

DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE REDUÇÃO DE FINOS DE MINÉRIO DE Mn PELO CARBONO SÓLIDO⁽¹⁾

*José Roberto de Oliveira⁽²⁾
Lúcio Flávio Arrivabene⁽³⁾
Jorge Alberto Soares Tenório⁽⁴⁾*

Resumo

Este trabalho têm por objetivo determinar a velocidade de redução do MnO, contido em finos de minério de Mn pelo carbono sólido suspenso na escória formada por estes finos assim como a energia de ativação desta reação pelo método das velocidades iniciais. Foram isoladas as reações de redução do MnO pelo carbono sólido e pelo carbono dissolvido no banho, através da adição da mistura de finos de grafite e finos de minério, em um banho de Fe-C-Mn com 60% Mn, o que garantiu não ocorresse a redução pelo carbono dissolvido. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 1600⁰C, 1550⁰C e 1500⁰C. Em cada caso foi determinada a velocidade da reação de redução do MnO, assim como a energia de ativação pelo método das velocidades iniciais. As velocidades iniciais encontradas foram respectivamente de 6,3x10⁻² mol/min, 3,82x10⁻² mol/min e 2,04x10⁻² mol/min, o que leva a concluir que a velocidade de redução do MnO é diretamente proporcional ao aumento da temperatura.

Palavras-chave: Velocidade; Redução; Carbono.

¹ Trabalho apresentado no 60^o Congresso Anual da ABM, julho de 2005 - Belo Horizonte

² Doutor em Metalurgia e Materiais; Professor do CEFET-ES

³ Eng. Metalurgista; Mestre em Eng^a Ambiental; Professor do CEFET-ES

⁴ Doutor em Metalurgia e Materiais ; Professor Associado da EPUSP

1 INTRODUÇÃO

A influência da temperatura na velocidade de uma reação, pode ser descrita pela equação de Arrhenius^(1,2,3), a qual pode ser usada para determinar a energia de ativação da reação.

Segundo Smith⁽²⁾ quando não se tem a equação da velocidade, a energia de ativação pode ser determinada por uma reta gerada em um gráfico, onde a ordenada é o logaritmo Neperiano da velocidade, e a abscissa é o inverso da temperatura, usando no mínimo três velocidades diferentes, para três temperaturas diferentes.

Para que este procedimento seja válido, é necessário que a concentração inicial seja constante. Isto que é conseguido medindo a velocidade através da tangente da inclinação da curva de variação de concentração com a concentração inicial sendo a do tempo inicial($t=0$), e a concentração seguinte sendo a do primeiro tempo na qual foi amostrada.

A velocidade determinada por este método é chamada de velocidade inicial^(4 a 8), representada por **Vi**.

2 OBJETIVOS

Este trabalho têm por objetivo determinar a velocidade de redução do MnO, contido em finos de minério de Mn pelo carbono sólido suspenso na escória formada por estes finos assim como a energia de ativação desta reação pelo método das velocidades iniciais.

3 METODOLOGIA

3.1 Banho Metálico

O banho foi preparado com os seguintes materiais:

- Ferro em pó, produzido por redução com hidrogênio, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,
- Manganês eletrolítico, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,
- Carbono grafite em pó (o mesmo usado nos cadinhos de grafite), fornecido pela Egyper com pureza de 99,9%:

Durante os ensaios preliminares, não apontados neste texto, observou-se que após a fusão da carga partículas de carbono em ficavam sobre o banho. Isso ocorreu, porque no princípio todo o carbono necessário para a saturação da liga era adicionado junto com a carga sólida no cadinho. Entretanto durante a fusão também ocorria a dissolução do carbono do cadinho no banho. Para evitar esta presença de carbono na superfície do banho, carregou-se apenas a metade do carbono necessário para a saturação, assim o restante para a saturação foi fornecido pelo cadinho. A concentração de carbono para a saturação da liga fundida já havia sido determinada na série anterior.

A quantidade de banho usada nestes ensaios foi de 200 gramas, exceto nos

ensaios feitos para estudar a influência do volume do banho na redução do MnO. Nestes casos, foram usados também banhos com 300 e 400 gramas.

Para evitar que houvesse redução do MnO, pelo carbono dissolvido no banho, foi usada uma liga de Fe-Mn com teor de Mn igual a 60%, que de acordo com a literatura⁽⁹⁾, evita que esta reação ocorra por motivos cinéticos.

Foi estudada a influência dos seguintes parâmetros na cinética de redução do MnO:

- Tamanho das partículas de carbono,
- Temperatura do banho.

3.2 Minério de Manganês

O minério de manganês usado, sob a forma de finos, foi preparado num total de 10 kg.

Este material foi, peneirado na faixa granulométrica entre 100 e 80 mesh (0,162mm). Homogeneizado por duas horas em misturador de porcelana sob baixa rotação. Após a homogeneização o material sofreu quarteamentos sucessivos de onde se extraíram as amostras para ensaios e para análise química.

A Tabela 1 mostra análise química em base seca deste material.

Tabela 1. Composição química do fino de minério de Mn usado.

Mn*	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	CaO	MgO
42,3	7,8	9,1	12,8	0.07	-	-

**Mn na forma de MnO₂ e Fe na forma de Fe₂O₃*

3.3 Aparato Experimental

O banho metálico de Fe-Mn saturado em carbono, foi carregado em um cadinho de alumina. Foi usado este cadinho, para evitar que a escória em contato com o cadinho fosse reduzida pelo grafite do cadinho(se o cadinho fosse deste material), embora nos ensaios de redução pelo carbono dissolvido, nos quais foram utilizados cadinhos de grafite, não foi observado desgaste do cadinho na região em que houve contato com a escória.

Os cadinhos de alumina, foram colocados dentro de cadinhos de grafite, adaptados, com um diâmetro interno de 5cm e altura de 13cm, para facilitar o carregamento desde arranjo no forno. Este procedimento foi tomado, para evitar um possível vazamento do banho, caso a cadinho de alumina trincasse por algum motivo. Em nenhum dos ensaios este fato ocorreu.

As dimensões dos cadinhos de alumina, foram as seguintes:

- altura externa: 10,0cm
- altura interna: 9,7cm

- diâmetro externo:4,6cm
- diâmetro interno:4,0cm

A Figura 1 mostra o forno usado nestes experimentos.

3.4 Experimentos

A quantidade de minério foi estipulada em 150 g. Esta quantidade foi determinada de modo que se tivesse uma altura da camada escória maior que nos ensaios de redução pelo carbono dissolvido, mas que também fosse uma quantidade que não baixasse muito a temperatura do forno, depois do carregamento do minério para dentro do cadinho, que já estava no interior do forno. A queda na temperatura foi então de 30°C, o que foi corrigido aumentando-se a temperatura do forno antes do carregamento. o minério carregado não foi totalmente, sobrando uma certa quantidade de escória contendo MnO em cada ensaio.

Para reduzir todo o minério, a massa de carbono estequiométrico necessária foi de 37 g, e foi usado o mesmo grafite do qual foram confeccionados os cadinhos como fonte de carbono.

Com base na massa de minério, foi calculada a massa de MnO, que corresponderia a mesma quantidade de Mn. Em 150 g de minério, existem 63 g de Mn. Esta quantidade é equivalente a 83 g de MnO de alta pureza. Nestes ensaios, também, nem todo MnO carregado foi reduzido, sobrando sempre uma certa quantidade no final que cobria todo banho.

A Tabela 2 mostra os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura na velocidade de redução do MnO contido em finos de minério pelo carbono sólido. Analogamente estes ensaios foram realizados para se medir as velocidades de reação e a energia de ativação aparente.

Tabela 2. Ensaios feitos para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO pelo carbono sólido.

Ensaio	Massa do Grafite(g)	Massa do minério(g)	Temperatura (°C)
(45)	37	150	1600
(46)			1550
(47)			1500

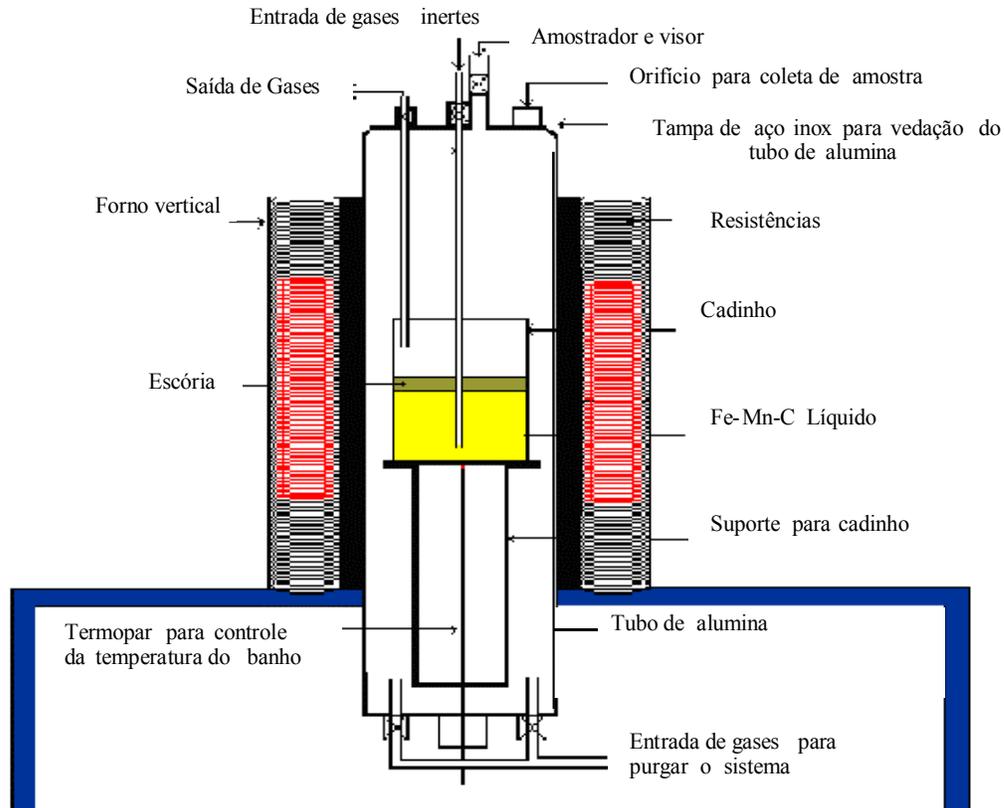


Figura 1. Forno usado

4 RESULTADOS E DISCUSÃO

A Tabela 4 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 4. Variação da porcentagem de Mn com o tempo para as reações de redução do MnO pelo carbono sólido com 60% de Mn inicial no banho.

Tempo(min)	1600°C	1550°C	1500°C
0	56,6	56,6	56,6
5	59,9	58,6	57,7
10	61,8	60,1	59,0
15	62,6	60,7	59,3
20	63,0	61,0	59,5
25	63,3	61,3	59,5
30	63,4	61,3	59,6

O banho inicial foi preparado com 60% de Mn, porém como todo Fe_2O_3 foi reduzido antes de 5 minutos houve um aumento de 12 gramas na massa do banho, diminuindo o teor de Mn para 56,6%. O teor de FeO foi determinado pela análise química de uma amostra que foi retirada aos 4 minutos de ensaio e foi igual a 0,1%.

As curvas de variação da concentração de Mn no banho em função do tempo, são mostradas na Figura 2.

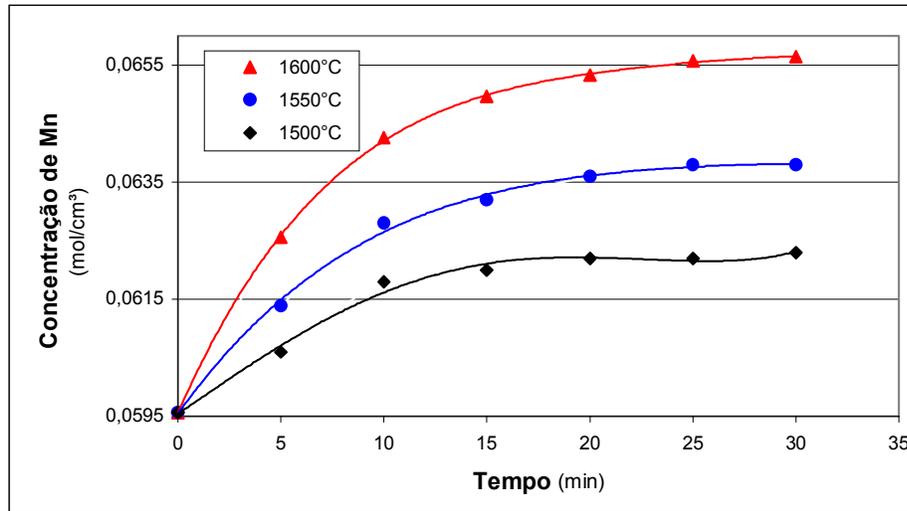


Figura 2. Variação da concentração de Mn no banho, nos ensaios usando minério e 60%Mn inicial no banho.

Os valores das concentrações de MnO, nos tempos de amostragem, e as respectivas velocidades de redução, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de MnO.

Tempo (min)	1600°C		1550°C		1500°C	
	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)	C (mols/cm ³)	Vr (mols/min)
0	0,05957	6,30E-02	0,05957	3,82E-02	0,059571	2,04E-02
5	0,06256	4,42E-02	6,14E-02	2,62E-02	6,06E-02	1,51E-02
10	0,06426	2,18E-02	6,28E-02	1,26E-02	6,18E-02	7,64E-03
15	0,06497	1,40E-02	6,32E-02	9,28E-03	6,20E-02	4,19E-03
20	0,06533	8,19E-03	6,36E-02	6,19E-03	6,22E-02	2,18E-03
25	0,06557	4,19E-03	6,38E-02	2,91E-03	6,22E-02	1,09E-03
30	0,06564	1,82E-03	6,38E-02	1,09E-03	6,23E-02	7,28E-04

Pela análise da Tabela 5 e pela Figura 2 nota-se que a velocidade de redução do MnO, aumenta com o aumento da temperatura.

Através das velocidades iniciais, foi calculada a energia de ativação aparente da reação, que é mostrada na Figura 3.

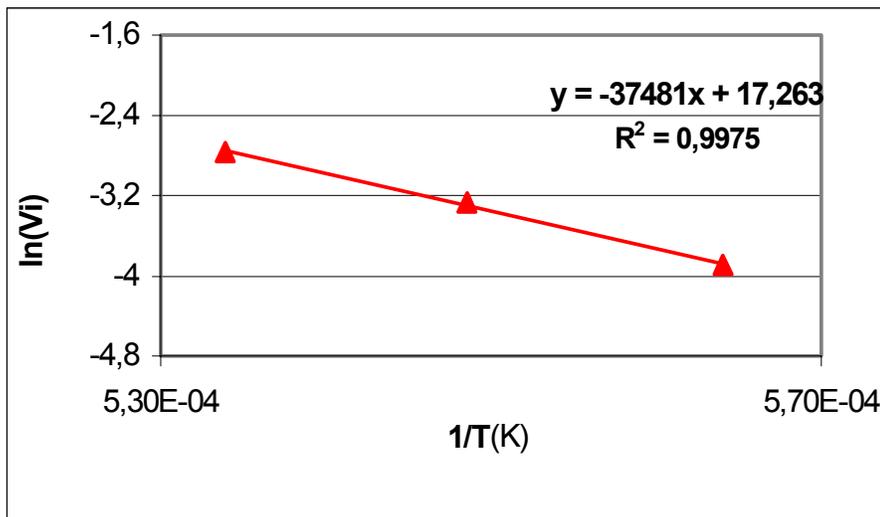


Figura 3. Determinação da energia de ativação aparente, para a redução do MnO, pelo carbono sólido, pelo método das velocidades iniciais.

O valor da energia de ativação aparente encontrado, é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Valor da energia de ativação aparente encontrados nos ensaios de redução do MnO contido em minério pelo carbono sólido.

Ensaio	E(kcal/mol)
45,46 e 47	74.47 kcal

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Akdogan e Erick⁽⁴⁾, que estudaram a redução do MnO pelo carbono sólido em diferentes minérios, na faixa de temperatura entre 1100°C e 1350°C. Os autores afirmam que a redução do MnO ocorre em duas etapas, e que a velocidade desta redução, aumenta com o aumento da temperatura. A energia de ativação aparente para a etapa rápida, que é a redução dos óxidos superiores a MnO, está entre 19,5 a 22,7 kcal/mol. Para a etapa de redução do MnO pelo carbono dissolvido, ou pelo carbono sólido, foram encontrados valores entre 22,4 a 33,9 kcal/mol, e foi considerado que o mecanismo controlador é a reação química, na interface MnO/carbono sólido, ou MnO/carbono dissolvido.

No presente trabalho, como foi usado banho com 60% de Mn, a redução do MnO pelo carbono dissolvido foi eliminada. Portanto, a redução ocorre somente na interface MnO/grafite, e mesmo com o valor de energia de ativação encontrado ser considerado, como característico de reação química, não se pode concluir nada a este respeito, pois a temperatura usada nos dois experimentos foram diferentes.

Nos ensaios realizados com minério, a escória estava sempre líquida como mostra a Tabela 7 e o diagrama mostrado na Figura 4.

Tabela 7. Variação da composição da escória durante os ensaios (Considerando que todo Fe_2O_3 é reduzido, e que o MnO_2 é reduzido MnO antes de 5 minutos).

% MnO	% Al_2O_3	% SiO_2
71,4 a 11,8	61,7 a 26	11,8 a 19

5 CONCLUSÕES

1. A velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido aumenta com o aumento da temperatura,
2. Entre 1500°C e 1600°C ocorre um aumento de 2,8 a 3,2 vezes nas velocidades iniciais.
3. A energia de ativação aparente obtidas para a redução do MnO pelo carbono sólido nas condições deste trabalho foi 74,47 kcal/mol, que é um indicativo de mecanismo de reação controlado por reação química.

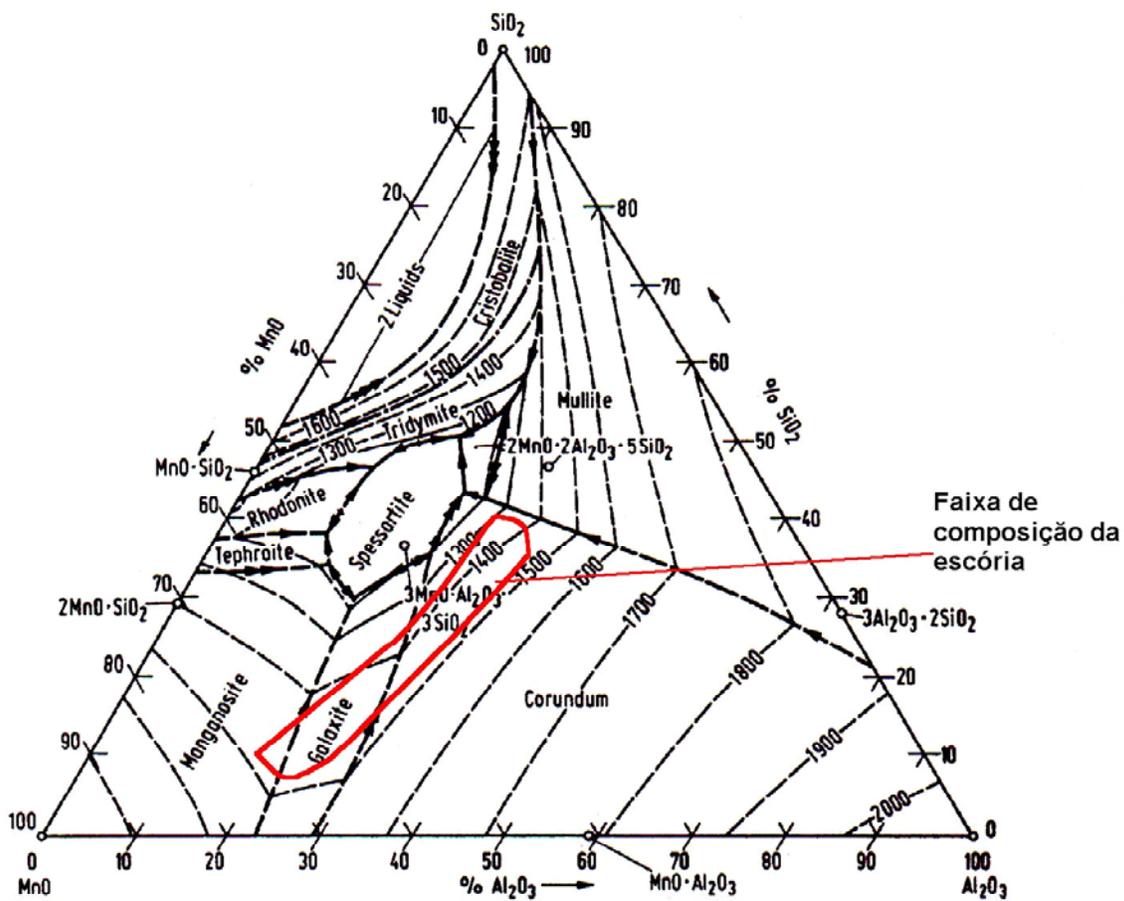


Figura 4. Temperatura *liquidus* para Escórias do sistema $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DAINES, W.L. ; PEHLKE, R.D. Kinetics of Manganese Oxide Reduction from Basic Slags by Carbon Dissolved in Liquid Iron. **Metallurgical Transactions**, pp. 1203 –1211, april, 1971.
 - 2 SMITH, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**, McGraw-Hill International Editions, 1981.
 - 3 LEVENPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, Editora Edgard Blücher LTDA.
 - 4 AKDOGAN, G. ; ERICK, R.H. Kinetics of the Solid-State Carbothermic Recuction of Wessel Manganese Ores. **Metallurgical and Materials Transactions B**, pp. 13 –24, february, 1995.
 - 5 RANKIN, W.J. ; WYNNYCKKYJ, J.R. Kinetics of Reduction of MnO in Powder Mixtures with Carbon. **Metallurgical and Materials Trasactions B**, v.28B, april, pp. 307-319, 1997.
 - 6 BUSTNES, J.A. ; SICHEN, D. ; SEETHARAMAN, S. Investigations of the kinetics of reduction of manganese tungstate by hydrogen. **Scandinavian Journal of Mettalurgy**, v.29, pp. 151-155, 2000.
 - 7 BERG, K.L. ; OLSEN, S.E. Kinetics of Manganese Ore Reduction by Carbon Monoxide. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31B, pp. 477-490, 2000.
 - 8 LEE, J-C. ; MIN, D-H ; KIM, S-S. Reaction Mechanism on the Smelting Reduction of Iron Ore by Solid Carbon. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, pp. 1019-1028, 1997.
 - 9 OLIVEIRA, J.R. Estudo da Redução do MnO pelo Carbono Sólido e Dissolvido em Ecória. Tese de doutorado apresentado, Departamento de Metelurgia e Materiais da USP, julho de 2001.
-