

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a evolução da redução da pelota auto-redutora de cromita contendo coque de petróleo, ferro-silício, cal hidratada, sílica e cimento Portland ARI (alta Resistência Inicial), para a obtenção da liga ferro-cromo alto carbono (FeCrAC). As principais variáveis estudadas foram: influência das adições de Fe-75%Si em sinergismo com coque de petróleo, adição de fluxantes, temperatura e tempo de redução. Além disso, foram realizadas experiências para confirmação dos resultados de auto-redução num forno rotativo de laboratório.

Inicialmente os materiais (cromita, ferro-silício, coque de petróleo, cal dolomítica, sílica e cimento Portland ARI), foram caracterizados por análise química e análise granulométrica. Após a caracterização, os materiais, foram aglomerados na forma de pelotas (P1, P2, P3, P4 e P5), com adições de 0, 1, 2 e 4% Fe-75%Si, e adições de 2% Fe-75%Si e de fluxantes (3,83% cal dolomítica e 2,88% sílica), respectivamente.

A redução das pelotas foi feita num forno de indução podendo atingir temperaturas de até 1973K (1700°C). Os ensaios experimentais foram realizados nas temperaturas de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C), utilizando-se cadinhos de grafite.

Após os ensaios de redução os produtos obtidos (escória e metal) foram analisados por microscopia ótica, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por análise de espectro de dispersão de energia (EDS).

O processo de redução nas pelotas 1, 2, 3 e 4 segue os seguintes fenômenos i) via intermediários gasosos (CO/cromita) formam-se glóbulos metálicos nucleados na superfície das partículas de cromita, inicialmente rico em ferro; ii) estes crescem, pela redução na superfície da cromita deixando óxidos refratários na periferia da partícula de cromita original; iii) uma escória incipiente se forma com os componentes da pelota (aglomerantes inorgânicos, cinza do redutor e fluxantes) e com a dissolução da ganga das partículas pequenas reduzidas da cromita; iv) a escória incipiente dissolve parte refratária da superfície da cromita, liberando a fase metálica e a escória vai se tornando cada vez mais refratária; v) o nódulo metálico segue crescendo e enriquecendo-se de cromo, reduzindo os óxidos de cromo e eventualmente de ferro dissolvido na escória incipiente; vi) o coalescimento da fase

metálica é favorecido pela formação de escória e dissolução da ganga refrataria da cromita.

O processo de redução da pelota 5 pela presença de fluxantes forma uma quantidade maior de escória inicial e apresenta os seguintes fenômenos: i) as reações indireta e direta reduzem as partículas finas de cromita, com formação de nódulos metálicos e fase escória nos primeiros instantes de redução; ii) os nódulos metálicos são formados pela redução das partículas finas de cromita. As partículas grandes sofrem pequena redução superficial e são encobertas pela escória, permanecendo dispersas na mesma; iii) a formação de escória encobrindo a cromita prejudica a redução gasosa aumentando o tempo de redução da mesma, porém facilita o coalescimento da fase metálica; iv) o nódulo metálico segue crescendo e enriquecendo-se de cromo, reduzindo aos poucos as partículas grandes de cromita. Existe regeneração do gás redutor (Boudouard) que pode ser diretamente com C do redutor ou com C dissolvido na fase metálica.

A auto-redução carbotérmica das pelotas de cromita, na faixa de temperatura 1773K (1500°C) a 1873K (1600°C), sofre grande influência da temperatura, seja com ou sem adição de Fe-75%Si. O aumento da temperatura de 1773K (1500°C) para 1873K (1600°C) diminui o tempo para atingir redução completa conforme segue: i) 8 vezes para pelota sem Fe-75%Si; ii) 4 vezes para pelota com 1% de Fe-75%Si; e iii) 3 vezes para pelota com 2% de Fe-75%Si.

Há um efeito significativo de adições de Fe-75%Si em pelotas auto-redutoras de cromita no tempo para atingir redução completa. O teor benéfico destas adições foi de 2%, contribuindo com aproximadamente 9% de calor necessário para redução completa, para as temperaturas ensaiadas de 1873K (1600°C), 1823K (1550°C) e 1773K (1500°C).

A evolução da redução é altamente sensível (diminui) com adição de fluxantes formadores de escória com temperatura *líquidus* abaixo de 1773K (1500°C). A evolução da redução pela reação indireta (CO/cromita) é notavelmente mais rápida que a redução pela reação direta (C/cromita e C dissolvido na fase metálica/óxido de cromo na escória). A redução gasosa atuante nos primeiros estágios de redução, vai sendo prejudicada à medida que aumenta a quantidade de escória.

As pelotas (1, 2, 3 e 4) sem adição de fluxantes (sílica e cal dolomítica), após reduzidas, são altamente porosas e têm pequena formação de fase escória se se comparar com aquelas com adição de fluxantes com formação maior de fase escória

(pelota 5). A pelota 3 com 2% de Fe-75%Si apresentou melhores resultados em relação ao tempo de redução.

A pelota com adição de 4% Fe-75%Si (pelota 4), não apresentou diminuição do tempo de redução, devido a uma maior formação de escória que prejudica a reação indireta (mais rápida).

As evidências micrográficas, auxiliadas por análises por EDS, mostraram que as reduções das partículas de cromita, foram praticamente completas quando as frações de reação se aproximam da unidade, confirmando a confiabilidade da metodologia utilizada.

A redução da pelota auto-redutora, independente da sua composição, acontece de forma não isotérmica apesar de ser ensaiada numa temperatura isotérmica, apresentando-se um gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da pelota, ao longo do tempo, mas esta desaparece conforme a reação progride tornando-se uniforme ao final da reação; evidenciando que a transferência de calor é a etapa lenta do processo devido: às reações de redução serem bastante endotérmicas; ao tamanho das pelotas; às altas temperaturas; e por ser um material poroso e refratário.

A resistência a compressão das pelotas (1, 2, 3, 4 e 5) após 28 dias de cura e antes de serem reduzidas foi de ~4 kgf/pelota, porém tornou-se bastante alta após reduzidas (150 a 400 kgf/pelota); tornando-as aptas para carga em reatores de fusão.

Estes resultados foram confirmados com ensaios no forno rotativo de laboratório, utilizando-se a pelota 2 (2% de Fe-75%Si), evidenciando: i) que as reduções de Cr e Fe foram praticamente completas (fração média de reação de 0,99) em 30 minutos de ensaio a 1500°C; ii) a coalescência das partículas metálicas, obtidas por redução depende da capacidade da escória de dissolver os óxidos remanescentes na partícula de cromita reduzida; iii) há formação de fase incipiente de escória não-continua, aos 5 minutos de ensaio, pela parte da ganga do minério de cromita com os componentes de aglomerantes e/ou fluxantes; iv) a recuperação do teor metálico é alto (99%), em 30 minutos de ensaio, a 1500° C.

Os resultados mostram um grande potencial do processo de auto-redução na produção de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC).