

ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DE CONCENTRADO DE NIÓBIO¹

João Batista Ferreira Neto²
Cyro Takano³
Flávio Beneduce Neto⁴

Resumo

Ferro Nióbio é produzido por redução aluminotérmica de concentrado de nióbio. Contudo, o concentrado de nióbio tem impurezas, tais como P, Pb e Sn, as quais podem contaminar a liga Ferro Nióbio. Desta forma, o concentrado de nióbio deve ser refinado antes a aluminotermia. No presente trabalho, a redução carbotérmica de concentrado de nióbio foi investigada como um método para promover a remoção de suas impurezas. A redução foi investigada em briquetes auto-redutores em temperaturas entre 1.100°C e 1.250°C, objetivando promover a redução das impurezas do concentrado, principalmente o P. A redução foi realizada usando grafita como material redutor. A redução foi avaliada pelo volume de gás gerado nos experimentos. Após a redução os briquetes foram caracterizados em MEV. Observou-se que os óxidos de Fe do concentrado de nióbio foram simultaneamente reduzidos com os óxidos contendo P, Pb e Sn, produzindo uma liga Fe-P-Sn, com teor de P de até 20%. Baseado nos resultados empregando grafita -325 mesh foi obtida uma energia de ativação aparente de 296,3 +/- 29 kJ/mol. Foi observado um importante efeito do tamanho de partícula da grafita na velocidade de redução.

Palavras-chave: Ferro-nióbio; Nióbio.

KINETIC STUDY OF THE NIOBIUM CONCENTRATE REDUCTION

Abstract

Ferro Niobium is produced by aluminothermic reduction of the niobium concentrate. However, the niobium concentrate has impurities, such as p, Pb and Sn, which can contaminate the Ferro Niobium. Therefore, the niobium concentrate must be refined before aluminothermy. In the present work, the carbothermic reduction of niobium concentrate was investigated as a method to promote the impurities removal. The reduction of niobium concentrate was investigated in self-reducing briquettes in temperatures between 1100 and 1250°C, aiming to promote the reduction of impurities, mainly phosphorus. The reduction was carried out using graphite as carbonaceous material. The reduction was evaluated by gas volume generated during the experiments with self-reducing briquettes. After reduction, the briquettes were evaluated in SEM. It was observed that the iron oxide of the niobium concentrate was simultaneously reduced with oxides of P, Pb and Sn, producing an alloy Fe-Sn-P, with P content up to 20%. Based on the results with graphite -325 mesh, it was obtained an apparent activation energy of 296,3 +/- 29 kJ/mol. It was also observed a significant effect of particle size of graphite on the reaction rate.

Key words: Ferro niobium, Niobium.

¹ Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.

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 nióbio é utilizado principalmente na produção de aços baixa liga e alta resistência, onde o teor normalmente empregado se encontra na faixa entre 0,02 e 0,04%. Aproximadamente 75% do nióbio produzido é aplicado na fabricação destes aços. Neste caso e, em muitos outros, o Nb é consumido na forma da liga Fe-Nb comercial, com 65% Nb. Ele também é empregado como elemento de liga nos aços inoxidáveis resistentes ao calor, em que o teor de Nb é de aproximadamente 1%, e nas superligas usadas em componentes de turbinas de aviões a jato e em geradores estacionários de energia, onde o teor de Nb é de aproximadamente 5%. Os aços inoxidáveis resistentes ao calor são responsáveis pelo consumo de cerca de 12% do nióbio produzido, enquanto que, as superligas consomem aproximadamente 10%.

A liga Fe-Nb é produzida pela redução aluminotérmica do concentrado de nióbio. O concentrado empregado neste processo deve ser o mais puro possível, já que durante a redução a maior parte de suas impurezas é transferida para o Fe-Nb. Desta forma, o concentrado deve ser refinado antes de ser reduzido.

Uma das possíveis rotas de refino poderia ser, em uma primeira etapa, promover a redução carbotérmica do concentrado, de forma a reduzir prioritariamente suas impurezas, ao mesmo tempo em que o óxido de nióbio contido seria preservado. Após a redução, o concentrado seria separado da fase reduzida, contendo as impurezas, por meio de uma etapa de fusão.

Desde 2000, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM adotou um processo semelhante para o refino de seu concentrado de nióbio,⁽¹⁾ substituindo um processo de refino por lixiviação por um processo pirometalúrgico. O presente trabalho trata do estudo fundamental da redução carbotérmica do concentrado de nióbio da CBMM.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Concentrado de Nióbio

Os experimentos de redução carbotérmica foram conduzidos empregando concentrado de nióbio da CBMM, após 2 horas de calcinação na temperatura de 1.000°C. A Tabela 1 mostra a composição química do concentrado calcinado.

Tabela 1. Composição química do concentrado de nióbio calcinado

%									
Pb	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	P	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	C	Sn
0,54	0,23	59,0	0,89	3,92	1,00	5,95	0,039	0,002	0,1

A distribuição de tamanho de partículas do concentrado apresentou 80% < 75 µm e 43% < 44 µm.

Amostras de concentrado, antes e após calcinação, foram caracterizadas em MEV e por difração de raios-X. Os resultados completos serão apresentados no futuro,⁽²⁾ no entanto, verificou-se que a principal fonte de Nb do concentrado é um Bariopirocloro (Ba_{0,33}Nb_{1,78}O₆.H₂O) após calcinação e que a principal fonte de ferro do concentrado são partículas de óxido de ferro porosas, pseudorutilo e ilmenita e óxidos de ferro complexos ligados ao Nb, Ba e Ti. Observou-se ainda que a principal fonte de fósforo são partículas ricas em P e Al, provavelmente formadas a partir da

calcinação da gorceixita $[\text{Ba,Ce(Al,Fe)}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}]$, e que a principal fonte de Pb é provavelmente um plumbopirocloro $[\text{Pb}_x\text{Nb}_y\text{O}_6(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ após calcinação.

2.2 Preparação de Briquetes Auto-redutores

Briquetes foram preparados por prensagem de uma mistura de concentrado calcinado e 1,86% de carbono como grafita (-325 mesh e na faixa entre -150 mesh e 270 mesh). A análise da grafita é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Análise da grafita (%)

Unidade	Cinzas	S	MV*	C fixo
< 0,01	< 0,1	< 0,1	1,5	98,5

*Matéria volátil

A quantidade de carbono nos briquetes foi calculada para redução total de PbO , SnO_2 , P_2O_5 e para redução parcial de Fe_2O_3 (até 1,6% Fe_2O_3). A razão para considerar a redução parcial dos óxidos de ferro se baseou em experimentos prévios de fusão-redutora de concentrado de nióbio, os quais mostraram uma excessiva redução de Nb quando o teor de Fe_2O_3 era inferior a 1,6%.

Os briquetes (7,1 mm de diâmetro por 25 mm de altura) com aproximadamente 3,1 g (base seca) eram compactados com 375 MPa usando apenas água (10%). A água foi adicionada apenas para se atingir uma resistência a verde tal que fosse possível manipular os briquetes. Antes da redução os briquetes foram secos.

2.3 Determinação da Fração Reagida

A Figura 1 mostra o esquema do aparato experimental adotado nos ensaios do estudo cinético.

A velocidade da reação foi determinada pela medida do volume de gás gerado em função do tempo durante os experimentos. Detalhes do aparato experimental pode ser encontrados em Ferreira Neto.⁽²⁾

A Tabela 2 mostra o máximo volume esperado ($\text{CO}+\text{CO}_2$) de acordo com os óxidos reduzidos.

Tabela 2. Volume de $\text{CO}-\text{CO}_2$ (Ncm^3) esperado, por grama de concentrado, para cada impureza reduzida

Elemento/composto	Teor no concentrado(%)	Teor esperado após redução (%)	Vol de $\text{CO}+\text{CO}_2$ (Ncm^3)/g concentrado	Distribuição de volume no gás gerado (%)
Fe_2O_3	5,95	1,6	18,3	51,8
P (P_2O_5)	0,89	0	16,0	45,3
Pb (PbO)	0,54	0	0,6	1,7
Sn (SnO_2)	0,10	0	0,4	1,1
Total	7,48	1,6	35,3	100

Admitindo que o gás gerado seja apenas uma mistura CO/CO_2 , a fração de carbono reagida pode ser calculada pelo volume do gás à CNTP gerado durante a redução, independentemente da composição química do gás gerado, tal como apresentado pela seguinte expressão:

$$f_C = (M_{C,t}) / (M_{C,max})$$

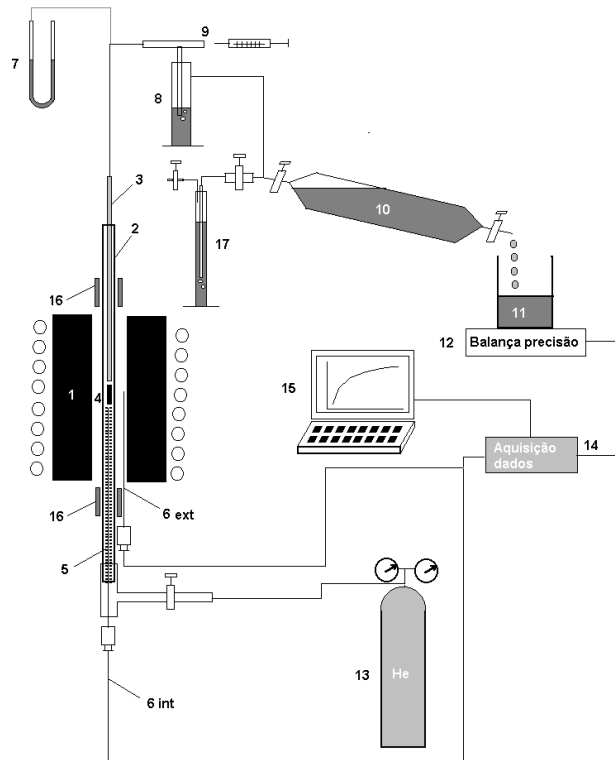
Onde:

f_C – Fração reagida de carbono

$M_{C,t}$ – Massa de carbono acumulada no gás gerado no tempo t (massa de carbono reagido) (g)

$M_{C,max}$ – Máxima massa de carbono no gás, correspondente a 1,86%C na mistura, ou 0,0189 g de carbono por cada grama de concentrado.

$$M_C \text{ (g)} = \text{Volume do gás } N\text{cm}^3 * (12/22.400)$$



1. Forno de resistência; 2. Tubo de quartzo ($\phi_{int} = 10 \text{ mm}$, $h = 1000 \text{ mm}$); 3. Tubo de alumina ($\phi_{int} = 4$ orifícios de $1,5 \text{ mm}$ e $\phi_{ext} = 6 \text{ mm}$); 4. Briquete ($\phi = 7,1 \text{ mm}$, $h \sim 25 \text{ mm}$); 5. Alumina granulada; 6. Termopar Tipo K. ext - "externo" e int - "interno"; 7. Tubo em U para medida de pressão; 8. Selo de líquido; 9. "T" com septo de silicone para amostragem de gás; 10. Ampola para o armazenamento do gás, inicialmente repleta de líquido; 11. Béquer; 12. Balança de precisão (0,01g); 13. Gás He de alta pureza (UHP - 99,999%); 14. Sistema de aquisição de dados; 15. Computador; 16. Camisa de cobre refrigerada à água e 17. Proveta para alívio e equalização da pressão de He antes do início da reação.

Figura 1. Aparato experimental para medição do volume de gás gerado na redução dos briquetes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura foi avaliado principalmente nos experimentos realizados com grafita -325 mesh como redutor. A Figura 2 mostra o efeito da temperatura na fração reagida de carbono.

A Figura 2 mostra que a temperatura tem um significativo efeito na velocidade de reação. Este fato indica que as reações químicas têm um importante papel na cinética global do processo. Pode-se observar também que todo o carbono do briquete foi reagido, já que a geração de gás termina após um certo período de tempo, o qual é maior em mais elevada temperatura. Além disso, o volume de gás produzido no final dos experimentos, em diferentes temperaturas, foi próximo do volume estimado na Tabela 2 ($35,3 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ concentrado).

Nesta figura verifica-se uma etapa onde a velocidade de reação foi muito pequena. Esta etapa, chamada de período de indução, foi tão mais longa quanto mais baixa a temperatura, e tendia a desaparecer em mais altas temperaturas, por exemplo, 1250°C.

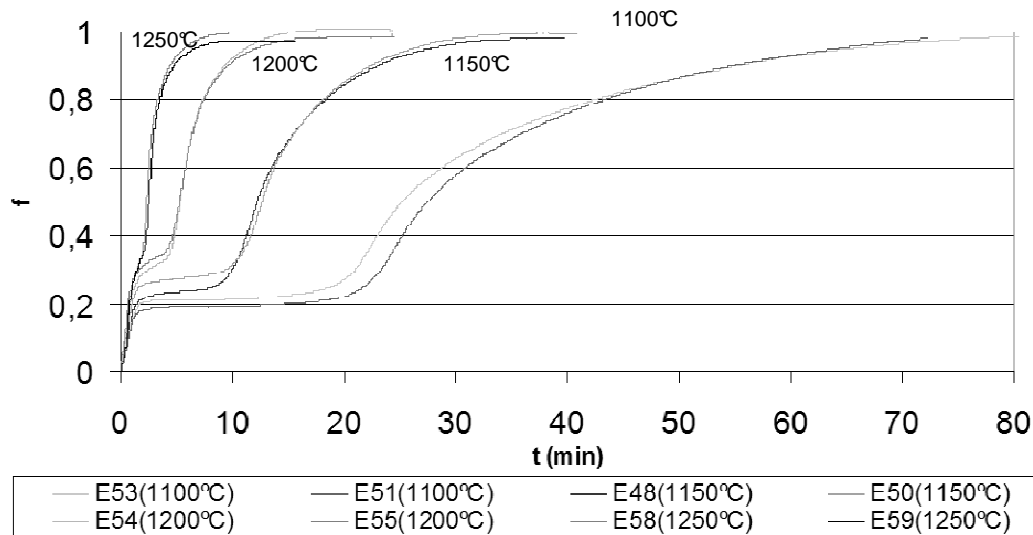


Figura 2. Efeito da temperatura na fração reagida de carbono (f) durante os experimentos com grafita - 325 mesh.

Tal como mostrado na Tabela 2, o volume de gás estimado para a redução do Sn e Pb foi menor que 3% do volume total esperado, ou aproximadamente 1 Ncm³/g (concentrado). Desta forma, considerando que apenas os óxidos de Fe, Pb, Sn e P do concentrado foram reduzidos, conclui-se que as curvas mostram quase que exclusivamente as reduções dos óxidos de Fe e P.

As curvas podem ser divididas em 3 etapas.

3.1.1 Etapa inicial

Caracterizada pela rápida geração de gás, de 0,8 min (1.250°C) a 1,4 min (1.100°C). Desta forma, este período ocorreu sob condições não isotérmicas. Os briquetes avaliados ao final desta etapa não mostraram qualquer fase metálica detectável, mesmo Pb ou Sn. Baseado no volume de gás gerado nesta etapa, o qual foi mais alto que o volume esperado para as reduções de PbO e SnO₂, verifica-se que há certamente um efeito da redução dos óxidos de ferro e/ou fósforo neste período. Admitindo uma redução de Fe³⁺ para Fe²⁺, seriam gerados aproximadamente 4,61 Ncm³ de gás por grama de concentrado. Este volume foi calculado baseado no controle do processo pela reação de Boudouard, o qual significa que as relações CO/CO₂ devem ser próximas das relações de equilíbrio Fe₂O₃/Fe₃O₄ e Fe₃O₄/FeO.

Este volume é relativamente próximo do observado nesta etapa (6 Ncm³/g a 9 Ncm³/g concentrado).

3.1.2 Etapa de indução

Caracterizada por uma muito baixa velocidade de redução, com pouco gás gerado. Esta etapa foi fortemente afetada pela temperatura.

A caracterização dos briquetes obtidos nos ensaios interrompidos no fim desta etapa mostrou os primeiros núcleos metálicos formados, os quais consistiam

de partículas de Pb precipitadas na fase rica em Pb do concentrado (plumbopirocloro), e algumas partículas de ferro com alto teor de fósforo e estanho, tal como mostrado na Figura 3.

A Tabela 3 mostra a composição química, determinada por EDS, das partículas apresentadas na Figura 3. O pequeno tamanho das partículas de Pb [partículas esféricas brancas mostradas na Figura 3(a)] causou interferência na análise realizada por EDS. Contudo, seus altos teores de Pb e seus formatos esféricos indicam que aquelas partículas são óxido de Pb reduzido. A Figura 3(b) mostra um óxido de Fe e Ti com duas partículas metálicas Fe-P-Sn. O elevado teor de Sn, mais alto que das partículas de Fe-P observadas nas etapas posteriores, mostram que este elemento foi reduzido preferencialmente nos estágios iniciais.

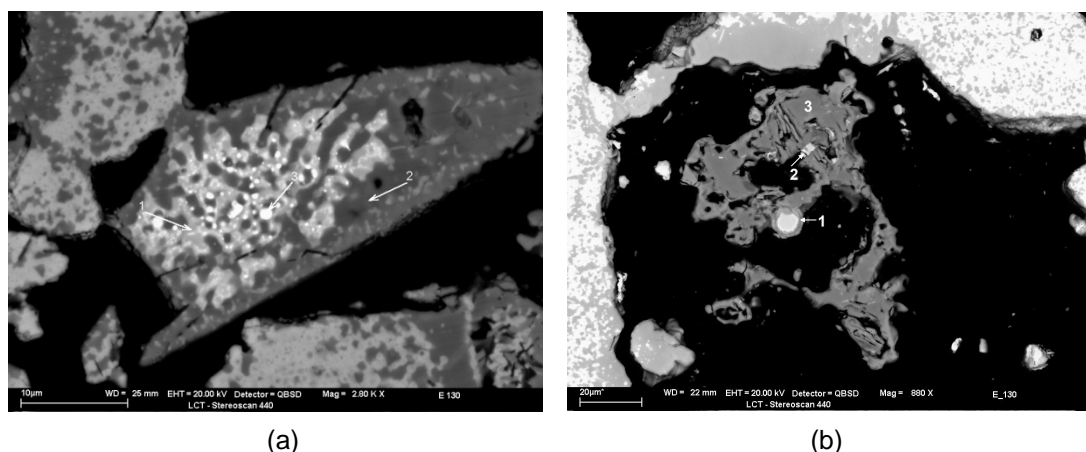


Figura 3. Imagem (SEM-BSE) de secção polida de briquete obtido em ensaio interrompido ao fim da etapa de indução. **(a)** 1- óxido rico em Nb, Pb e Ba; 2- óxido rico em Nb e Fe e 3- partículas de Pb; **(b)** 1 e 2 – partículas de Fe-P-Sn e 3- óxido de Fe, Ti e Nb.

Tabela 3. Análise por EDS das partículas mostradas na Figura 3 (%)

Identificação	Nb	Fe	Ti	Ba	Pb	Sn	P	O
Figura 3(a)								
1	45,6	1,2	-	20,5	9,3	-	-	23,4
2	55,0	14,0	-	1,8	-	-	-	25,2
3 (partículas metálicas)	14,4	2,9	-	3,5	59,7	1,7	-	17,9
Figura 3(b)								
1 (partícula metálica)	-	83,2	-	-	-	10,1	6,7	-
2 (partícula metálica)	-	83,6	-	-	-	5,0	11,4	-
3 (Fe-Ti-Nb-O)	7,9	35,6	25,1	-	-	-	-	31,5

Composições químicas de amostras de gás coletadas durante as etapas inicial e de indução mostraram um aumento da relação CO/CO₂ do equilíbrio Fe₃O₄/FeO para o equilíbrio FeO/Fe,⁽²⁾ sugerindo um controle pela reação química de Boudouard. Desta forma, pode-se concluir que a etapa de indução é caracterizada por um período de nucleação, onde os primeiros núcleos metálicos são formados, favorecendo a reação de Boudouard na etapa seguinte (etapa de aceleração), quando a reação de Boudouard seria catalisada.⁽³⁻⁶⁾ Mourão⁽³⁾ e Ajersch⁽⁷⁾ observaram um comportamento similar, consistindo em uma etapa de baixa velocidade de reação, seguida por uma etapa de aceleração durante a redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro. Ambos autores concluíram que a reação de Boudouard foi catalisada pela presença de partículas de ferro.

Mourão⁽³⁾ observou este efeito somente em baixas temperaturas e quando os experimentos foram conduzidos sem a presença de um gás inerte, e em experimentos usando coque como redutor, o qual é um redutor de baixa reatividade. Este fato apóia a hipótese de controle por Boudouard, já que este controle é favorecido por baixas temperaturas e pela presença de redutores de baixa reatividade. Este período de indução foi também observado por Gupta, Rajakumar e Grievson⁽⁸⁾ durante a redução de ilmenita por grafita. Eles observaram que este período foi mais curto em altas temperaturas, e que ele foi praticamente eliminado na presença de partículas de ferro como agente catalítico. Os núcleos de Fe, aparentemente, também favoreceram a redução dos óxidos de P e Sb, já que suas atividades são decrescidas pela presença de ferro.

3.1.3 Etapa de aceleração

Esta etapa é caracterizada pelo aumento da velocidade de reação e pelo aumento do número de núcleos de partículas de ferro metálico. Esta etapa foi também fortemente afetada pela temperatura.

A Figura 4 mostra imagens de microscopia óptica de briquetes obtidos em experimentos realizados na temperatura de 1150°C, interrompidos aos 18 minutos (fração reagida de 0,8). Esta figura mostra várias partículas metálicas, muitas das quais com forma esférica. Na figura verifica-se também uma maior densidade de partículas metálicas em algumas regiões. Estas regiões foram identificadas por EDS como sendo óxidos de Fe, Ti e Nb.

A Figura 5 mostra imagens de elétrons retroespalhados de algumas regiões de partículas observadas neste ensaio interrompido.

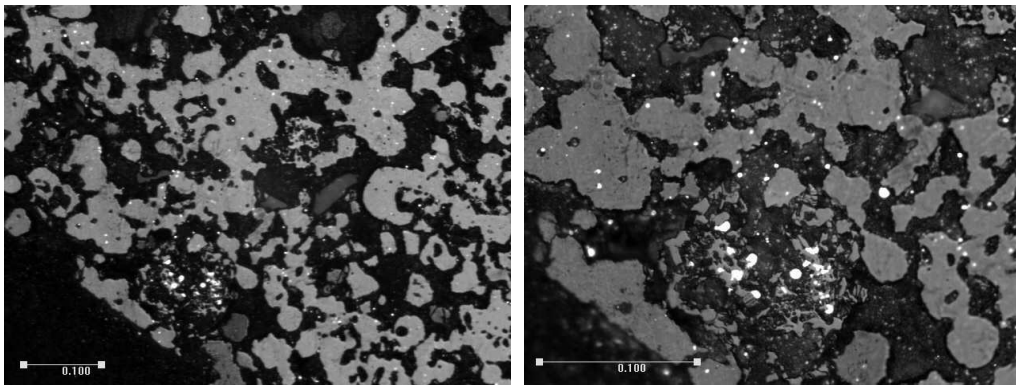


Figura 4. Imagens de microscopia óptica de um briquete de um experimento realizado a 1.150°C, interrompido aos 18 minutos (fração reagida ~0,8). Referência em mm.

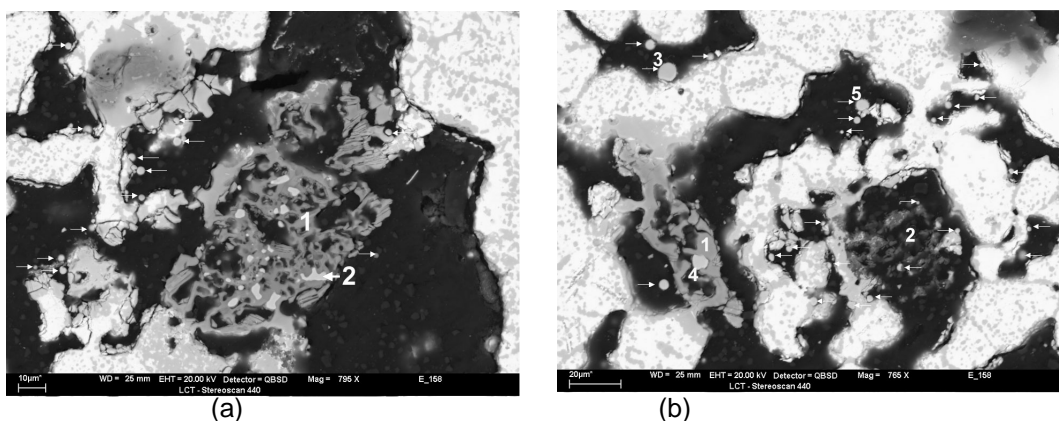


Figura 5. Imagens de elétrons retroespalhados de briquete de experimento realizado a 1.150°C, interrompido aos 18 minutos, durante a etapa de aceleração. (a) - 1 – partícula de óxido de Fe, Ti, Nb após redução, mostrando várias partículas metálicas (identificadas como 2 e como setas). (b) – 1- Partícula de óxido de Fe, Ti e Nb após redução, mostrando partículas metálicas (identificadas como 3, 4 e 5 e como setas); 2- Óxido de alumínio e várias partículas metálicas (identificadas por setas).

A Tabela 4 apresenta a composição química, determinada por EDS, de óxidos e partículas metálicas mostradas na Figura 5. Verifica-se nesta tabela que a maioria das partículas metálicas são constituídas de uma liga Fe-P com teor de Sn mais baixo que aquele observado nas partículas de ferro analisadas na etapa de indução. As partículas identificadas como 1 nas Figuras 5(a) e 5(b) são óxidos ricos em Ti e Nb contendo baixo teor de Fe. Elas são provavelmente originárias de óxidos complexos de Fe-Ti-Nb antes da redução. Estes óxidos foram provavelmente a principal fonte de ferro para a formação de partículas de Fe-P.

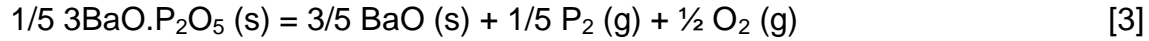
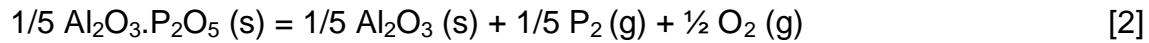
Verifica-se também que regiões do concentrado calcinado, ricas em P e Al (provavelmente gorceixita após calcinação⁽²⁾), foram transformadas em regiões ricas em Al e O (provavelmente alumina), como mostrado na Figura 5(b) (região 2).

Baseado no alto teor de P observado nas partículas metálicas, pode-se concluir que a fonte de P foi um fosfato com baixa estabilidade termodinâmica, provavelmente um fosfato de alumínio, como mostrado na avaliação termodinâmica apresentada abaixo. Este fato está de acordo com os elevados níveis de Al e P e baixos níveis de Ba encontrados nas regiões ricas em fósforo do concentrado de nióbio após calcinação.

Tabela 4. Análise, realizada por EDS, de partículas mostradas na Figura 5 (%)

Identificação	Nb	Fe	Ti	Al	Sn	P	O
Figura 5(a)							
2(Fe-P)	1,2	83,8	-	-	0,98	14,0	-
Seta (Fe-P)	1,9	82,4	-	-	1,0	14,7	-
Seta (Fe-P)	-	87,0	-	-	-	12,1	-
Seta (Fe-P)	2,9	80,8	-	-	1,1	15,3	-
Seta (Fe-P)	2,5	82,8	-	-	1,4	13,3	-
1 óxido de Fe-Ti-Nb parcialmente reduzido	9,7	0,6	49,9	-	-	-	39,8
Figura 5(b)							
1 óxido de Fe-Ti-Nb parcialmente reduzido	24,2	0,7	38,3	-	-	-	36,7
2 óxido de Al e P parcialmente reduzido	1,7	2,1	-	53,2	-	-	42,2
3 (Fe-P)	3,8	74,3	-	-	-	22,2	-
4 (Fe-P)	-	85,6	-	-	1,2	12,0	-
5 (Fe-P)	-	85,1	-	-	1,4	11,5	-

A estabilidade relativa de alguns fosfatos pode ser avaliada em função da pressão parcial de P_2 ¹ e em função da relação CO/CO_2 , a uma dada temperatura e sob pressão total ($pCO+pCO_2 = 1 \text{ atm}$) constante, como mostrado pelas seguintes reações:



A representação gráfica desta avaliação é apresentada na Figura 6. Nesta mesma figura é apresentado o equilíbrio da reação de Boudouard.

A Figura 6 mostra que a pressão parcial de P_2 aumenta com o aumento da relação CO/CO_2 e que esta pressão é mais alta para fosfatos menos estáveis. Nesta figura não é apresentado o efeito da temperatura. No entanto, verificou-se previamente⁽²⁾ que mais altas temperaturas favorecem o aumento da pressão parcial de P_2 .

Por outro lado, o fósforo pode dissolver com relativa facilidade no ferro, como mostrado pela reação abaixo:

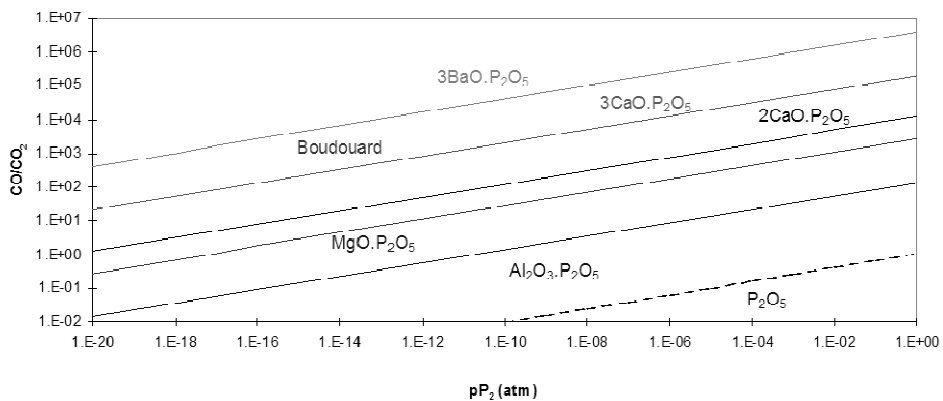
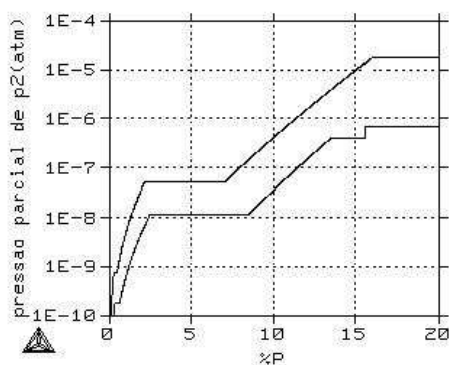


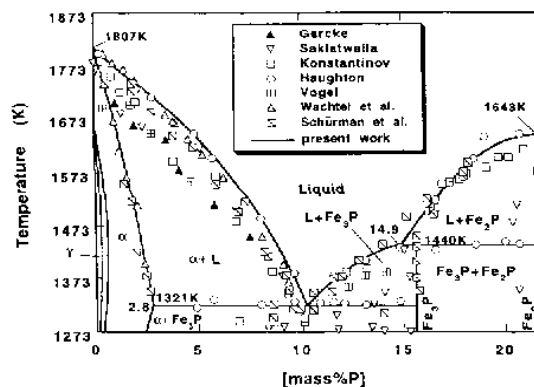
Figura 6. Correlação entre a relação CO/CO_2 de equilíbrio e a pressão parcial de P_2 (atm) para alguns fosfatos na temperatura de $1.150^\circ C$. É apresentada também o equilíbrio de Boudouard para $pCO+pCO_2 = 1 \text{ atm}$.

A Figura 7(a) mostra o equilíbrio do P contido no ferro como função da pressão parcial de P_2 (atm). Na Figura 7(b) é mostrado, como referência, o diagrama de estabilidade de fases Fe-P.

¹ Baseado em cálculos feitos previamente⁽²⁾, foi definido o P_2 como a principal espécie na fase gás em equilíbrio com o Fe-P (até 20%P).



(a)



(b)

Figure 7. (a) Equilíbrio do P no Fe em função da pressão parcial de P_2 a 1.150°C (curva inferior) e 1.250°C (curva superior). (b) Diagrama de fases Fe-P⁽⁹⁾.

Os patamares observados na Figura 7(a) a 1.250°C consistem, respectivamente, nos equilíbrios (γ - α), (α - líquido) e (líquido-Fe₂P).

Observando as Figuras 6 e 7(a), verifica-se que mesmo uma baixa pressão parcial de P_2 resultará em um elevado teor de P no Fe. Por exemplo, para atingir o patamar Fe₂P-líquido da Figura 7(a) a 1.150°C, o que significa mais do que 15% de fósforo, uma pressão parcial de P_2 tão baixa quanto 10^{-6} atm seria suficiente.

Considerando a redução com uma mistura CO/CO₂, verifica-se na figura 6 que esta pressão parcial de P_2 é atingida com uma relação CO/CO₂ entre 1 e 10 para a redução do fosfato de alumínio, enquanto que, seria impossível atingir esta pressão para a redução do fosfato de bário, devido a necessidade de relações CO/CO₂ mais altas que da reação de Boudouard.

Desta forma, pode-se concluir que a fonte de P das partículas de Fe-P é o gás P_2 , o qual foi gerado pela redução de um fosfato de alumínio produzido pela calcinação da gorceixita presente no concentrado de nióbio.

Baseado na redução de Fe esperada do concentrado (de 5,95% de Fe₂O₃ para 1,6%) e considerando que todo o P do concentrado seria reduzido e dissolvido no ferro reduzido, seria esperado um teor de P na liga Fe-P de 15,2%. Este P é próximo do P analisado em muitas partículas de Fe-P encontradas nos briquetes reduzidos.

O mais baixo Sn das partículas de Fe-P na etapa de aceleração, comparado com o Sn contido nas partículas de Fe-P na etapa inicial, confirmam a hipótese que o óxido de Sn foi reduzido preferencialmente nos estágios iniciais, sendo diluído posteriormente por uma mais intensa redução de Fe e P nos estágios mais avançados. Provavelmente, a prematura redução do óxido de Sn ocorreu devido a sua mais baixa estabilidade termodinâmica.

Deve-se mencionar ainda que a maioria dos óxidos reduzidos são porosos, resultando em uma baixa resistência para a difusão, tanto do gás redutor que reage com as partículas, como do gás que deixa as partículas reduzidas após o processo de redução. Além disso, não foi observado qualquer padrão topoquímico nos briquetes, ou seja, uma camada de ferro formada sobre as partículas de óxidos de ferro. Adicionalmente, a redução ocorreu aleatoriamente nos óxidos de Fe e P. Desta forma, é possível que as reações químicas prevaleçam sobre o mecanismo de difusão. Baseado nesta hipótese, algumas das reações de redução poderiam estar controlando a cinética global do processo, ou a reação de Boudouard poderia ser a

etapa controladora, se ela é a mais vagarosa. Considerando os resultados observados na etapa de aceleração, o melhor ajuste com as expressões cinéticas foi obtida adotando a equação que representa a reação de primeira ordem [6].⁽²⁾

$$k t = - \ln (1-f) \quad [6]$$

Onde k é a constante cinética; t é o tempo e f é a fração reagida de carbono.

Este melhor ajuste está de acordo com as evidências microestruturais, as quais mostraram que barreiras de difusão não foram críticas.

A Figura 8(a) representa a correlação entre $-\ln(1-f)$ e o tempo de reação para os resultados experimentais apresentados na Figura 2. Os valores das constantes cinéticas para cada temperatura foram tomadas como as inclinações das curvas. Com base nestes valores, foi possível representar a curva baseada na equação de Arrhenius ($\ln k \times 1/T$), como mostrado na Figura 8(b). O valor da energia de ativação aparente calculada a partir deste gráfico foi de $296,3 \pm 29$ kJ/mol com 95% de intervalo de confiança para um coeficiente de determinação de 0,9904.

Este valor está na faixa dos valores de energia de ativação aparente normalmente creditados à reação de Boudouard, o qual está na faixa entre 251 e 359,5 kJ/mol.^(4,6,10,11) Esta faixa é próxima daquela encontrada na literatura para a redução de minério de ferro em pelotas auto-redutoras, onde a etapa controladora foi creditada também à reação de Boudouard.

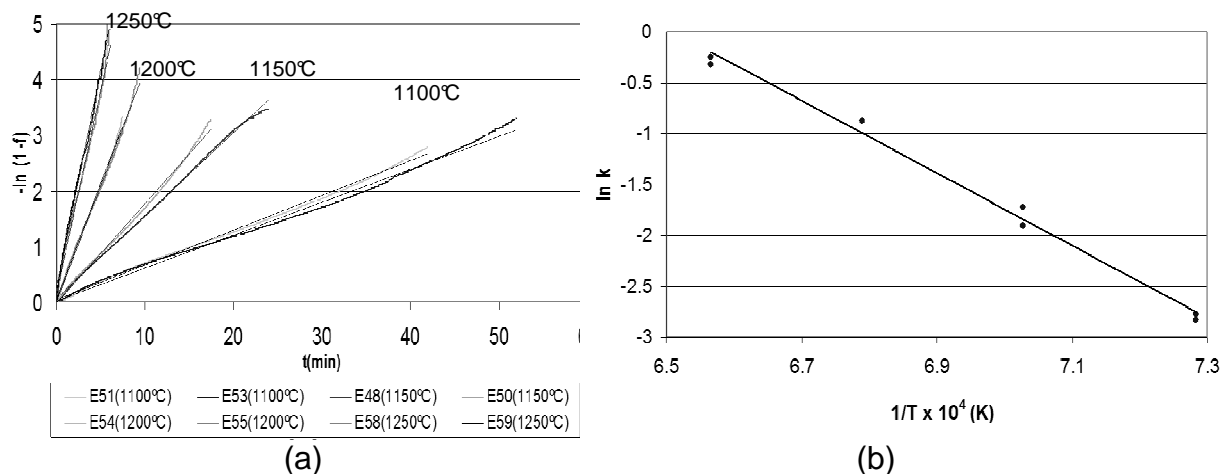


Figura 8. (a) Correlação $-\ln(1-f)$ x tempo para briquetes auto-redutores com grafita (1,86%C) -325#. (b) Correlação $\ln k \times 1/T \times 10^4$ para briquetes auto-redutores com grafita (1,86%C) -325#.

A constante cinética foi também aumentada pela adição de pó de ferro metálico à mistura auto-redutora, fato que representa uma adicional evidência de um possível controle por Boudouard, já que a reação de Boudouard é sabidamente catalisada pela presença de Fe em pó.⁽⁶⁾ Estas adições também praticamente eliminaram a etapa de indução.⁽²⁾

3.2. Efeito do tamanho de partícula da grafita

A Figura 9 mostra o efeito do tamanho de partícula da grafita na velocidade de redução na temperatura de 1.150°C.

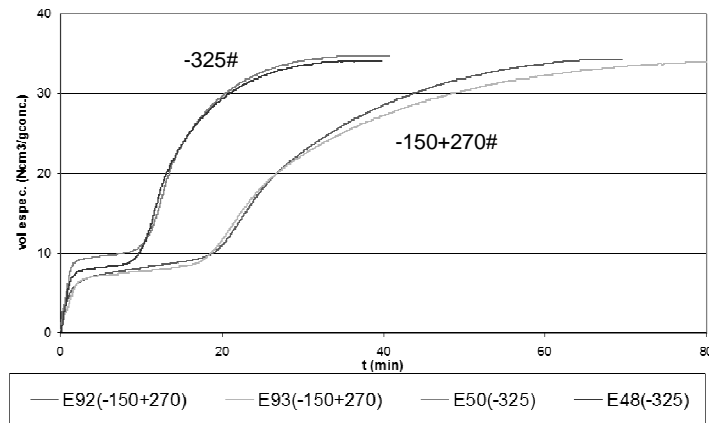


Figura 9. Efeito do tamanho de partícula da grafita na velocidade de redução na temperatura de 1.150°C.

Nesta figura pode ser observado um decréscimo da velocidade da reação quando partículas mais grossas de grafita foram empregadas. Este efeito é uma adicional evidência da reação de Boudouard como etapa controladora. Este mesmo efeito foi observado por Rao⁽¹⁰⁾ e Fruehan e Vinters⁽⁵⁾ na redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro, quando a reação e Boudouard foi considerada a etapa controladora do processo de redução.

Com base nos experimentos realizados em diferentes temperaturas, foi representada a correlação baseada na equação de Arrhenius ($\ln k \times 1/T$), tal como mostrado na figura 10. O valor da energia de ativação aparente obtida a partir deste gráfico, com grafita -150+270#, foi de $285,3 \pm 65$ kJ/mol, com 95% de intervalo de confiança e para um coeficiente de determinação de 0,9738, o qual é próximo do valor obtido com a grafita -325#. Desta forma, o uso de uma grafita mais grosseira causou uma diminuição na velocidade de redução, porém não foi observado qualquer alteração de mecanismo.

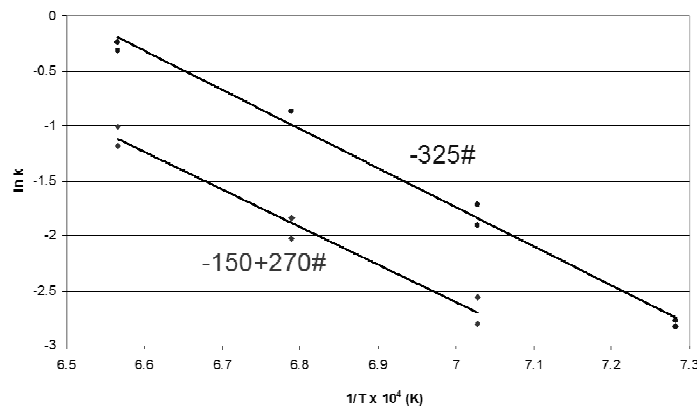


Figura 10. Correlação $\ln k \times 1/T \times 10^4$ para briquetes auto-redutores com grafita (1,86%C) -325# e -150+270#.

4 CONCLUSÕES

- Foi observado um significativo efeito da temperatura na velocidade de redução dos óxidos de P, Pb, Sn e Fe presentes no concentrado de nióbio.
- Experimentos realizados em baixas temperaturas mostraram uma etapa onde a velocidade de redução foi muito baixa. Esta etapa, chamada de etapa de

indução, é caracterizada por um período de nucleação, onde os primeiros núcleos metálicos foram formados.

- A mais rápida velocidade de redução ocorreu durante o período de aceleração, o qual foi caracterizado por um aumento do número de núcleos metálicos, onde a maior parte das partículas de Fe-P (10%-15%P) foram formadas.
- Foi observado que o estanho foi reduzido nos estágios preliminares da redução, produzindo partículas de Fe-P com alto teor de Sn. Contudo, o Sn contido nas partículas de Fe-P foi mais baixo do que 2,5% ao final da redução.
- Foram observadas regiões do concentrado calcinado, ricas em P e Al (provavelmente gorceixita após a calcinação) que foram transformadas em uma região rica somente em alumínio e oxigênio (provavelmente alumina), mostrando que a principal fonte de P foi, provavelmente, um fosfato com baixa estabilidade termodinâmica, provavelmente um fosfato de alumínio, tal como mostrado pela avaliação termodinâmica.
- Baseado nos experimentos executados com grafita -325# como agente redutor, foi possível obter uma energia de ativação aparente de $296,3 \pm 29$ kJ/mol com 95% de intervalo de confiança.
- Foi observada uma diminuição da velocidade de redução quando uma grafita mais grosseira foi empregada como redutor. A energia de ativação aparente obtida neste caso foi de $285,3 \pm 65$ kJ/mol com grafita na faixa entre 150 mesh e 270 mesh.
- Os efeitos da temperatura e do tamanho de partícula da grafita, aliados ao valor da energia de ativação aparente, indicam a reação de Boudouard como etapa controladora da reação global de redução carbotérmica de concentrado de nióbio entre 1.100°C e 1.250°C, empregando grafita como redutor para promover a redução das impurezas P, Pb e Sn.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM.

REFERÊNCIAS

- 1 – SOUSA, C. A. F. The Evolution of FeNb Manufacturing. **Proceedings of the International Symposium Niobium 2001**. Orlando, USA. Dec 2-5, 2001, P 89-104.
- 2 – FERREIRA NETO, J. B. Refino de Concentrado de Nióbio Através de Redução Carbotérmica. Doctor Thesis, Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brazil. 2002 (223 p)
- 3 - MOURÃO, M.B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na forma de pelotas Auto-Redutoras. 1988, 191p. Doctor Thesis. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- 4 – RAO, Y. K. Catalysis in extractive Metallurgy. **Journal of Metals**. p. 46-50, July 1983.
- 5- FRUEHAN, R.J. The Rate of Reduction of Iron Oxides by Carbon. **Metallurgical Transactions B**, Warrendale, v. 8B, p. 279-286, June 1977.
- 6- TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Catalytic Oxidation of Carbon. **Carbon**, Oxford, v.10, p.97-111, 1972.
- 7- AJERSCH, F. Chemical and Physical Characteristics Affecting the Reduction Kinetics of Iron Oxide Pellets with Solid Carbon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, Oxford, v.26, n.2, p.137-144, 1987.

- 8 – GUPTA, S.K.; RAJAKUMAR, V.; GRIEVESON, P. Kinetics of reduction of Ilmenite with Graphite at 1000 to 1100°C. **Metallurgical Transactions B**, Warrendale, v.18B, p.713-718, Dec. 1987.
- 9 **9-** HINO, M.; NAGASAKA, T.; BAN-YA, S.; Activity of P in α -Fe and Phase Diagram of Fe-Fe₂P System above 1273 K. Z. **Metallkd**, v.88, p.938-944, 1997.
- 10 - RAO, Y. K. The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon. **Metallurgical Transactions**, Warrendale, v. 2, p. 1439-1447, May 1971.
- 11 – TURKDOGAN, E.T.; VINTERS, J.V. Effect of Carbon Monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. **Carbon**, Oxford, v.8, p.39-53, 1970.