METODOLOGIA

O banho metálico usado nas experiências de redução da escória, sempre na quantidade de 200 g, foi preparado com os seguintes materiais:

- Ferro em pó, com pureza acima de 99% da marca Nuclear,
- carbono grafite em pó,
- manganês eletrolítico, com pureza acima de 99%.

O FeO usado na preparação da escória foi obtido com base na reação:



usando uma mistura de pó de ferro da marca Nuclear de granulometria 100% menor que 100 microns e pureza acima de 99%, e pó de Fe₂O₃ da marca Vetec com pureza acima de 99% na mesma faixa granulométrica do FeO.

O MnO foi obtido através da redução MnO₂ eletrolítico pelo carbono.

A sílica usada foi obtida através da moagem manual de tubos de quartzo até uma granulometria de 100% menor que 100 micrômetros, com um teor de sílica acima de 99%.

O FeO, MnO e SiO₂ foram misturados e pré-fundidos em um forno de indução, formando as escórias. A fusão foi feita em cadinho de ferro extra-doce com pureza de 99,8%.

O metal foi pesado, e carregado no cadinho de grafite. O cadinho foi então colocado dentro do suceptor de grafite, que foi fechado com massa refratária. A tampa do suceptor possui uma entrada para argônio, outra para termopar e uma abertura para o carregamento da escória e retirada de amostras. Este arranjo é mostrado na Figura 1.

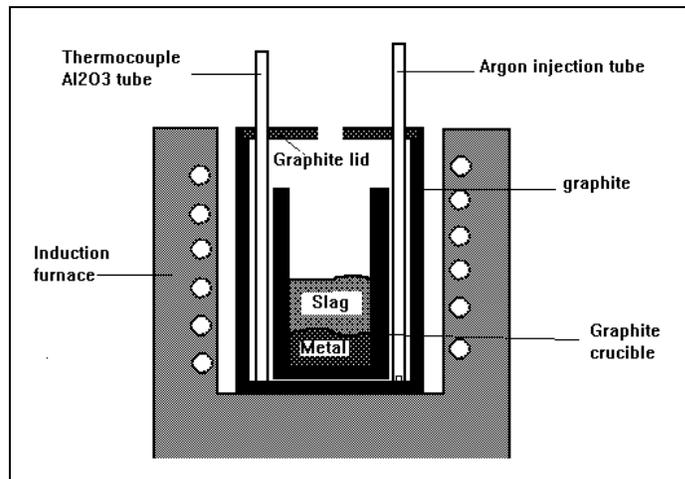


Figura 1. Arranjo experimental usado na redução das escórias.

Este sistema foi então colocado no cadinho do forno de indução. Depois de ligado o forno, foi passado então argônio de alta pureza, numa vazão de 2,5 litros por minuto durante toda a experiência, para evitar a entrada de ar no sistema. A temperatura foi medida através de um termopar tipo B. A potência do forno foi aumentada na ordem de 20 kW a cada 5min, até a temperatura atingir 1600°C, com uma variação de $\pm 10^\circ\text{C}$, o que equivale a uma potência de 11,2 kW. Depois de estabilizada a temperatura, a escória foi carregada.

As amostras de escória foram retiradas com o auxílio de uma barra de nióbio de 30 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento, nos seguintes tempos após a adição da mesma: - 5, 10, 15, 20, 28, 36, 40 e 45 minutos.

Depois desta separação as amostras de escória foram analisadas por fluorescência de raios X.

As experiências feitas, envolvendo as escórias e os banhos citados, estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relação das experiências de redução das escórias na temperatura de 1600°C, com massa de escória de 100 gramas e massa de banho de 200 gramas.

Corrida	Escória	Banho
1	58%MnO;21%FeO;21%SiO ₂	-
2	58%MnO; 21%FeO;21%SiO ₂	Fe-C
3	58%MnO; 21%FeO;21%SiO ₂	Fe-C - 5% de Mn
4	58%MnO;21%FeO;21%SiO ₂	Fe-C-40%de Mn
5	56%MnO;30%FeO;14%SiO ₂	Fe-C - 5% de Mn
6	57%MnO;17%FeO;26%SiO ₂	Fe-C - 5% de Mn

As corridas 1, 2, 3 e 4 foram feitas com o intuito de investigar a influência da composição do banho, e as corridas 3, 5 e 6, a influência da composição da escória; na redução do MnO na escória e na incorporação de manganês no banho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As corridas 1, 2, 3 e 4 foram feitas com o objetivo de estudar a influência do teor inicial de Mn no banho na redução do MnO na escória.

Os resultados das análises químicas das amostras de escória retiradas no decorrer das corridas 1, 2, 3 e 4, são mostrados na tabela 2. Como todo FeO foi reduzido nos primeiros cinco minutos, não foi apresentado sua variação de composição.

Tabela 2. Resultados das análises químicas das amostras de escória retiradas no decorrer das corridas 1, 2, 3 e 4.

Tempo (min)	Corrida	%(MnO) ±1	%(SiO ₂) ±0,3	Corrida	%(MnO) ±1	%(SiO ₂) ±0,3
5	1	75,3	24,0	3	5	74,2
10		73,8	25,9		10	70,3
15		73,1	22,3		15	71,4
20		72,6	28,3		20	66,0
28		73,7	26,0		28	69,2
36		70,5	29,6		36	64,7
45		68,7	31,1		45	65,1
5		2	72,4		27,2	4
10	73,3		26,4	10	72,9	
15	64,5		33,8	15	72,4	
20	65,5		34,2	20	72,0	
28	66,0		33,3	28	72,2	
36	61,3		39,2	36	72,2	
45	60,1		41,0	45	72,2	

A variação da composição da escória na corrida 4 foi determinada através de balanço de massa, já que não foi possível a separação do metal presente nas amostras de escória, uma vez que esta corrida possui um alto teor de Mn no banho, tornando o metal pouco magnético, o que dificultou a separação metal-escória, fazendo com que os resultados das análises não fossem precisos.

As curvas construídas com os dados da tabela acima são mostrados na figura 2.

Como praticamente não houve variação no teor de MnO na corrida 4, a curva relativa a esta corrida não foi apresentada.

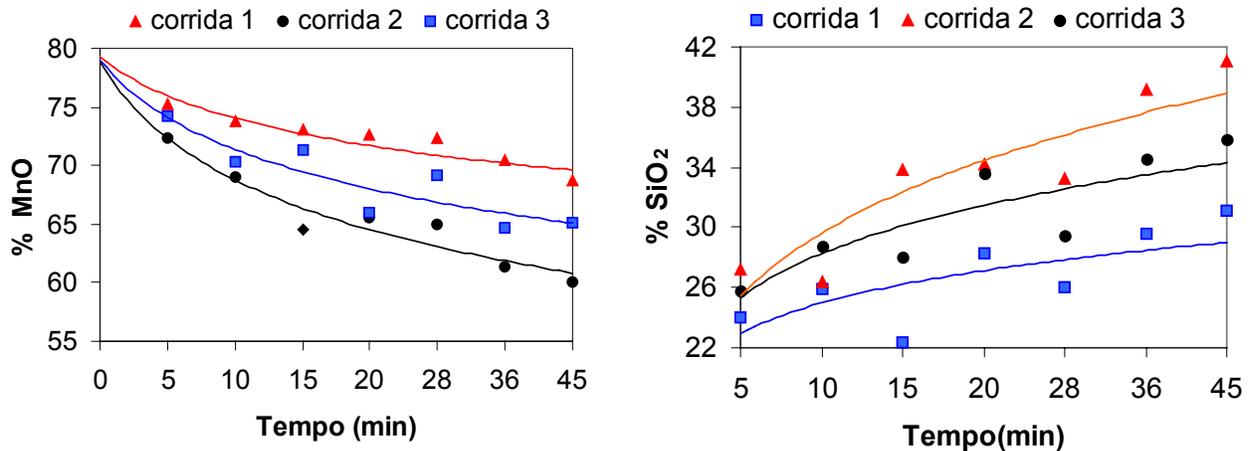


Figura 2. Variação da composição do MnO e do SiO₂ com o tempo para as corridas 1, 2 e 3.

As corridas 3, 5 e 6 foram feitas com o objetivo de estudar a influência da composição da escória na redução do MnO e na incorporação de manganês ao banho. Para isto, fixou-se a composição do banho, variando-se a composição da escória

Os resultados das análises químicas das amostras de escória retiradas no decorrer destas três corridas são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados das análises químicas das amostras de escória retiradas no decorrer das corridas 3, 5 e 6.

Tempo (min)	% (MnO)		% (SiO ₂)		% (MnO)		% (SiO ₂)		
	corrida	±0,5	± 0,3	corrida	±0,5	± 0,3	corrida	± 0,3	
5		74,2	25,8		78,4	23,8		71,0	31,5
10		70,3	28,7		78,6	22,0		72,2	29,8
15		71,4	28,0		70,7	29,1		67,9	33,4
20	3	66,0	33,6	5	72,4	28,0	6	69,4	31,4
28		69,2	29,5		70,2	29,3		68,3	32,3
36		64,7	34,5		68,9	32,1		67,0	33,5
45		65,1	35,8		63,2	37,5		66,0	35,0

As curvas representando os dados das corridas citadas na Tabela 3 são mostradas na Figura 3.

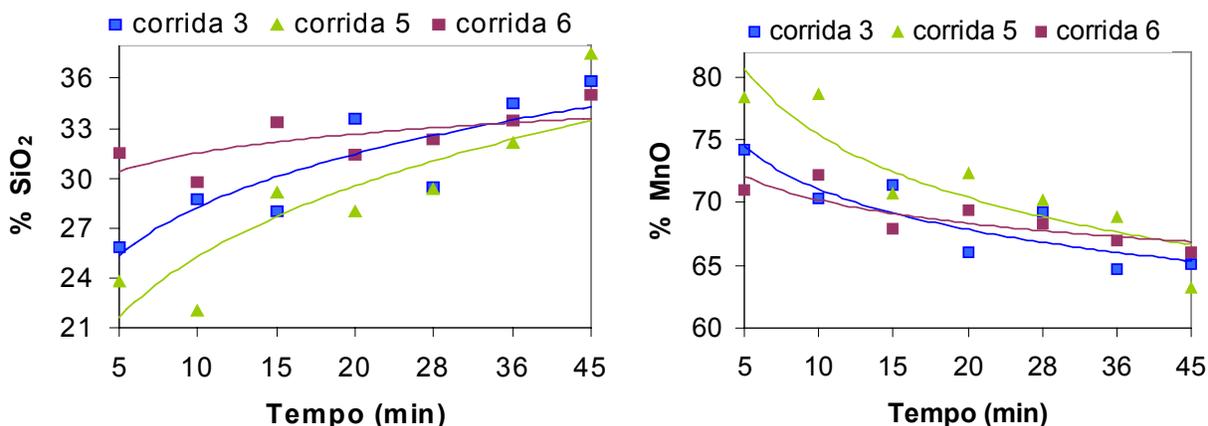


Figura 3. Variação da composição do MnO e do SiO₂ com o tempo para as corridas 3, 5 e 6.

3.1 Cálculos Termodinâmicos

As expressões de ΔG^0 para as possíveis reações de redução do MnO e SiO₂ no sistema usado são:

- 1) $(\text{MnO}) + \text{Fe}_{(l)} = (\text{FeO}) + \underline{\text{Mn}}$ $\Delta G_1^0 = 31730 - 14,8 T \text{ cal}$
- 2) $2(\text{MnO}) + \underline{\text{Si}} = 2\underline{\text{Mn}} + (\text{SiO}_2)$ $\Delta G_2^0 = -22100 + 4,6 T \text{ cal}$
- 3) $(\text{SiO}_2) + 2\text{Fe} = 2(\text{FeO}) + \underline{\text{Si}}$ $\Delta G_3^0 = 21503,4 \text{ cal para } 1600^\circ\text{C}$
- 4) $(\text{MnO}) + \text{C}_{(s)} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}$ $\Delta G_4^0 = 58450 - 45,56 T$
- 5) $(\text{SiO}_2) + 2\text{C}_{(s)} = \underline{\text{Si}} + 2\text{CO}$ $\Delta G_5^0 = 138\,900 - 95,72 T$
- 6) $(\text{MnO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}$ $\Delta G_6^0 = 53\,050 - 35,46 T$
- 7) $(\text{SiO}_2) + 2\underline{\text{C}} = \underline{\text{Si}} + 2\text{CO}$ $\Delta G_7^0 = 128\,100 - 75,52 T$

A Tabela 5 mostra os valores máximos e mínimos de ΔG calculados para as reações acima nas corridas 2, 3, 4, 5 e 6, que são as corridas com dados de composição química de escória e de metal. Estes dados associados a hipótese de que os coeficientes de atividade sejam unitários, permitem determinar as atividades dos compostos e elementos envolvidos nas reações.

Tabela 5. Variação de Energia Livre envolvida nas reações de redução do MnO e do SiO₂ nas corridas 2, 4, 5 e 6.

reação	Variação de ΔG (kcal)
1	-10,90 a -0,24
2	-20,29 a -2,61
3	-2,6 a 18,2
4	-24,85 a -14,5
5	-33,33 a -11,15
6	-11,18 a -4,79
7	0,5 a -4,7

3.2 Análise da Influência do Teor de Mn no Banho

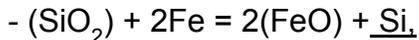
Os resultados apresentados mostram que o FeO da escória é reduzido de teores de 21% a 0,5% em menos do que 5 minutos.

Isso demonstra que nos instantes iniciais do processo de redução da escória, há uma rápida redução do FeO, segundo a reação:



Na segunda reação o redutor é o próprio cadinho, o qual atua como redutor principalmente nos estágios iniciais da corrida 1.

Os valores de ΔG listados na tabela 5 mostram que a reação:



pode ocorrer em alguns casos, apenas no início do processo.

Para a redução do MnO a reação pelo carbono dissolvido, reação 6, apresenta todo o tempo um potencial mais favorável do que a redução pelo [Fe] ou pelo Si, reações 1 e 2 respectivamente. Um aumento da concentração de Mn na liga causa a diminuição do potencial para redução para o caso do C e do [Fe], enquanto que para o Si o inverso ocorre.

Pela análise da figura 2 nota-se que a curva de redução do MnO na corrida 2 possui uma inclinação maior, ou seja a cinética de redução global do MnO é maior do que a da corrida 1. Este comportamento pode ser atribuído à presença do banho de ferro saturado em carbono, presente inicialmente na corrida 2, o que faz com que se tenha uma área maior de contato entre metal e escória, aumentando assim a taxa das reações de redução da escória, uma vez que as reações apresentadas acima ocorrem na interface metal-escória. Como na corrida 1 o banho formado é de pequeno volume, não ocupando a totalidade da superfície do cadinho, estas reações ocorreram com menor intensidade.

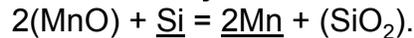
As curvas do MnO para as corridas 2 a 4 mostram uma menor inclinação à medida que se aumenta a concentração de manganês inicial na liga. Isto indica uma menor cinética da redução do mesmo, o que deve ser atribuído ao fato de que o teor inicial de Mn no banho diminui a velocidade de redução do MnO, já que esta velocidade é diminuída com um aumento na concentração dos reagentes

É por este motivo que a curva da corrida 4 possui a menor inclinação de todas, já que esta possui 40% de Mn no banho inicial o que faz com que a cinética de redução do MnO seja menor até mesmo que na corrida 1.

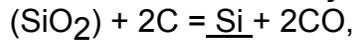
Como as escórias usadas no presente trabalho possuíam altos teores de FeO inicial, não houve um aumento nestes teores, e sim uma rápida redução do FeO, mesmo na corrida 1 que não tinha banho inicial. Isto mostra que também ocorre a redução do FeO pelo carbono sólido.

A reação 1 ocorre para teores muito pequenos de FeO na escória, próximos aos obtidos nas análises, uma vez que a atividade do FeO de equilíbrio desta reação para as composições de metal e de escória encontradas é muito próxima da atividade de FeO encontrada nas experiências. Porém o teor de FeO nunca chega a atingir valores para os quais a reação atinja seu equilíbrio, pois sua redução pelo CO ou pelo C dissolvido é muito rápida, e durante toda as experiências feitas há condições termodinâmicas para que ela ocorra, como é mostrado na tabela 3.

Como houve a incorporação de silício ao banho, e pelos cálculos de Δ , pode-se afirmar que além das reações 1 e 4, a redução do MnO ocorre também pela reação:

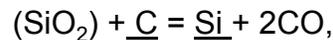


Esta reação ocorre simultaneamente com a reação:



já que a h_{Si} na reação é sempre menor que h_{Si} de equilíbrio, e P_{CO} sempre maior que 1 atm.

A corrida 4, que possui um teor de Mn no banho maior, é a que possui menor teor de Si das três corridas. Como a composição inicial da escória nas duas corridas é a mesma, isto deve ocorrer porque o Mn aumenta a atividade do Si, sendo o parâmetro de interação $e_{\text{Si}}^{\text{Mn}} = 0,02$, além de diminuir a atividade do carbono, pois $e_{\text{C}}^{\text{Mn}} = -0,012$, fazendo com que se tenha um maior teor de carbono dissolvido no banho. Como o carbono também aumenta a atividade do Si, já que $e_{\text{Si}}^{\text{C}} = 0,18$, isto faz com que a reação global



que é responsável pela incorporação de Si no banho, tenha um menor potencial termodinâmico.

Por outro lado, este aumento na atividade do Si faz com que a reação ocorra consumindo Si.

Cálculos apresentados na tabela 5 mostram que à medida que se aumenta o teor de Mn no banho, o ΔG da reação 5 fica menos negativo, se aproximando cada vez mais do equilíbrio para menores teores de Si.

3.3 Análise da Influência do Teor de SiO_2 Contido na Escória

Como praticamente todo FeO é reduzido nos primeiros 5 minutos, a escória passa a ser formada somente de MnO e SiO_2 nas proporções mostradas abaixo:

Devido às diferenças de composição da escória, as curvas de redução do MnO, possuem diferentes inclinações como mostrado na figura 3, ou seja, em cada corrida a cinética de redução do MnO é diferente já que ela é função da composição dos reagentes. Como o teor de MnO é maior na corrida 5, a inclinação da curva que mostra a variação da composição do MnO com o tempo, ou seja, a taxa de redução do MnO, também é maior. Já na corrida 6, que possui o mais baixo teor de MnO das três corridas, a taxa de redução do MnO é também a mais baixa.

Ou seja, as escórias que possuem um menor teor de MnO e maior teor de SiO_2 , possuem uma menor taxa de redução do MnO, uma vez que o silício além de abaixar a atividade do MnO, o que diminui as condições termodinâmicas para que a reação ocorra, diminui a sua cinética de redução, uma vez que diminui a sua concentração.

A corrida 5 que possui maior cinética de redução do MnO, uma vez que a curva de redução do MnO nesta corrida é a que possui maior inclinação, é a que possui também maior teor de Mn final no banho das três, já que o teor mais alto de MnO na escória em relação às corridas 3 e 6, faz com que a atividade do MnO seja também maior, fazendo com que a reação de redução do MnO, representada pela reação global 6, $(\text{MnO}) + \underline{\text{C}} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}$, tenha maior potencial termodinâmico para ocorrer, incorporando mais Mn no banho para um mesmo intervalo de tempo. Esta corrida, é

também a que apresenta um menor teor de Si no banho, uma vez que o teor de SiO₂ na sua escória é menor, fazendo com que a sua redução representada pela reação:



tenha menor potencial termodinâmico para ocorrer, devido à menor atividade do SiO₂, incorporando menos Si ao banho para um mesmo intervalo de tempo. Outro fator que faz com que haja um teor de Si menor na corrida 5, é que o Mn aumenta a atividade do Si, fazendo com que a reação 5 tenha menor potencial termodinâmico

A corrida 3 apresenta maior teor de Mn e menor teor de Si no banho, que a corrida 6, também devido ao seu maior teor de MnO na escória.

A figura 3 mostra que a medida que se aumenta o teor de MnO na escória, o teor de silício no banho diminui. Isto ocorre devido a um aumento na atividade do MnO na escória, que faz com que a reação se desloque para direita, consumindo Si no metal.

Como em todas as experiências feitas, o teor de MnO diminui enquanto o teor de SiO₂ aumenta, pode-se afirmar que a cinética de redução do MnO foi sempre maior que a cinética de redução do SiO₂.

3.4 Análise Computacional

Os experimentos mostrados na Tabela 1, foram simulados através de computador utilizando o Thermo-Calc, que calcula as condições de equilíbrio do sistema estudado.

Pelos resultados das simulações, todos os óxidos foram reduzidos, não existindo nenhuma escória no final do processo, e todo metal contido nos óxidos foi incorporado ao banho de ferro. Isto indica que para as condições descritas nas corridas de 2 a 6, o sistema não entra em equilíbrio para nenhuma das faixas de composição.

As curvas de variação de composição dos óxidos encontradas são coerentes com estes resultados, uma vez que existe sempre uma inclinação, indicando que as reações não entraram em equilíbrio.

4 CONCLUSÕES

Pelas condições do presente trabalho conclui-se que:

- No sistema estudado, o FeO é reduzido nos primeiros 5 minutos, sendo sua cinética de redução mais rápida que do MnO e do SiO₂.
- Um aumento no teor de Mn no banho, diminui a cinética de redução do MnO, e o teor de Si no banho.
- Um aumento no teor de SiO no banho, diminui a cinética de redução do MnO,
- A cinética de redução do MnO é mais rápida que do SiO₂
- O sistema trabalha em condições de não equilíbrio, sendo que todos os óxidos têm condições termodinâmicas de serem todos reduzidos.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T. Slag-Metal Reaction Equilibria. **Metallurgical Treatises**. June 1991. p. 79-93.
- 2 TURKDOGAN, E. T. **Physicochemical Properties os Molten Slags and Glasses**. London, The Metals Soc.. 1983
- 3 TURKDOGAN, E. T. Blast Furnace Reactions. **Metallurgical Transactions 9B**, p. 163-179. 1978.
- 4 TURKDOGAN, E. T. Studies of Blast-Furnace Reactions. **Ironmaking and Steelmaking**. number 6. p. 268-280. 1980.
- 5 TURKDOGAN, E. T. Silicon and Manganese Reactions in Ferromanganese Blast-Furnace Processes. **Journal of the Iron and Steel Institute**. Jan.. p. 74-79. 1956.
- 6 TAKOKA, et al. Manganese Reactions Rate in Combined Converter With Lês Slag. **ISIJ International**, v33, p98, 1993
- 7 KRISHNA, M.G.G. et al. "Reduction of FeO dissolved in CaO-SiO₂ - Al₂O₃ Slags by Fe-C Droplets," **Ironmaking and Steelmaking**, 20 (3) (1993), 191-200.
- 8 KRISHNA, M.G.G. et al. "Reduction of FeO dissolved in CaO-SiO₂ - Al₂O₃ Slags by Fe-C Droplets," **Ironmaking and Steelmaking**, 20 (3) (1993), 191-200.