

1.0. INTRODUÇÃO

Justificativa

A crescente demanda de cromo para a produção de aço inoxidável mudou significativamente o panorama quanto ao grau de seus minérios. Até meados da década de '60 a única qualidade geralmente requerida para a produção de ferro-cromo era o minério com altos teores de cromo contido. A não reposição de reservas destes minérios obrigou os produtores a aceitar minérios mais pobres, para manter o equilíbrio entre a oferta e procura de ferro-cromo.

Os maiores preços da energia elétrica, conjuntamente com as restrições ambientais e maior competitividade, tem feito com que a produção de ferro-ligas em unidades pequenas não seja viável. Além disso, a maioria dos processos tradicionais para fabricar a liga ferro-cromo alto carbono (FeCrAC) utiliza a fusão redutora que é basicamente uma reação metal-escória, resultando num processo com um tempo de redução mais longo e um maior consumo de energia elétrica.

O setor de produção de ferro-ligas no Brasil necessita desenvolver novas tecnologias para manter-se competitivo no mercado, com utilização de concentrados de minérios (finos), além de melhorar a produtividade, menor tempo e maior eficiência de redução, menor consumo energético, menor volume de escória, boa recuperação de cromo na fase metálica.

As condições de redução carbotérmica de aglomerados (pelotas e briquetes) auto-redutores de cromita têm sido intensamente estudadas nos últimos anos principalmente devido à necessidade de diminuição de custos do processamento tradicional de produção de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), em forno elétrico de redução.

O uso desses aglomerados auto-redutores permite a utilização de finos de minério sem prejudicar a marcha do forno elétrico, e de redutores de qualidade inferior, conseqüentemente, de menor custo, além de reduzir o dispêndio total de energia.

O processo de auto-redução aplicado na redução de minérios de ferro como TecnoRed¹, Imetco, Fasmet e o Itmk3 impõe o estudo de novas condições de

¹ TecnoRed é o único processo que está sendo desenvolvido no Brasil.

redução para a fabricação do ferro-cromo as quais foram pouco estudadas até agora.

O grupo de auto-redução e fusão-redução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP ⁽¹⁻²⁵⁾ vêm estudando de longa data o processo de auto-redução aplicado a minério de ferro, no qual se insere o presente trabalho.

Nos trabalhos de auto-redução aplicados às ferro-ligas, destacam-se os de Neto, F. B.⁽¹⁷⁾ , Braga, R. S.⁽²⁵⁾ e Zambrano, A. P.⁽¹⁻¹⁶⁾

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a redução de pelotas auto-redutoras feita de finos: concentrado de cromita, coque de petróleo, Fe-75%Si, sílica, cal dolomítica hidratada e cimento Portland ARI (de alta resistência inicial). Os ensaios foram realizados nas temperaturas isotérmicas de 1500°C (1773K), 1550°C (1823K) e 1600°C (1873K), utilizando-se o arranjo experimental (forno de indução de laboratório) e confirmando os resultados no forno rotativo de laboratório, com a pelota que apresentou o melhor resultado nos ensaios isotérmicos.

2.0. OBJETIVOS

São os seguintes:

- Estudar a evolução da redução ao longo do tempo das pelotas auto-redutoras, nas temperaturas isotérmicas de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C), com o fim de obter uma liga ferro-cromo alto carbono. A composição básica das pelotas foi cromita, coque de petróleo e, como aglomerante, o cimento Portland ARI.
- Estudar a influência das adições de 1, 2 e 4% do Fe-75%Si na redução das pelotas auto-redutoras de cromita.
- Estudar a influência da adição dos fluxantes sílica e cal dolomítica hidratada na redução das pelotas auto-redutoras de cromita.
- Escolher a composição da pelota que apresentou os melhores resultados no ensaio isotérmico e confirmá-los no forno rotativo de laboratório.

3.0. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. AÇO INOXIDAVEL

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas (combinação de dois ou mais elementos químicos, obtida através de fusão de compostos), contendo carbono em baixos teores, cromo (mínimo de 10,5%) e níquel (máximo 30%), podendo ainda conter outros elementos como o molibdênio, nióbio, titânio e nitrogênio, dependendo da aplicação ^(26, 27).

3.1.1. Produção brasileira e mundial de aço inoxidável

A capacidade de produção de aço inoxidável, no Brasil, atualmente gira em torno de 380 mil toneladas/ano. Nota-se um crescimento acentuado neste setor, principalmente nos anos 2003, 2004 e 2006 (figura 1).



Figura 1. Produção anual de aço inoxidável no Brasil de 2000 a 2008 ⁽²⁶⁾

A produção mundial em 2008 foi de 25,913 milhões de toneladas ⁽²⁸⁾. A Figura 2 apresenta a evolução da produção mundial de aço inoxidável, de 2003 a 2008, enquanto a figura 3 mostra a produção mundial de aço inoxidável por regiões. Por esta figura, constata-se que a produção mundial de aço inoxidável é liderada pela Ásia com uma produção de 15,011 milhões de toneladas, seguida pela Europa Ocidental/África e Américas, com 8,255 e 2,315 milhões de toneladas, respectivamente.

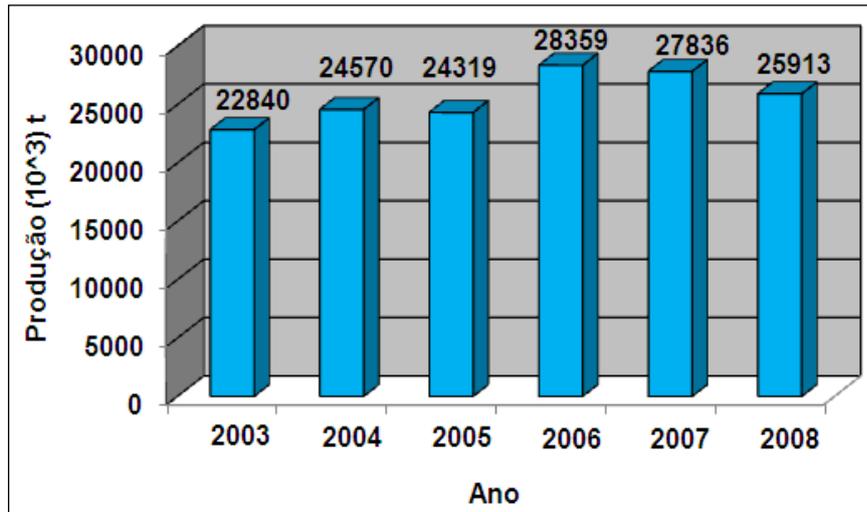


Figura 2. Evolução da produção mundial de aço inoxidável de 2003 a 2008 ⁽²⁸⁾.

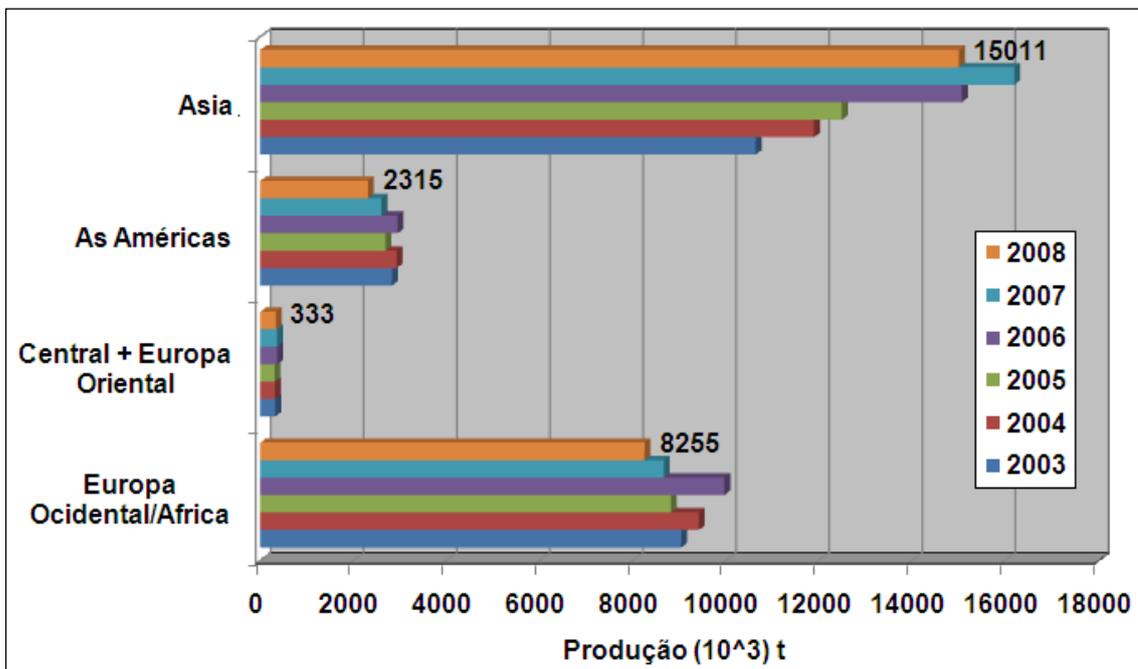


Figura 3. Produção mundial de aço inoxidável por regiões de 2003 a 2008 ⁽²⁸⁾.

3.2. FERRO CROMO

Ferro cromo é uma liga de ferro e cromo com presença de C e Si, contendo diversas impurezas resultantes dos processos de obtenção e de matérias primas utilizadas na sua produção. Sua utilização principal é na produção de aços inoxidáveis, também em menor proporção em aços de baixa liga e de alta resistência, aços ferramenta, aços ao carbono e ferro fundido.

3.2.1. Produção mundial e brasileira de ferro-cromo alto carbono

A figura 4 apresenta a evolução da produção mundial e brasileira de ferro-cromo alto carbono, mostrando um crescimento mundial em 2003, alcançando a produção de 15,595 milhões toneladas/ano. A capacidade de produção de ferro-cromo alto carbono, no Brasil, em 2006 foi de 200 mil toneladas/ano. Nota-se um crescimento acentuado neste setor, principalmente nos anos 2003 e 2006.

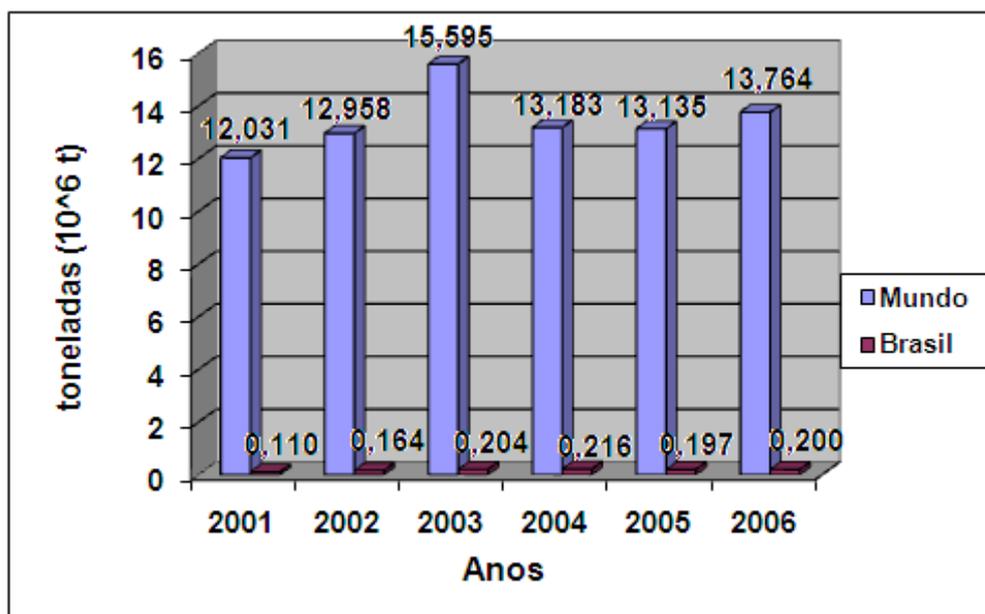


Figura 4. Evolução da produção mundial e brasileira de ferro-cromo alto carbono ⁽²⁹⁾.

A principal produtora de ferro-cromo no Brasil e a maior da América Latina é a FERBASA que participou com 86,3% da produção de FeCrAC brasileira, seguida da ACESITA, localizada no estado de Minas Gerais, com 13,7%. A FERBASA possui uma capacidade instalada de produção de 211 mil t/ano de ligas de cromo em sua unidade industrial instalada no município de Pojuca-BA, distribuída entre ferro-cromo alto carbono (FeCrAC, 180 mil t/ano), ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC, 19 mil t/ano) e ferro-cromo-silício (FeCrSi, 12 mil t/ano).

3.2.2. Tipos

Os tipos de Fe-Cr disponíveis para aplicações industriais apresentam uma grande variedade em função das necessidades específicas de composição de carga e sua otimização por parte dos usuários.

Tais necessidades dizem respeito aos diversos tipos de processos de fusão, disponibilidade de matérias primas, qualidades especificadas, etc. Neste estudo considerou-se três grandes famílias:

Ferro Cromo Alto Carbono (FeCrAC);

Ferro Cromo Médio Carbono (FeCrMC);

Ferro Cromo Baixo Carbono (FeCrBC).

Para cada uma das famílias mencionadas e seus subtipos se apresentam, a seguir, suas principais aplicações e as composições típicas.

Ferro Cromo Alto Carbono (FeCrAC)

O Ferro-Cromo Alto Carbono é utilizado na fabricação de aço inoxidável e como produto “refinado” para produção de aços de baixa liga e de alta resistência onde restrições aos teores de Si, P, S, e C são consideradas necessárias impedindo a utilização do FeCr tipo “charge” (55-60%Cr e 8-9%C max). Neste estudo considera-se FeCrAC como aquele de teores de Cr entre 60 – 70% e teores de C entre 4 e 8%.

As composições básicas variam conforme os produtores. Alguns dos principais produtores e suas composições básicas de FeCrAC estão listadas na tabela 1.

Tabela 1. Especificação de FeCrAC, conforme produtor.

Produtor	%Cr	%C max	%Si max	%P max	%S max
Samancor Crome	50-55	6-8	-	-	-
Xstrata	50-55	6-8	-	-	-
Japan Metals Chemicals	66-70	5-6,5	3,0	0,04	0,04
Hernic	47-50	6-8	3-6	0,025	0,05
Ferrolegeringar	63-70	4-6	1,5	0,03	0,03
Ferbasa	50-55	6-9	5	0,035	0,03

As composições normais apresentadas podem conter restrições em outros elementos dependendo de exigências de clientes. Principalmente aços para aplicações em equipamentos nucleares e aeronáuticos os quais podem exigir restrições quanto a elementos residuais.

Ferro Cromo Médio Carbono (FeCrMC)

A melhor definição de Ferro Cromo Médio Carbono seria a de um produto intermediário em preço e qualidade entre o ferro-cromo alto carbono (FeCrAC) e ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC).

Com um teor de carbono característico em torno de 1 a 4%, sua aplicação situa-se principalmente em aços estruturais e aços ferramentas ao Cr com teores de C de até 0,5%. Devido ao baixo teor de Si, o FeCrMC é usado juntamente com o alto carbono na carga inicial da produção de aço inoxidável, para ajustar o teor de C durante a fusão.

No Brasil a utilização de FeCrMC é praticamente inexistente, talvez, pela falta de uma oferta nacional, no entanto, seria certamente uma alternativa interessante a considerar para os aciaristas nacionais.

O tipo de FeCrMC em oferta no mercado internacional está listado na tabela 2.

Tabela 2. Especificação de FeCrMC, conforme produtor.

Produtor	%Cr	%C max	%Si max	%P max	%S max
Samancor Crome	55-60	1,5-6	3	-	-

Ferro Cromo Baixo Carbono (FeCrBC)

O Ferro Cromo Baixo Carbono surgiu em função dos processos convencionais de produção de aços inoxidáveis. Com o advento do processo AOD e VOD sua importância, em termos de mercado, caiu acentuadamente. Porém suas utilizações permanecem em plantas que não possuem AOD ou VOD e para correção da composição final em qualquer caso. Como material refinado, facilita o controle de diversas impurezas na produção de aços de diversas qualidades, bem como na utilização em ligas a base de níquel (com teores de Fe elevados) para aplicações em setores de tecnologia avançada, como o aeronáutico e aeroespacial.

Os tipos de FeCrBC são diretamente dependentes dos processos utilizados na sua produção. As composições químicas nominais de alguns dos produtores mais importantes estão listadas na tabela 3.

Tabela 3. Especificação de FeCrBC, conforme produtor.

Produtor	%Cr	%Si max	%C max	%P max	%S max
FERBASA	55-60	1	0,15	0,035	0,015
Samancor Crome	50-60	2	0,1	-	-
Ferrolegeringar	71-77	0,3-1,5	0,01-1,0	0,025	0,01

Do ponto de vista de aciaria convencional é importante distinguir ainda dois tipos nesta família de FeCrBC:

Tipo convencional: %C aprox. 0,03 a 0,1.

Extra baixo: %C menor que 0,02.

Em operação convencional de forno elétrico, torna-se importante o uso de Fe-Cr com alto teor de Cr na produção de inoxidáveis de baixos teores de C. Este procedimento reduz a contaminação de C.

3.2.3. Aplicações

A maior parte das aplicações de ferro-ligas com Cr, sem dúvida, é realizada na indústria do aço. O aço inoxidável consome em torno de 70% da produção de ferro-cromo (FeCr). O FeCr é também aplicado em outros tipos de aços e ligas. Aços de baixa liga e de alta resistência, aços ferramenta, aços ao carbono e ferro fundido.

A presença de Cr em aços está associada, basicamente, ao efeito benéfico que produz em duas propriedades básicas:

- Resistência mecânica.
- Resistência à oxidação e/ou corrosão.

O principal efeito de Cr na resistência mecânica de aços é produzido pela precipitação de carbonetos de Cr tipo $(FeCr)_7C_3$ e $(FeCr)_{23}C_6$. A resistência à corrosão ⁽³⁰⁾ está relacionada com a formação de uma película passivadora na superfície do material. Segundo Uhlig ⁽³¹⁾ existem duas teorias a respeito da natureza do filme passivador nos metais e ligas. Uma delas afirma que o filme passivador, normalmente um óxido ou outro composto produto da reação do material com o meio, é uma barreira de difusão que separa o metal do meio e, portanto, diminui a velocidade de reação. Esta teoria é freqüentemente denominada na literatura como teoria do filme do óxido. A outra teoria afirma que o material é passivado por uma película ou camada adsorvida quimicamente, normalmente de oxigênio ou de íons passivadores, a qual diminui a velocidade de reação.

Do ponto de vista do teor de Cr podem-se classificar os aços como:

Baixo Cr. 0,5 a 4% Cr. O Cr promove maior dureza, resistência à tração, ductilidade e resistência ao impacto. Estes aços são usados para engrenagens, ferramentas de corte, transmissão de potência mecânica em automóveis, rolamentos, etc.

Médio Cr. Contendo de 4 a 12% Cr com ou sem outros elementos de liga tais como: Ni, V, W, Mo ou Mn. São usados para alta temperatura e altas pressões em aplicações tais como: válvulas para vapor a pressões elevadas, equipamentos de refinaria, turbinas a gás, etc. A resistência ao calor aumenta com o aumento do teor de Cr.

Alto Cr. A partir de ~12% Cr. Têm-se os aços inoxidáveis convencionais em geral com menos de 0,1%C; 15-25%Cr e 6-20%Ni.

Utilizados na indústria química, cutelaria, equipamentos aeronáuticos e ferroviários. O aço com 18% Cr e 8% Ni é o mais popular destes.

O Cr é, portanto, um elemento essencial na constituição dos aços inoxidáveis, embora a quantidade presente possa variar conforme os diversos tipos. O termo aço inoxidável é geralmente limitado aos aços de FeCr e FeCrNi nos quais o Cr é o elemento responsável pela resistência à corrosão.

A figura 5 mostra a relação entre as diferentes famílias dos aços inoxidáveis, apresentando as seguintes características:

- Alto endurecimento por deformação;
- Alta ductilidade;
- Alta resistência mecânica e alta dureza;
- Alta resistência a quente;
- Alta resistência a corrosão;
- Não magnético (no caso do aço inoxidável austenítico).

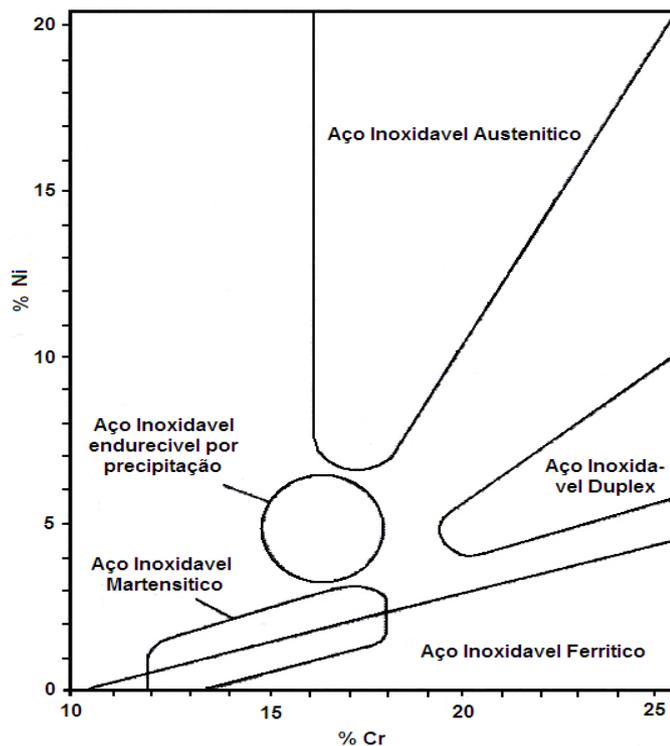


Figura 5. Família de aços inoxidáveis ⁽³²⁾

Segundo Chiaverini ⁽³³⁾, do ponto de vista da suas microestruturas que apresentam a temperatura ambiente, são classificados em três grupos:

- I. Aços inoxidáveis martensíticos ou endurecíveis.
- II. Aços inoxidáveis ferríticos não endurecíveis.
- III. Aços inoxidáveis austeníticos não endurecíveis.

Aços inoxidáveis martensíticos:

Estes aços caracterizam-se por serem aços ao cromo, contendo 12-17% Cr e 0,1- 0,5% C eles tornam-se martensíticos e endurecem pela têmpera. Dentro desse grupo podem ser ainda consideradas três classes:

- a) Baixo carbono, também chamado tipo “turbina” (0,15%C max.);
- b) Médio carbono, também chamado tipo “cutelaria” (0,15 – 0,6%C);
- c) Alto carbono, também chamado tipo “resistente ao desgaste” (0,6 – 1,2%C).

Aços inoxidáveis ferríticos:

Neste grupo, o cromo é ainda o principal elemento de liga (16-30%Cr). O teor de C deve ser baixo para aços com 16% Cr, mas pode chegar até 0,35%C quando tem 30%Cr.

A estrutura desses tipos de aço, à temperatura ambiente, com qualquer velocidade de resfriamento, é sempre ferrítica e esses aços inoxidáveis são também chamados não endurecíveis.

Aços inoxidáveis austeníticos:

São estes os mais importantes dentre os aços inoxidáveis. Apresentam simultaneamente cromo e níquel, tendo teores 16-26% Cr e de 6-22% Ni. Os mais conhecidos e populares são os 18-8, em que o teor médio de cromo é 18% e o de níquel 8%. Caracterizam-se por conservarem a estrutura austenítica à temperatura ambiente. Apresentam boa trabalhabilidade e elevada ductilidade. Soldam bem. Encruam com grande facilidade. Não é ferro-magnético. Apresentam também grande resistência ao choque e são difíceis de usinar a não ser que contenham enxôfre ou selênio. São os melhores tipos de aços inoxidáveis no que diz respeito a resistência à corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas. São sujeitos, entretanto, à prejudicial precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos, entre 400°C e 900°C.

3.3. PROCESSOS TRADICIONAIS DE FABRICAÇÃO DO FERRO-CROMO

Ferro-cromo alto carbono (4-10%C)

O ferro-cromo alto carbono (FeCrAC) é produzido por redução carbotérmica direta do minério de cromo num forno elétrico a arco submerso de três fases (SAF). A carga pode ser pré-aquecida ou pré-reduzida num forno rotativo reutilizando o gás CO que sai do processo de fusão.

Redução Carbotérmica:

Basicamente a liga de ferro-cromo alto carbono é obtida por meio de uma redução com carbono. A reação de redução ocorre a temperaturas acima de 1523K (1250°C), em condições de baixa pressão parcial de CO₂, conforme a reação de Boudouard.

Isto possibilita escrever uma reação global:



O processo é conduzido numa faixa de temperatura mais alta, entre 1923-2023K (1650–1750°C), o que assegura uma adequada fluidez da liga metálica e da escória e, conseqüentemente, uma separação satisfatória. Durante o processo há

formação de carbonetos que na presença de óxido a elevadas temperaturas, aproximadamente 1973K (1700°C), reagem conforme a reação abaixo:



A formação de carboneto durante o processo ocorre principalmente em virtude do excesso de carbono usado, que é responsável ainda pela impurificação da ferro-liga produzida. Todavia a não utilização de um excesso de agente redutor, acarreta grandes perdas de óxido de cromo na escória.

O ferro-cromo alto carbono assim produzido apresenta temperatura “*liquidus*” em torno de 1853K (1580°C) e é caracterizado pelo alto teor de carbono. Além da temperatura de operação, um aspecto muito importante no processo é a fluidez da escória, que afeta a recuperação de cromo. Esta propriedade é função de sua composição química, e portanto depende fundamentalmente da composição da ganga do minério. Dessa maneira com a finalidade de corrigir concentrações, são comuns as adições de quartzo e cal no forno juntamente com o minério e o coque. Na tabela 4 são mostradas composições típicas aproximadas.

Tabela 4. Composição química de minério e escória.

% massa	Cr ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
Minério	42	18	12	12	12	2
Escória	3-5	1-2	26-29	28-30	25-29	9-13

O ferro-cromo alto carbono produzido em forno elétrico a arco submerso de três fases possui 59-64%Cr, 7,5-8,5%C e 0,5-4,0%Si. O consumo de energia elétrica é de aproximadamente 1850 kWh por tonelada de minério, equivalente a dizer 3500-4000kWh/t de ferro-cromo produzido e o rendimento em cromo é em torno de 90%.

Ferro-cromo médio carbono (0,5-4%C)

Para a produção de ferro-cromo médio carbono (FeCrMC), existe três diferentes processos:

Redução Silicotérmica do minério de cromo ou concentrado. O redutor é o ferro-cromo-silício (FeCrSi).

Aluminotermia. O agente redutor é o pó de alumínio.

Decarburização do ferro-cromo alto carbono num conversor ao oxigênio.

Ferro-cromo baixo carbono (0,01-0,5%C)

Para a produção de ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC), é utilizada a redução silicotérmica conhecida como processos Duplex, Perrin ou Simplex. Nestes casos, os redutores são as ligas ferro-cromo-silício (FeCrSi) e ferro-silício (FeSi)

Redução silicotérmica:

O silício pode ser utilizado na produção de ferro-cromo de baixo teor de carbono, geralmente na forma de uma liga que é FeCrSi, com aproximadamente 40% de cromo e de silício.

Esta liga pode ser produzida pela redução carbotérmica de uma mistura de minério de cromo e quartzo de uma maneira similar à produção de ferro-silício. Nesta liga a solubilidade de carbono é desprezível, como mostra a figura 6, e o teor de silício é maior que 40%.

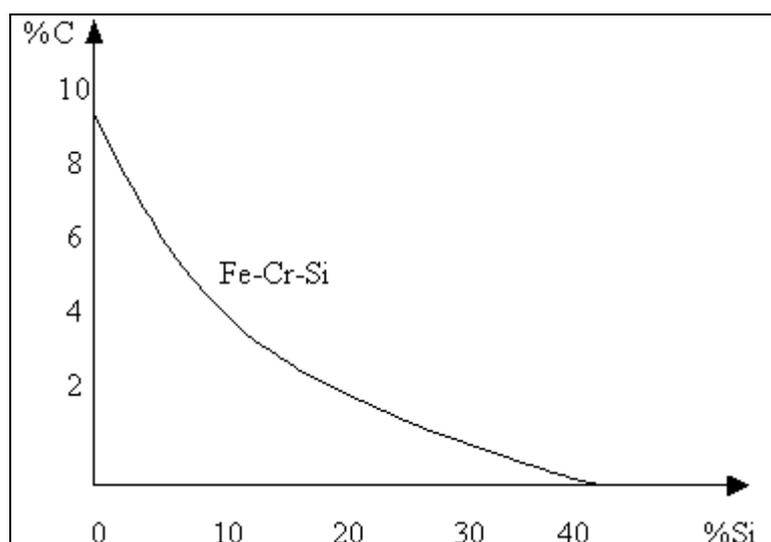


Figura 6. Solubilidade do carbono em ferro-cromo-silício (aproximada) ⁽³⁴⁾.

A figura 7 mostra o processo de produção de ferro-cromo baixo carbono. Num forno, se produz FeCrSi (45%Si). No outro forno se funde minério de cromo com cal, para se ter uma escória rica em Cr₂O₃ (30%Cr). Esta reage de novo com a liga FeCrSi (45%Si) num sistema de duas panelas a contracorrente na qual se faz um esforço para se obter uma liga final baixa em silício e uma escória pobre em cromo.

O processo silicotérmico se baseia nas reações:



A redução silicotérmica é exotérmica e o calor de reação é suficiente para compensar as perdas de calor na panela.

A reação:



pode dar-se a baixas temperaturas e é favorecida por uma escória básica.

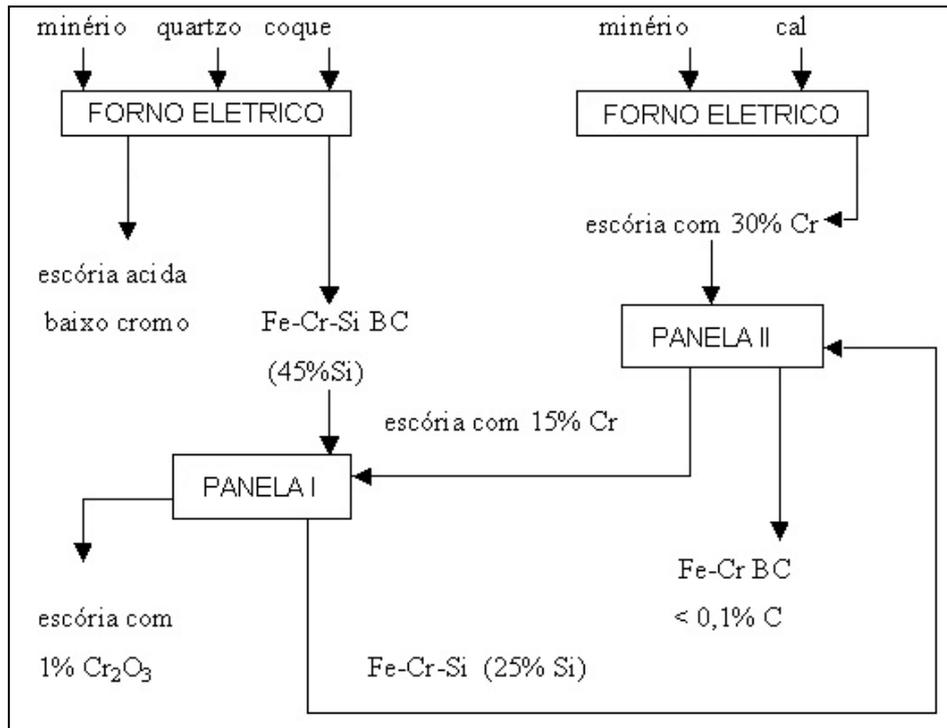
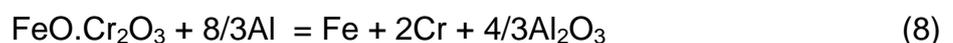


Figura 7. Fluxograma da produção silicotérmica do ferro-cromo ⁽³⁴⁾.

A produção de ferro-cromo médio, baixo e extra-baixo carbono, de um modo geral, apresenta apenas variações sensíveis de processo. A produção destas ligas exige a obtenção de um produto intermediário, o ferro-cromo-silício, virtualmente livre de carbono de cuja composição depende o teor deste elemento na liga final.

Redução aluminotérmica (Aluminotermia):

A redução com alumínio que é usado não só na produção de metal, mas também na produção da liga, é mais exotérmica que com silício e em condições favoráveis, a reação ocorre autogenamente. Inicialmente o forno é carregado com minério e uma mistura de alumínio e nitrato de sódio, os quais são aquecidos, ocorrendo então uma reação bastante exotérmica:



Uma vez iniciada a reação acima é adicionado sobre a massa reagente o restante da carga de minério, ocorrendo então a redução dos óxidos neles contidos e formação da liga ferro-cromo. Em seguida a liga e a escória são deixadas resfriar por 5-6 horas no forno e depois por 3-4 horas numa panela, para logo separar a escória da liga. As vezes se adiciona cal para diminuir a temperatura “*líquidus*” da escória. A liga é resfriada com água para facilitar a britagem.

Em comparação com a redução carbotérmica na qual se forma CO gasoso, o volume da escória em processos metalotérmicos é grande. Como consequência a perda total de metal na escória pode ser elevada apesar de estar em pequenas concentrações. Não é possível produzir metal completamente livre de silício ou de alumínio.

Hoje em dia os processos tradicionais de produção de ferro-cromo médio e baixo carbono (silicotérmico e aluminotérmico) perderam importância, permitindo o uso de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), na fabricação do aço, em usinas integradas ou semi-integradas; visto que a descarburização deste, é feito pelos processos VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) ou AOD (Argon Oxygen Decarburization) em combinação com o conversor ao oxigênio. Porém existe produção de ferro-cromo baixo carbono pelo processo silicotérmico, que é usado durante a produção de aços inoxidáveis, para corrigir os teores de cromo, sem provocar variações indesejáveis no teor de carbono ⁽³⁵⁾.

3.4. PROCESSO CONVENCIONAL DE FABRICAÇÃO DE FERRO-CROMO ALTO CARBONO (FORNO ELÉTRICO DE ARCO SUBMERSO) ⁽³⁶⁻³⁷⁾

O Forno Elétrico a Arco Submerso (SAF) é utilizado para a fabricação de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC) e é uma operação de fusão redutora.

Os fornos a arco submerso são de dois tipos básicos: de abóbada aberta e de abóbada fechada. Os fornos de abóbada aberta têm um coletor de fumos de 1 m de diâmetro no topo do forno. O monóxido de carbono que sobe através da carga do forno queima a carga; isto incrementa o volume do gás e têm filtros que são utilizados para o controle das emissões. Os fornos de abóbada fechada têm a refrigeração por água dentro da carcaça do forno. O objetivo é de reduzir a infiltração de ar ao forno, este minimiza a produção excessiva de gás, melhora a

estabilidade da operação do forno, diminui a geração de poeira e aproveita o gás rico em CO.

Os primeiros fornos a arco, utilizados na produção de ferro-cromo alto carbono tinham só uma fase, o eletrodo de carbono ficava suspenso no centro do forno e a corrente elétrica atravessava a carga até as paredes do cadinho. O metal fundido e a escória eram vazados através dos orifícios que estavam nas paredes do forno.

Atualmente os fornos a arco submerso, comumente utilizado, é de três fases tendo três eletrodos submersos 1 ou 2 metros dentro da camada do material a ser reduzido/fundido. Os eletrodos de carbono (Soderberg) estão arranjados na formação triangular passando pelo topo até o interior do forno e têm um diâmetro de 76-100 cm.

Os fornos são continuamente carregados com cromita (minério de cromo), material carbonoso (reductor) e fluxantes. Esses materiais são misturados, pesados e transportados até o topo do forno os quais caem por gravidade continuamente ou intermitentemente no mesmo. Nas altas temperaturas, na zona de reação, o carbono reage com o oxigênio do óxido, reduzindo este óxido a metal. As reações produzem principalmente monóxido de carbono (CO) que passa através da carga do forno. A separação metal e escória dá-se pela densidade dos produtos, o metal e a escória são removidos em intervalos de um a cinco horas através dos orifícios, vazando durante 10 a 15 minutos. Em alguns casos o vazamento é contínuo.

A fusão é pela conversão de energia elétrica em calor. Uma corrente aplicada aos eletrodos causa fluxo de corrente entre a carga e os eletrodos. Esta zona chega à temperatura acima de 2273K (2000°C). Um forno elétrico a arco submerso típico está esquematizado na figura 8.

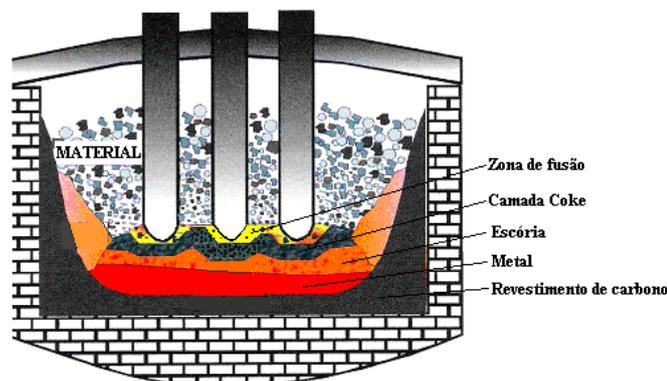


Figura 8. Esquema do forno elétrico a arco submerso ⁽³⁶⁾.

A carcaça do forno elétrico a arco submerso é de aço, sendo este, de forma cilíndrica. O interior desta carcaça está alinhado com duas ou mais camadas de blocos de carbono. Esta é resfriada com água para evitar sobreaquecimento do forno e dar maior tempo de vida ao refratário. Normalmente a água de resfriamento e o coletor de fumos estão sobre o topo do forno.

3.4.1. Variáveis de controle do forno ⁽³⁶⁾

A operação do forno a arco submerso é efetiva tomando cuidado pelo seguinte:

- Balanço do carbono;
- Regulação da altura do eletrodo;
- Composição da escória;
- Controle do refratário;
- Limpeza do gás.

O balanço do carbono é mantido pelos cálculos periódicos de requerimentos de carbono. O teor de silício no ferro-cromo responde ao balanço do carbono e a potência do forno.

Um conhecimento do trabalho do eletrodo é absolutamente essencial para um efetivo controle da altura do eletrodo. Os eletrodos são movidos através de uma distância fixa durante cada ciclo de acordo com o incremento da altura do banho fundido e a taxa do material fundido. O fluxo de calor é também dissipado para o cadinho e paredes refratárias. O consumo do eletrodo depende do tipo de carga.

A composição da escória é ajustada para uma temperatura “*líquidus*” de aproximadamente 1923K (1650°C). A ganga no minério e a cinza do coque são fluidificadas com sílica e cal até chegar a uma adequada fluidez e dessulfuração. Se a temperatura “*líquidus*” é incrementada acima de 1923K (1650°C), mais potência é requerida para uma boa fluidez da escória e o consumo da energia aumenta.

Os gases do forno são filtrados por limpadores Venturi, nos quais os particulados são coletados em água e decantados num reservatório.

A figura 9 mostra o processo convencional de produção de ferro-cromo alto carbono na indústria brasileira (FERBASA)

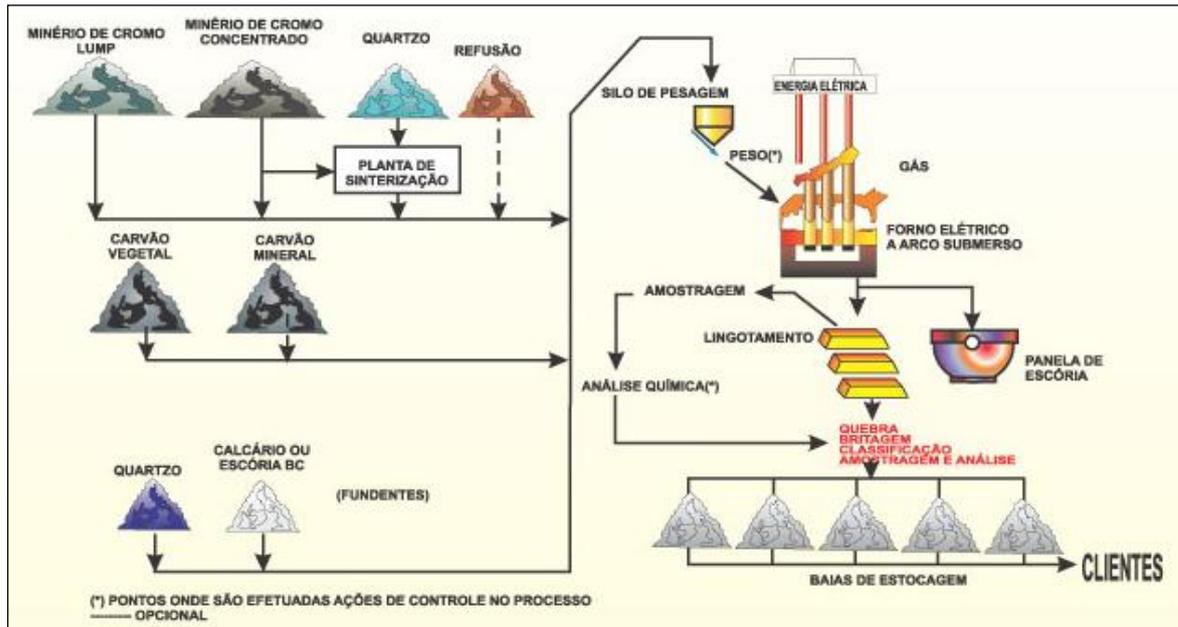


Figura 9. Processo de produção de ferro-cromo alto carbono na FERBASA⁽³⁵⁾

3.5. PROCESSOS INDUSTRIAIS QUE UTILIZAM PRÉ-REDUÇÃO DE PELOTAS OU BRIQUETES AUTO-REDUTORES DE CROMITA.

Na África do Sul, para a fabricação de FeCrAC se emprega o minério de cromo com 43-46%Cr₂O₃, 16-20% FeO, 6-7,5% Fe₂O₃, 2,5-3,5%SiO₂, 11-12%MgO e 14-15%Al₂O₃ mais um produto carbonoso como redutor que é coque ou carvão. O ferro-cromo alto carbono produzido tem 60-62%Cr, 28-30%Fe, 6-8%C, 0-2%Si. É produzido em forno elétrico a arco submerso de três fases.

A energia elétrica necessária por tonelada de liga produzida por esta rota é 3500-4000 kWh. O alto consumo de energia elétrica eleva o custo de produção.

As opções para reduzir o consumo de energia elétrica são:

- Pré-aquecimento da carga, redutor e fluxantes;
- Pré-redução da carga;
- Uso de energia produzida pela combustão de um combustível e oxigênio para substituir parte ou toda a energia elétrica requerida em fusão.

Para pré-redução e pré-aquecimento são utilizados fornos rotativos, leitos fluidizados e fornos de cuba dos quais o forno rotativo é o mais utilizado.

O processo da Consolidated Metallurgical Industries (CMI-Africa do Sul)⁽³⁸⁾ para produzir FeCrAC, utiliza finos de minério de cromo misturado com finos de coque. Estes materiais são pelletizados e parcialmente metalizados para logo ser

introduzidos num forno elétrico de arco submerso até obter a liga de cromo como produto. A pré-redução se realiza num forno rotativo com um grau de pré-redução de 55% para Cr e 80% para Fe.

O processo utilizado pela JFE Steel (ex-Kawasaki Steel Corporation) do Japão, mais conhecido como processo Kawasaki ⁽³⁹⁾ para produzir FeCrAC, utiliza um forno de leito fluidizado para pré-reduzir o minério de cromo com gás enriquecido de CO que sai do forno de fusão. O grau de redução global é de 70%.

O processo SRC ⁽⁴⁰⁾, desenvolvido pela Showa Denko K. K. (SDK) do Japão, para produzir FeCrAC, utiliza um forno rotativo, onde as pelotas são pré-reduzidas com finos de carvão e a carga pré-reduzida é introduzida num forno a arco submerso fechado. O grau de redução na pré-redução é de 70%.

O processo CODIR ⁽⁴¹⁾ foi desenvolvido para finos de minério de cromo. Este processo utiliza um forno rotativo de 4,8m de diâmetro por 80 m de comprimento, os finos de cromita e carvão estão a 1723K (1450°C), produzindo um material semi-sólido de alta metalização de ferro-cromo e escória, que logo é introduzido ao forno elétrico para uma separação de metal e escória.

O processo para produzir FeCrAC, pela Nippon Steel Corporation e ex-Japan Metals & Chemicals (NSC/JMC)⁽⁴²⁾, utiliza um forno rotativo para pré-reduzir as pelotas de minério de cromo contendo carvão, sendo na pré-redução, o grau de redução de 60% para Cr e de 90% para Fe e este produto logo é introduzido por gravidade ao forno elétrico.

A energia teórica requerida para produzir uma tonelada de liga com 55%Cr a 1500K (1227°C), no estado sólido é da ordem de 2600 kWh, no qual 880 kWh representa a energia necessária para aquecer a carga à temperatura de 1500K (1227°C), este fato pode ser observada na figura 10. Portanto só o pré-aquecimento da carga pode economizar da ordem de 880 kWh/t de liga.

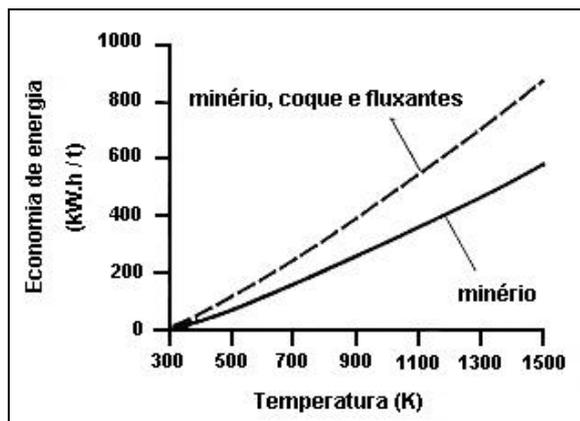


Figura 10. Economia de energia elétrica por tonelada de liga com o pré-aquecimento da carga (minério, coque e fluxantes) para diversas temperaturas ⁽⁴³⁾.

As figuras 11 e 12 mostram os efeitos da carga do forno com pré-reduzidos no consumo e economia de energia elétrica, observando-se que com 100% de redução do cromo, no pré-reduzido, atinge-se o menor consumo de energia elétrica (figura 11), economizando-se 2600 kWh/t liga (figura 12).

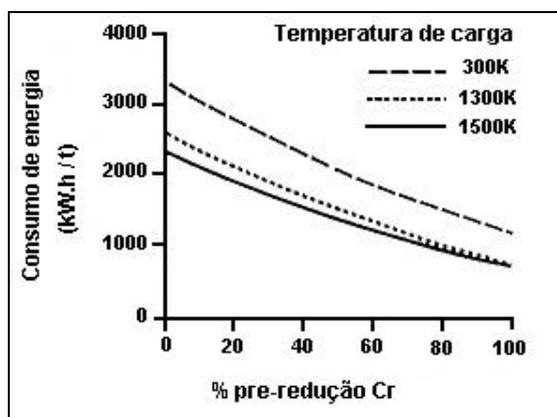


Figura 11. Influências da carga pré-reduzida (pré-reduzido) e do pré-aquecimento da carga (sem redução) no consumo de energia elétrica para produção de FeCrAC. ⁽⁴³⁾.

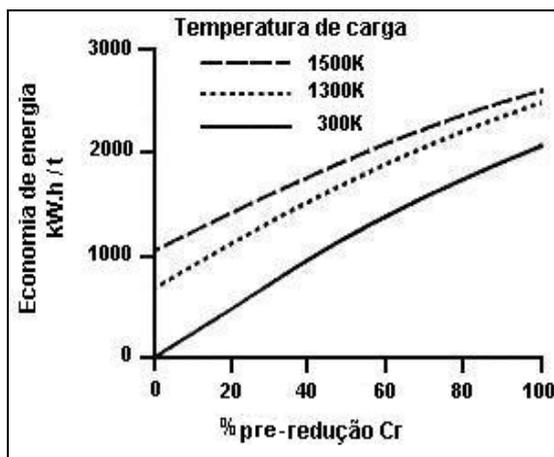


Figura 12. Economia de energia elétrica, por tonelada de liga, com carga pré-reduzida (pré-reduzido) e com pré-aquecimento da carga (sem redução) na produção de FeCrAC.⁽⁴³⁾

Vale dizer que estas estimativas são para pré-reduzidos com 100% de metalização. Na prática a pré-redução em forno rotativo está limitado a uma redução do cromo de aproximadamente 55%.

A pré-redução é um processo que economiza energia elétrica no forno a arco submerso e existe um grande numero de estudos relacionados com a redução carbotérmica de cromita no estado sólido ligado ao processo de pré-redução de pelotas ou briquetes auto-redutores ^(1-17, 38-46, 51-80). Os resultados desses estudos certamente contribuirão para melhoria dos processos de produção de FeCrAC.

3.6. PROCESSOS ALTERNATIVOS

As tecnologias alternativas, também chamadas de **emergentes**, baseiam-se nas suas singularidades cinéticas, termodinâmicas e de transporte de calor e massa para justificar as suas vantagens comparativas e respectivas comercializações.

Entre estas tecnologias emergentes destacam-se os processos de auto-redução, que se baseiam na utilização de aglomerados auto-redutores, onde o agente redutor, no caso o carbono, é adicionado diretamente à mistura a ser aglomerada, visando, a partir do contato íntimo entre as partículas e à alta pressão parcial dos reagentes, obterem tempos menores de reação, e conseqüentemente, tempos de residência dos aglomerados nos fornos muito curtos. Porém por serem tecnologias relativamente novas e proprietárias, as bibliografias específicas disponível para a produção de ferro-cromo é bastante limitada.

3.6.1. Processo TecnoRed para produção de ferro-cromo ^(44, 45)

O processo TecnoRed ^(44, 45) é, dentre os processos emergentes, o único brasileiro. O processo presta-se a produção de ferro-ligas através da redução-fusão, utilizando aglomerados auto-redutores, curados a frio produzidos a partir de finos de cromita e um agente carbonoso (reductor) como finos de carvão mineral, vegetal ou coque de petróleo. Estes materiais são misturados com agentes fluxantes e ligantes, e então aglomerados em discos de pelotização tradicional para a produção de pelotas, ou em briquetadoras para a produção de briquetes. Os aglomerados na forma de pelotas ou briquetes são curados em secadores especiais, conferindo-lhes as propriedades mecânicas necessárias para atender as solicitações de manuseio externo e de processo.

Os aglomerados são carregados num forno de geometria especial, o forno TecnoRed (figura 13) é caracterizado por duas inovações: a alimentação lateral de combustível e a queima secundária.

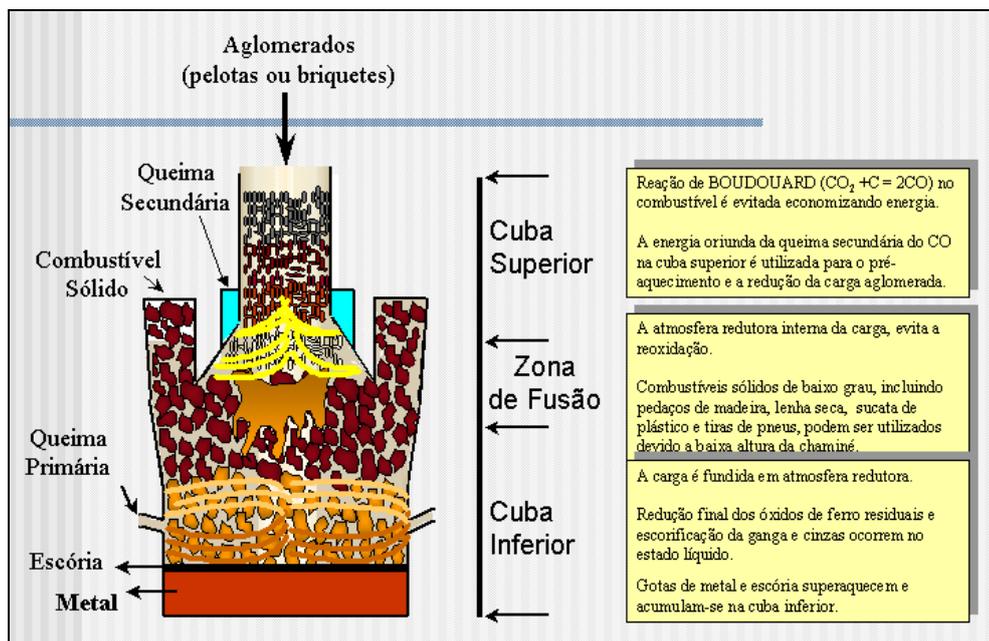


Figura 13. Esquema do forno TecnoRed ⁽⁴⁵⁾.

A alimentação lateral dos combustíveis previne a ocorrência da reação de gaseificação do carbono (reação de Boudouard) na cuba superior do forno, resultando em economia de combustível.

Uma série de dutos contendo o combustível sólido circunda a cuba central que contém a carga (pelotas auto-redutoras). Um sistema selado de carregamento do combustível impede que os gases passem por esses dutos, fazendo com que todo o gás passe apenas pela coluna central.

A queima secundária, através da energia gerada pela combustão do monóxido de carbono (CO) vindo das regiões inferiores do forno, é responsável para suprir energia necessária nas reações endotérmicas de redução e manter o perfil térmico, na região conhecida como cuba superior do forno.

Após reduzidos, os aglomerados são fundidos na zona de fusão, em atmosfera redutora, onde ocorre a escorificação da ganga e das cinzas. As gotas de metal e escória acumulam-se na cuba inferior do forno ou cadinho.

O desenvolvimento experimental contou com a realização de 11 campanhas experimentais, utilizando-se as matérias primas e materiais apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Composições das matérias primas ⁽⁴⁴⁾.

%	Cromita	Fluxante	Redutor	Cimento	Cal hidratada	Coque de alto forno
Cr ₂ O ₃	46,69					
FeO	21,87		4,07	3,0		3,49
C			85,33			87,91
Voláteis			2,57			1,93
SiO ₂	2,64	98,0	4,86	18,0	0,1	4,17
CaO	0,29		0,48	58,0	71,84	0,41
Al ₂ O ₃	9,35		1,74	3,0	0,62	1,49
MgO	8,29		0,12	6,5		0,1
MnO	0,52					
S			0,5	1,4	0,04	0,8
Outros	7,25	2,0	0,33	11,5	27,44	

As corridas experimentais realizadas procuraram alcançar a máxima redução possível no estado sólido, aceitando, entretanto, certa parcela de redução abaixo da cuba superior, já em estado líquido. Sob determinadas condições de sopro, foi possível produzir e vaziar ferro-cromo dentro da seguinte faixa de composição, a um ritmo de cerca de 7 t/dia, como mostra a tabela 6.

Tabela 6. Composição do ferro-cromo produzido pela TecnoRed ⁽⁴⁴⁾.

Elemento	Cr	Si	C	CrO (escória)
% massa	50,6-53,5	1,9-3,0	7,4-7,8	3-9

A análise teórica da operação do processo, realizada a partir do modelamento cinético, mostrou a importância de se obter o maior nível possível de redução no estado sólido na cuba superior, evitando que a redução final venha a ocorrer no estado líquido na parte baixa do forno, provocando o resfriamento daquela região. O nível de redução no estado sólido é função principalmente das propriedades das matérias primas empregadas e do tempo de residência das pelotas na cuba superior do forno. Maiores níveis de redução no estado sólido provocarão maior consumo de energia na cuba superior do forno, exigindo uso mais intenso da combustão secundária. Como consequência, ocorrerá diminuição do consumo de combustível em comparação à situação de maior nível de redução no estado líquido.

O processo TecnoRed foi concebido, primeiro para pelotas auto-redutoras de hematita, para produção de ferro-gusa e está sendo consolidado a nível industrial pela Gerdau-Pindamonhangaba (ex- Aços Villares).

Para a fabricação de FeCrAC, cujas experiências foram realizadas em 1994, é um processo inovador, que ainda falta consolidar e melhorar a eficiência e recuperação de cromo.

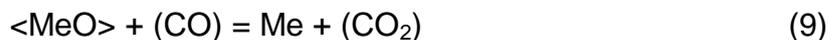
3.7. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REDUÇÃO DA CROMITA

3.7.1. Redução carbotérmica da cromita

A redução da cromita é pela redução no estado sólido dos óxidos metálicos pelo carbono. No trabalho de Rankin ⁽⁴⁶⁾ é discutido os 4 possíveis mecanismos pelo qual um óxido metálico no estado sólido pode ser reduzido pelo carbono, onde Me é o metal.

Esquema 1: O óxido é reduzido pelo CO que é formado pela gaseificação do carbono pelo CO₂ (reação de Boudouard).

(Redução Indireta)

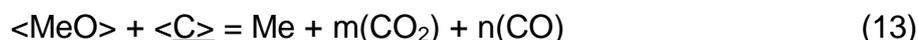


Esquema 2: O óxido dissocia em metal e oxigênio com subsequente oxidação do carbono.

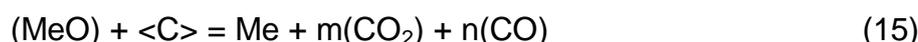


Esquema 3: O contato direto entre o óxido e o carbono, promovendo a formação de uma camada metálica ou de um sub-óxido e a redução prossegue através da difusão do carbono nesta camada para o interior, onde ocorre a seguinte reação.

(Redução Direta)



Esquema 4: O óxido metálico vaporiza-se e reage com o carbono sólido da seguinte forma:



No entanto, os mecanismos que podem ser assumidos para a redução dos óxidos metálicos presentes no minério de cromo, seriam o de redução direta (esquema 3) ou de redução indireta (esquema 1).

Primeiramente, a análise consistirá na verificação das energias livres de formação dos principais elementos envolvidos, as quais são expostas na tabela 7.

Tabela 7. Energias livres de formação, no estado padrão, dos principais elementos envolvidos onde ⁽⁴⁷⁾

$\Delta G^\circ = A + BT$ (cal) $\langle \rangle$ sólido, $\{ \}$ líquido, $()$ gasoso.

Nº	Reação Química	A	B
1	$\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = 2\langle \text{Cr} \rangle + 3/2(\text{O}_2)$	265330	-59,11
2	$\langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle = 7\langle \text{Cr} \rangle + 3\langle \text{C} \rangle$	36700	8,90
3	$\langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle = 23\langle \text{Cr} \rangle + 6\langle \text{C} \rangle$	74000	18,5
4	$\langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle = 3\langle \text{Cr} \rangle + 2\langle \text{C} \rangle$	18900	4,22
5	$\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle = 3\langle \text{Fe} \rangle + 2(\text{O}_2)$	263430	-73,46
6	$\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle = 2\langle \text{Fe} \rangle + 3/2(\text{O}_2)$	194580	-59,91
7	$\langle \text{Fe} \rangle = \{ \text{Fe} \}$	3000	-1,82
8	$\langle \text{FeO} \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + 1/2(\text{O}_2)$	63030	-15,38
9	$\langle \text{Fe}_3\text{C} \rangle = 3\langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{C} \rangle$	-2685	2,63
10	$\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 1/2(\text{O}_2)$	75700	-17,35
11	$(\text{CO}_2) = \langle \text{C} \rangle + (\text{O}_2)$	94490	0,13
12	$(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + 1/2(\text{O}_2)$	27340	20,5

A análise termodinâmica considerou que durante a redução da cromita apenas o mecanismo descrito no esquema 1 foi o responsável pela redução no estado sólido da cromita, descartando inicialmente o mecanismo de redução pelo carbono descrito no esquema 3, visto que isso só deve ocorrer logo de início, quando existe o contato físico entre o carbono e a partícula de cromita.

Conforme o esquema 1 de redução no estado sólido, que diz que a redução do óxido é promovida pelo CO formado através da reação de Boudouard, pode-se escrever as principais reações químicas com seus respectivos ΔG° de formação para a redução da cromita $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ resultando em diversos produtos possíveis e identificados em diversos trabalhos através de análises químicas dos produtos obtidos.

Na tabela 8 estão mostradas as principais reações químicas possivelmente envolvidas na redução da cromita com base nos dados da tabela 7.

Tabela 8. Possíveis reações químicas durante a pré-redução carbotérmica da cromita. $\Delta G^\circ_T = A + BT$ (cal)

Nº	Combinação	Reação Química	A	B
13	10-11	$2(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + (\text{CO}_2)$ (Boudouard)	-39810	40,87
14	7-10-11	$\langle \text{FeO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{CO}_2)$	-4120	4,99
15	9-12	$\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	8550	3,02
16	14-12	$\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \{ \text{Fe} \} + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	11850	1,2
17	1-13-12	$\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr} \rangle + 4(\text{CO}_2)$	72430	5,02
18	2-14-12	$7\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 40(\text{CO}) = 7\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle + 34(\text{CO}_2)$	194750	262,56
19	3-14-12	$23\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 116(\text{CO}) = 23\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle + 104(\text{CO}_2)$	1040170,4	568,8
20	4-14-12	$3\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 20(\text{CO}) = 3\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle + 16(\text{CO}_2)$	20250	170,1
21	8-13-12	$3\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 5(\text{CO}) = \langle \text{Fe}_3\text{C} \rangle + 3\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}_2)$	-11475	47,28
22	1-11-12	$\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 3(\text{CO}) = 2\langle \text{Cr} \rangle + 3(\text{CO}_2)$	63880	2,00

A partir destas reações e dos ΔG° conseguem-se escrever as constantes de equilíbrio para cada reação envolvida na redução da cromita.

Da tabela 8, para a reação (13) de Boudouard tem-se a seguinte constante de equilíbrio:

$$K_{13} = aC(p\text{CO}_2 / p^2\text{CO}) \quad (16)$$

Onde: $\ln(K_{13}) = -\Delta G^\circ_{13}/1,987T$

K_{13} : constante de equilíbrio da reação 13 da tabela 8 (Boudouard)

aC: atividade do carbono no estado sólido

pCO: pressão parcial do gás CO

pCO₂: pressão parcial do gás CO₂

ΔG°₁₃: energia livre padrão da reação 13 da tabela 8, em cal

Assumindo que a aC é unitária, pois o carbono é sólido, na faixa de temperatura utilizada, tem-se que:

$$K_{13} = p\text{CO}_2 / p^2 \text{CO} \quad (17)$$

Para a reação de numero 15 da tabela 8, de redução de óxido de ferro da cromita, a constante de equilíbrio é a seguinte:

$$K_{15} = a\text{Fe}(a\text{Cr}_2\text{O}_3)(p\text{CO}_2) / a\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3 \quad (18)$$

Onde:

$$\ln (K_{15}) = -\Delta G^\circ_{15} / 1,987T$$

K₁₅: constante de equilíbrio da reação 15 da tabela 8.

ΔG°: energia livre padrão da reação 15 da tabela 8, em cal.

aFe: atividade do ferro metálico

aCr₂O₃: atividade do oxido de cromo

aFeO.Cr₂O₃: atividade do espinélio da cromita

pCO: pressão parcial do gás CO

pCO₂: pressão parcial do gás CO₂

Para o caso de um espinélio puro de FeO.Cr₂O₃ tem-se que sua atividade pode ser considerada unitária, o que não é verdade segundo Hino ^(48, 49). Ele afirma que o minério de cromita é composto de óxido de ferro (Fe₃O₄) livre, mais FeO.Cr₂O₃, MgO.Cr₂O₃, MgO.Al₂O₃ e (Cr,Al)₂O₃, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido. Levando-se em conta que o Fe₃O₄ é facilmente reduzido em relação aos outros componentes da cromita, pode-se considerar que a cromita no processo de redução é basicamente composta de uma estrutura complexa no estado sólido do tipo FeO.Cr₂O₃, MgO.Cr₂O₃, MgO.Al₂O₃ coexistente com (Cr,Al)₂O₃. As principais cromitas do mundo tem suas composições presentes no plano do pseudoternário do diagrama tetragonal do sistema FeO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃ como mostra a figura 14.

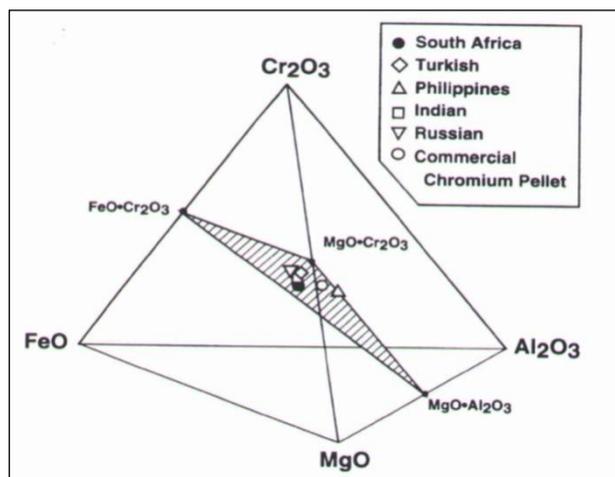


Figura 14. Componentes típicas dos minérios de cromo (cromita) existentes no mundo, em %molar ^(48, 49).

Com relação às atividades dos produtos das reações, não podem ser consideradas unitárias em toda a faixa de temperatura da redução. Para uma análise, será feito o cálculo termodinâmico considerando as atividades dos compostos envolvidos na redução da cromita como sendo unitárias, através da construção de um gráfico que relaciona $\log(p\text{CO}_2/p\text{CO})$ versus $1/T$, do qual será possível extrair as relações $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ necessárias para ocorrer cada reação de redução da cromita, e nesta mesma temperatura, dando um determinado produto. Assim sendo, será possível saber para cada reação a temperatura onde ela se torna possível de ocorrer termodinamicamente.

Para a construção deste gráfico, torna-se necessária a realização do mesmo procedimento feito acima para as reações 13 e 15, da tabela 8, para todas as reações.

3.7.1.1. Análise considerando atividades dos elementos envolvidos unitárias

Esta análise será feita considerando que as atividades dos elementos envolvidos são unitárias.

Para a reação numero 13, da tabela 8, reação de Boudouard, tem-se que a constante de equilíbrio é da seguinte forma:

$$K_{13} = p\text{CO}_2/p^2\text{CO} \quad (19)$$

Fazendo-se os cálculos utilizando o ΔG° da reação numero 13 da tabela 8, na faixa de temperatura de 973K (700°C) até 1973K (1700°C), tem-se que a relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ varia nesta faixa conforme a figura 15.

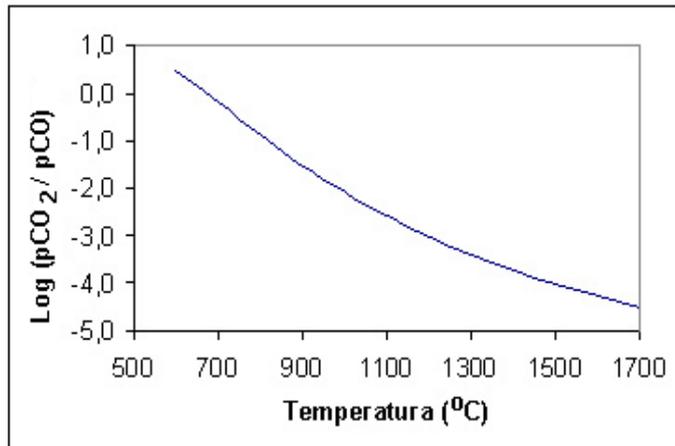


Figura 15. Variações da relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ fornecidas pela reação numero 13 da tabela 8 (reação de Boudouard) em função da temperatura. (Os cálculos estão no anexo C)

Verifica-se que a pressão parcial de CO em equilíbrio na temperatura de 1100K (827°C) já é uma ordem de grandeza maior que a pressão parcial de (CO_2). E essa diferença aumenta exponencialmente, chegando a ponto de a pressão parcial de CO a 1373K (1100°C) ser 200 vezes maior que a pressão de CO_2 e a 1673K (1400°C) cerca de 5000 vezes maior, demonstrando a necessidade da construção do gráfico em escala logarítmica.

Para as reações de redução da cromita descritas na tabela 8, as relações $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ necessárias estão descritas na figura 16.

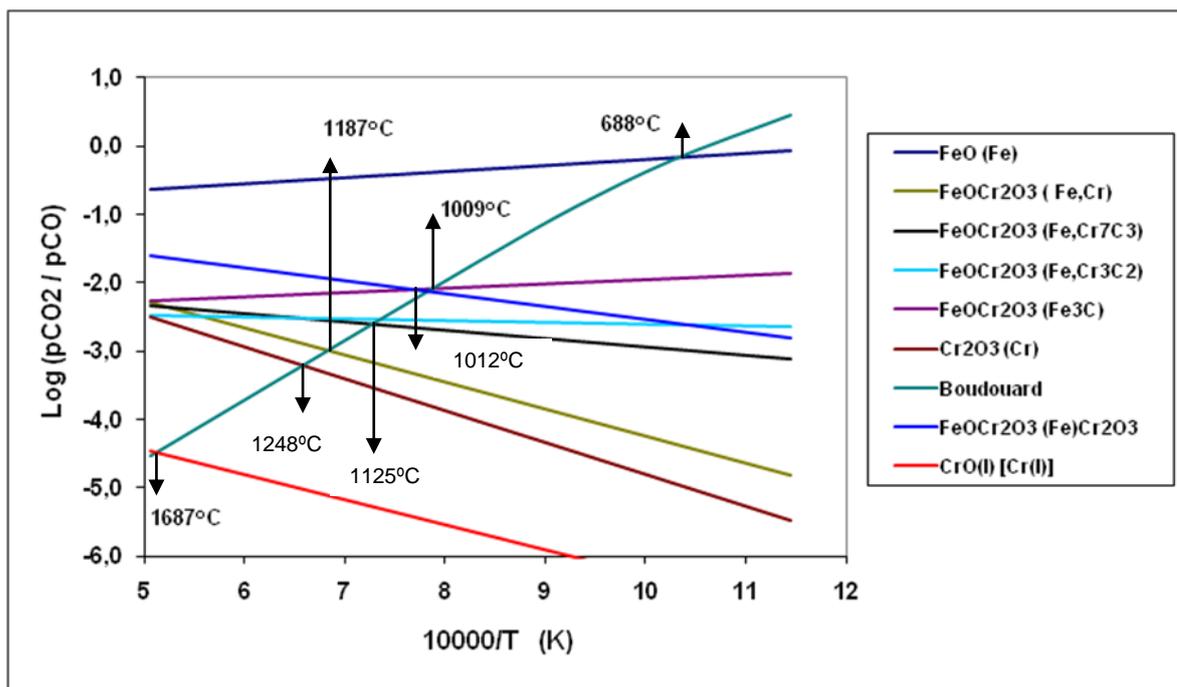


Figura 16. Relação p_{CO_2}/p_{CO} em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO selecionadas que constam da tabela 8, considerando $p_{CO_2} + p_{CO} = 1$ e atividade do $FeO.Cr_2O_3$ no minério (cromita) igual a 1. (Os cálculos estão no anexo B)

Na figura 16 verifica-se que o óxido FeO, se presente livre no minério, isto é com atividade unitária, é o que tem a redução mais favorável, termodinamicamente, ocorrendo a partir de 961K (688°C). Esta temperatura foi extraída graficamente, sendo a temperatura onde ocorre o cruzamento das curvas de redução do FeO com a curva de Boudouard, pois verifica-se que somente após o cruzamento a reação de Boudouard fornece a relação p_{CO_2}/p_{CO} necessária para a redução do FeO para Fe. O mesmo foi feito para o óxido de cromo puro $\langle Cr_2O_3 \rangle$ e verificou-se que este somente poderia ser reduzido a $\langle Cr \rangle$ se a temperatura for acima de 1521K (1248°C). Da mesma forma, foram extraídas dessa figura as temperaturas onde a cromita no estado puro poderia ser termodinamicamente reduzida a diversos produtos.

Verificou-se que somente a partir de 1282K (1009°C) o óxido de ferro presente na estrutura da cromita, e esta com atividade unitária, seria reduzida pelo CO através da reação 15, da tabela 8, dando $\langle Fe \rangle$, uma diferença de aproximadamente 321°C, o que indica que o óxido de ferro na estrutura da cromita está com sua

atividade rebaixada. Também a partir da figura 16 pode se verificar que a redução do óxido de ferro da cromita pode ser realizada acima da temperatura de 1285K (1012°C) se houver a formação de um carboneto de ferro do tipo $\langle\text{Fe}_3\text{C}\rangle$ (reação 21) da tabela 8 em vez de $\langle\text{Fe}\rangle$ com atividade unitária.

Com relação ao óxido de cromo presente na estrutura da cromita, verifica-se que a temperatura de redução da cromita dando um carboneto do tipo $\langle\text{Cr}_7\text{C}_3\rangle$ ocorre em torno de 1398K (1125°C) (reação 18 da tabela 8), enquanto que a redução do Cr_2O_3 puro dando $\langle\text{Cr}\rangle$ (reação 22 da tabela 8) só ocorre a partir de 1521K (1248°C).

3.7.1.2. Análise considerando atividade da cromita não unitária.

Como foi dito anteriormente o minério de cromo (cromita) é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe_3O_4) livre, mais $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido ^(48, 49).

No entanto, a atividade do espinélio de cromita não pode ser considerada unitária e segundo Hino ^(48, 49), o qual avaliou atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ em uma estrutura complexa no estado sólido do tipo $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ coexistente com $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ e observou um desvio negativo da idealidade, como mostra a figura 17, na temperatura de 1573K (1300°C).

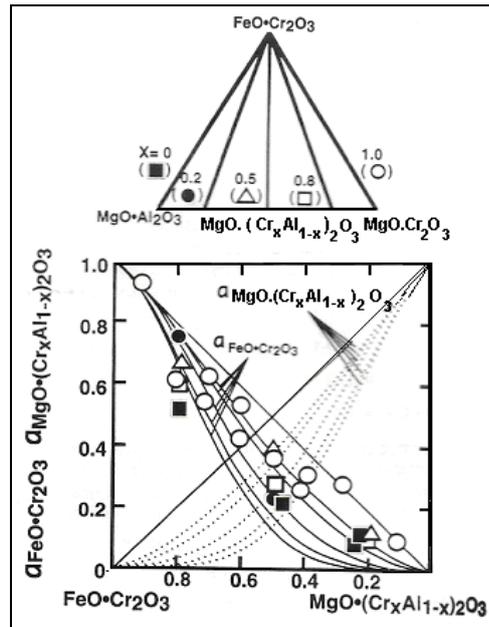


Figura 17. Atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ na estrutura complexa da célula unitária da cromita de $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ em uma solução sólida saturada de $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ a 1573K (1300°C) ⁽⁴⁹⁾.

No trabalho de Hino ^(48, 49) também foi determinado os coeficientes de atividades dos componentes $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e chegou-se as seguintes expressões:

$$\text{R.T. } \ln(\gamma_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3}) = -12800N^2\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - 92000N^2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - 74000(N\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3)(N\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (20)$$

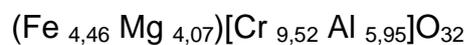
$$\text{R.T. } \ln(\gamma_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3}) = -12800N^2\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - 30000N^2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 49200(N\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3)(N\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (21)$$

$$\text{R.T. } \ln(\gamma_{\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3}) = -92000N^2\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - 30000N^2\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - 109200(N\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3)(N\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad (22)$$

onde Ni é a fração molar do composto, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases ideais, em J/mol.K.

A partir destas expressões e da estequiometria da célula unitária da cromita é possível descobrir o coeficiente de atividade ($\gamma_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3}$) em diversas temperaturas e, portanto, estimar a atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ na cromita em questão.

Para a cromita em questão tem-se que a célula unitária ⁽¹⁷⁾ é da seguinte forma



Através da manipulação da célula unitária tem-se a seguinte expressão:



Desta estequiometria tira-se a fração molar de cada componente e obtém os seguintes valores: $N_{\text{FeO}Cr_2O_3} = 0,52$, $N_{\text{MgO}Cr_2O_3} = 0,10$ e $N_{\text{MgOAl}_2O_3} = 0,38$.

Através dos valores obtidos das frações molares de cada componente e da expressão 20, pode-se verificar como varia o coeficiente de atividade da cromita $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ em função da temperatura (figura 18).

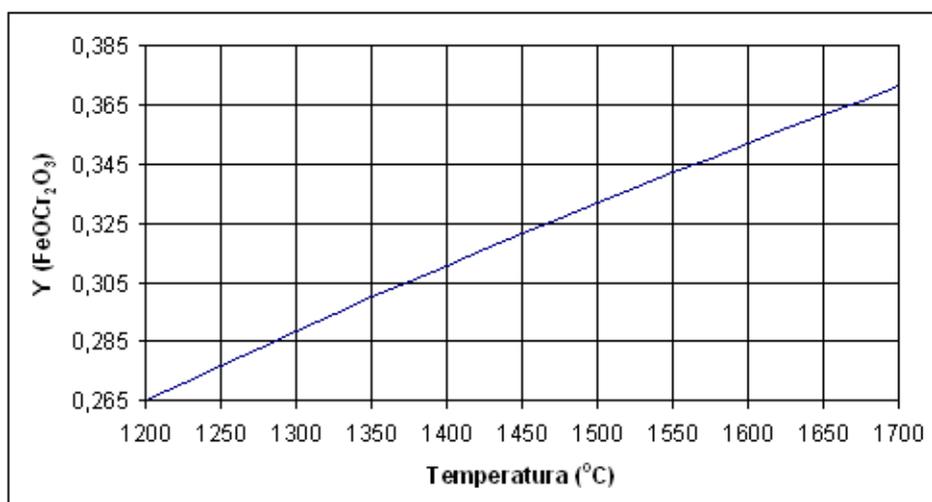


Figura 18. Variação do coeficiente de atividade do $\text{FeO}Cr_2O_3$ no minério de cromita do Vale do Jacurici com a temperatura. (Os cálculos estão no anexo C)

A figura 18, mostra que o coeficiente de atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ na faixa de temperatura de interesse, para a redução da cromita não varia muito, de 0,265 a 1473K (1200°C) até 0,371 para temperatura de 1973K (1700°C).

A atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ pode ser determinada através da seguinte expressão:

$$a_{\text{FeO}Cr_2O_3} = \gamma_{\text{FeO}Cr_2O_3} \cdot N_{\text{FeO}Cr_2O_3} \quad (23)$$

Portanto, dá para se verificar a variação da atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ com a temperatura na faixa de interesse da redução, como pode ser visto na figura 19.

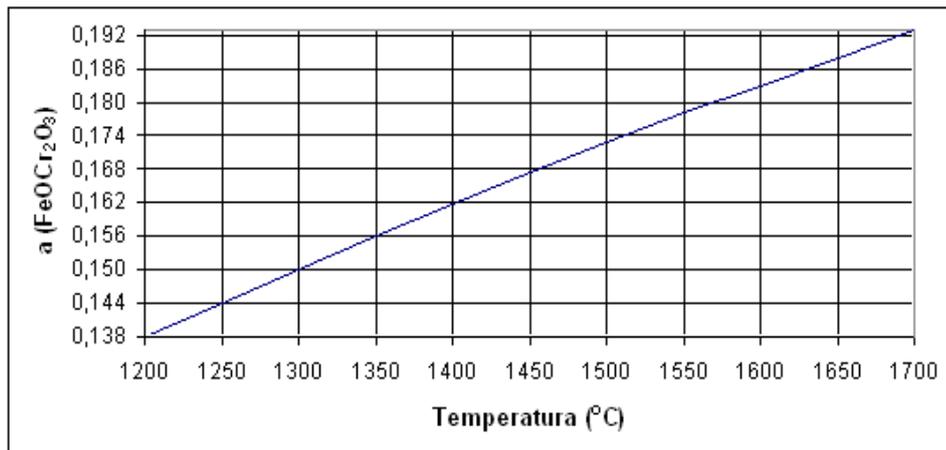


Figura 19. Variação da atividade do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita com a temperatura. (Os cálculos estão no anexo C).

A partir da figura 19 verifica-se que a atividade do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ varia muito pouco com a variação da temperatura, sendo que a 1473K (1200°C) está por volta de 0,138 e a 1973K (1700°C) é de 0,193.

A partir deste dado é possível construir o mesmo gráfico da figura 16, só que agora considerando que a atividade da cromita está rebaixada.

Então para a reação de redução da cromita numero 15, da tabela 8, a constante de equilíbrio é a seguinte:

$$K_{15} = a_{\text{Fe}}(a_{\text{Cr}_2\text{O}_3})(p_{\text{CO}_2})/a_{\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3}p_{\text{CO}} \quad (24)$$

Onde:

$$\ln(K_{15}) = -\Delta G^{\circ}_{15} / 1,987T$$

K_{15} : constante de equilíbrio da reação 15, da tabela 8.

ΔG° : energia livre padrão da reação 15, da tabela 8 (cal)

a_{Fe} : atividade do ferro metálico

$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: atividade do oxido de cromo

$a_{\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3}$: atividade do espinélio da cromita

p_{CO} : pressão parcial do gás CO

p_{CO_2} : pressão parcial do gás CO_2

Supondo que a atividade do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ é igual a 0,165, uma media na faixa de temperatura de interesse e ainda considerando que as atividades dos produtos Fe e Cr_2O_3 , são unitárias, tem-se que a constante de equilíbrio será da seguinte forma:

$$K_{15} = p\text{CO}_2 / 0,165p\text{CO} \quad (25)$$

Após realizar o mesmo procedimento para todas as reações de redução da cromita, obteve-se o seguinte gráfico descrito na figura 20.

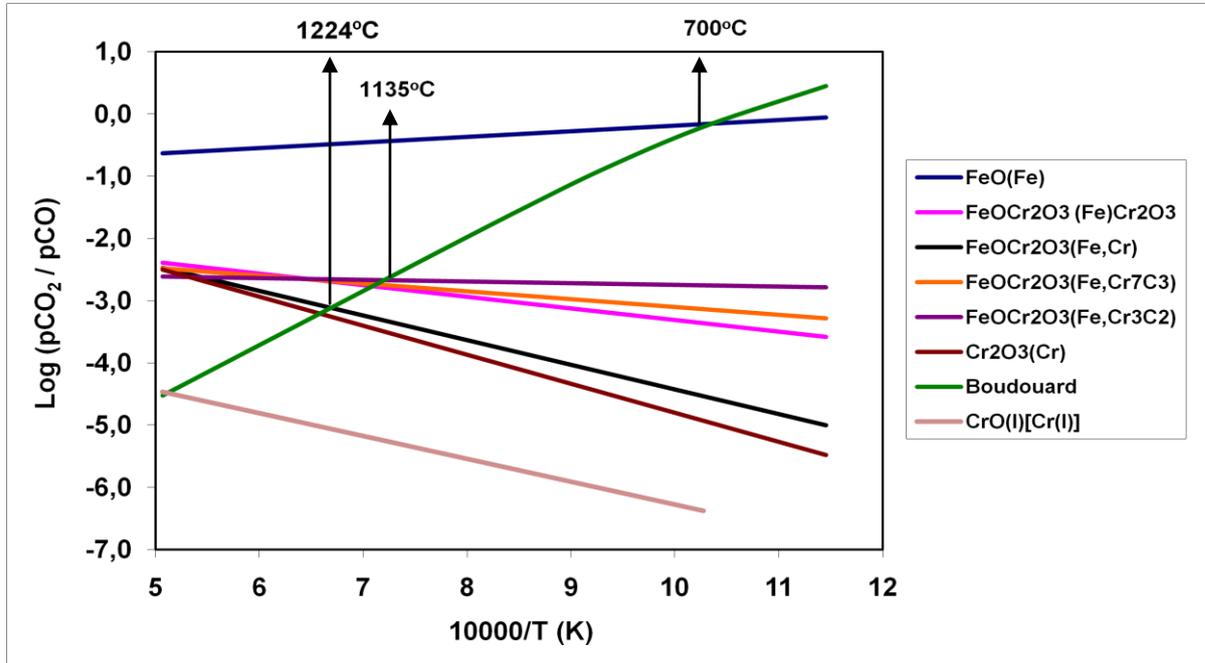


Figura 20. Relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ em função da temperatura da reação de Boudouard e de algumas reações de redução pelo CO, selecionadas que constam da tabela 8 considerando $p\text{CO}_2 + p\text{CO} = 1$ e atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério igual a 0,165. (Os cálculos estão no anexo C)

A partir da figura 20, verifica-se que ocorre um aumento da temperatura mínima de redução da cromita, quando se considera a atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ igual a 0,165. A temperatura mínima de redução do óxido de ferro (FeO) presente na estrutura da cromita é de 1408K (1135°C) dando $\langle \text{Fe} \rangle$, diferente do valor de 1282K (1009°C) obtido quando considerado atividade unitária. O mesmo ocorre quando o produto é um carboneto de ferro do tipo Fe_3C , a temperatura mínima sobe de 1285K (1012°C) para 1423K (1150°C).

Com relação a redução do óxido de cromo presente na estrutura da cromita tem-se que a redução só se inicia a uma temperatura de 1423K (1150°C) dando um carboneto de cromo do tipo Cr_7C_3 e a uma temperatura de 1497K (1224°C) dando Cr metálico com atividade unitária. Estas temperaturas são superiores às temperaturas

de 1398K (1125°C) e 1460K (1187°C), obtidas quando a atividade do FeO.Cr₂O₃ foi considerada unitária.

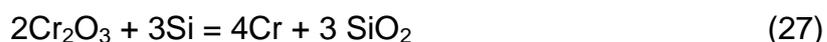
Portanto, quando $a_{\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3} = 0,165$ no minério em questão, como é o caso da cromita brasileira, tem-se as seguintes alterações, que estão mostradas na tabela 9.

Tabela 9. Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita com atividade unitária e com atividade 0,165 (espinélio na cromita brasileira).

Reação	Produto $a_i = 1$	T(°C) mínima $a_{\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3} = 1$	T(°C) mínima $a_{\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3} = 0,165$
14	Fe	688	700
15	Fe;Cr ₂ O ₃	1009	1135
21	Fe ₃ C;Cr ₂ O ₃	1012	1150
18	Fe;Cr ₇ C ₃	1125	1150
17	Fe;Cr	1187	1224

3.7.2. Redução silicotérmica da cromita

Segundo Rosenqvist⁽³⁴⁾, um óxido metálico pode ser reduzido por outro metal, se este tiver uma maior afinidade pelo oxigênio. As figuras 21 e 22 mostram o equilíbrio SiO₂-Si e as outras reações, considerando FeO.Cr₂O₃ com atividade unitária e 0,165, respectivamente. A reação SiO₂-Si acontece com um teor de pCO₂/pCO menor que o equilíbrio FeO-Fe e Cr₂O₃-Cr, significando que o silício pode reduzir o FeO e o Cr₂O₃ por meio das seguintes reações:



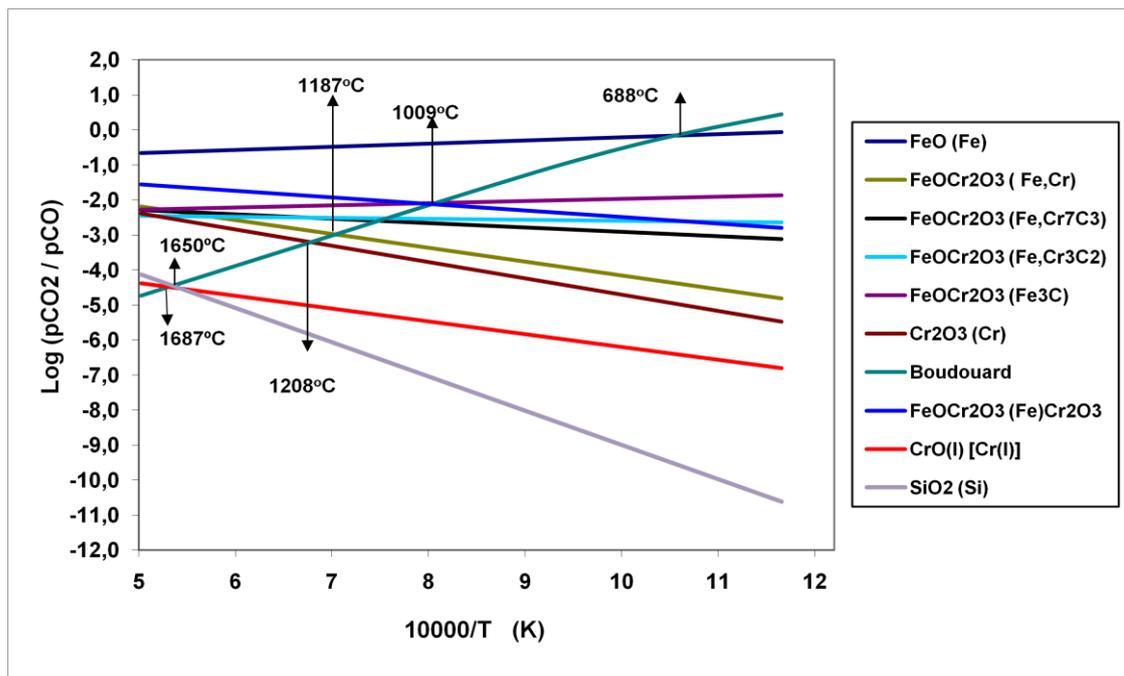


Figura 21. Relação de gases de equilíbrio $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ em função da temperatura da reação de Boudouard e atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério igual a 1, mostrando o equilíbrio $\text{SiO}_2\text{-Si}$ (Os cálculos estão no anexo C)

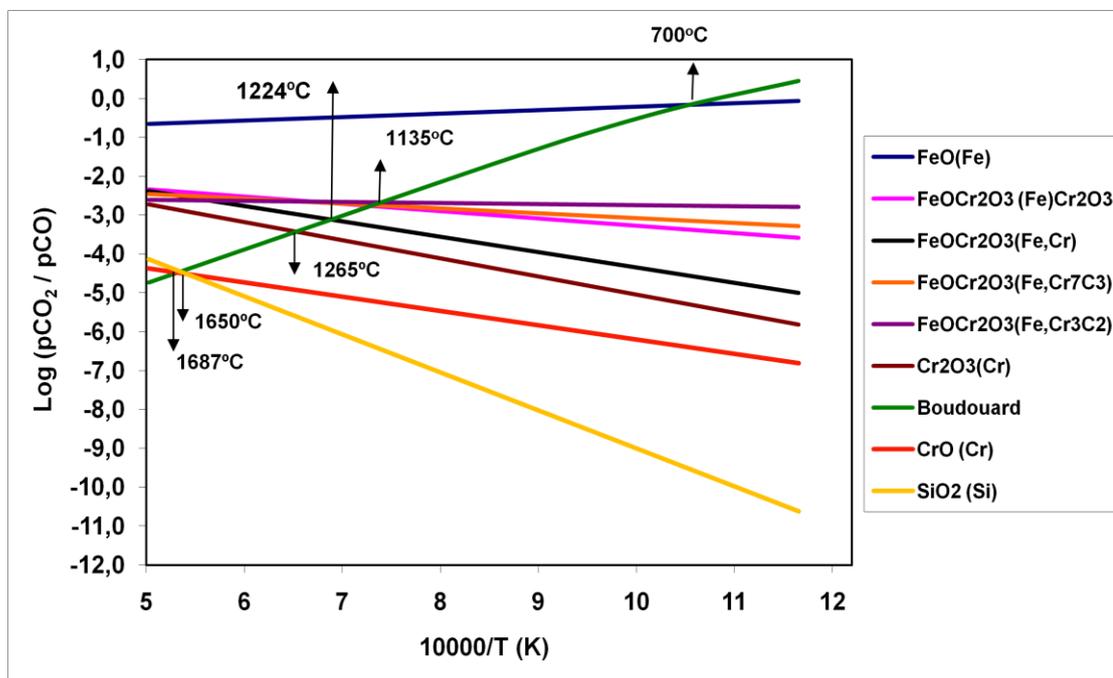
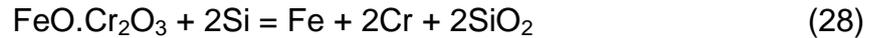


Figura 22. Relação de gases de equilíbrio $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ em função da temperatura da reação de Boudouard e atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério igual a 0,165, mostrando o equilíbrio $\text{SiO}_2\text{-Si}$ (Os cálculos estão no anexo C)

Para o caso do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$, pode-se considerar a seguinte reação:



Primeiramente, a análise consistirá na verificação das energias livres de formação dos principais elementos envolvidos, as quais são expostas na tabela 10.

Tabela 10. Energias livres padrões de formação dos principais elementos envolvidos onde ⁽⁴⁷⁾

$\Delta G^\circ = A + BT$ (cal) < > sólido, { } líquido, () gasoso.

Nº	Reação Química	A	B
1	$\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = 2\langle \text{Cr} \rangle + 3/2(\text{O}_2)$	265330	-59,11
2	$\langle \text{FeO} \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + 1/2(\text{O}_2)$	63030	-15,38
3	$\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle = \langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr} \rangle + 2(\text{O}_2)$	328360	-74,49
4	$\{\text{Si}\} + (\text{O}_2) = \{\text{SiO}_2\}$	-223800	46,08

Na tabela 11 estão mostradas as principais reações químicas possivelmente envolvidas na redução da cromita com base nos dados da tabela 10.

Tabela 11. Possíveis reações químicas durante a redução silicotérmica da cromita $\Delta G^\circ_T = A + BT$ (cal)

Nº	Combinação	Reação Química	A	B
5	2-4	$6\langle \text{FeO} \rangle + 3\{\text{Si}\} = 6\langle \text{Fe} \rangle + 3\{\text{SiO}_2\}$	-293220	45,96
6	1-4	$2\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 3\{\text{Si}\} = 4\langle \text{Cr} \rangle + 3\{\text{SiO}_2\}$	-140740	20,02
7	5-6	$3/2\langle \text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 3\{\text{Si}\} = 3/2\langle \text{Fe} \rangle + 3\langle \text{Cr} \rangle + 3\{\text{SiO}_2\}$	-178860	26,505

As reações metalotérmicas se efetuam entre reativos sólidos ou fundidos para produzir produtos fundidos. A entropia da reação ΔS° é pequena e a energia de reação de Gibbs, ΔG° , é negativa o que significa que a entalpia de reação, ΔH° , também é negativa, portanto a reação é exotérmica. Deste modo, a reação é favorável a baixas temperaturas e se efetua ligeiramente acima da temperatura de fusão dos produtos. A figura 23 mostra que as reações da tabela 11 são exotérmicas.

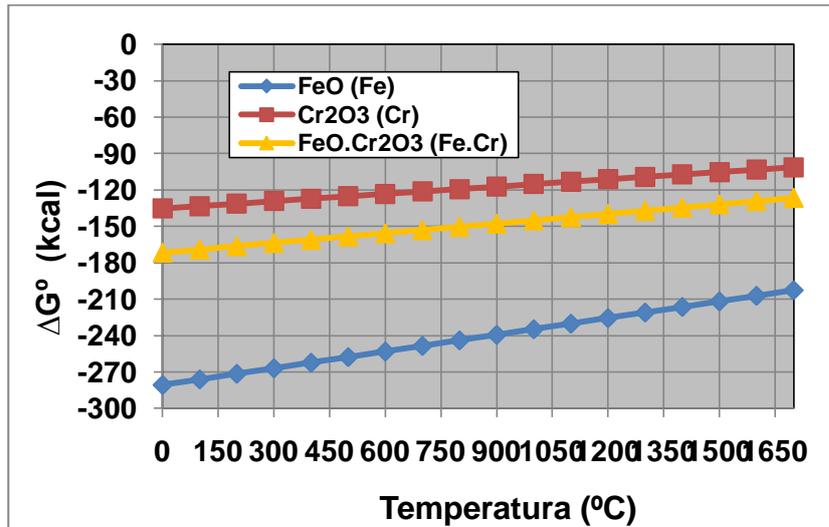


Figura 23. Energia livre padrão das reações de redução pelo Si, que constam na tabela 11.

3.7.3. Equilíbrio metal-escória na produção de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC)

O equilíbrio entre metal e escória a uma determinada temperatura é controlada pelas composições das fases: metálica, escória e gasosa. Akyüzlü, M e Eric, R. H. ⁽⁵⁰⁾ pesquisaram que na fase metálica as concentrações de carbono e silício são inversamente proporcionais, como mostra a figura 24.

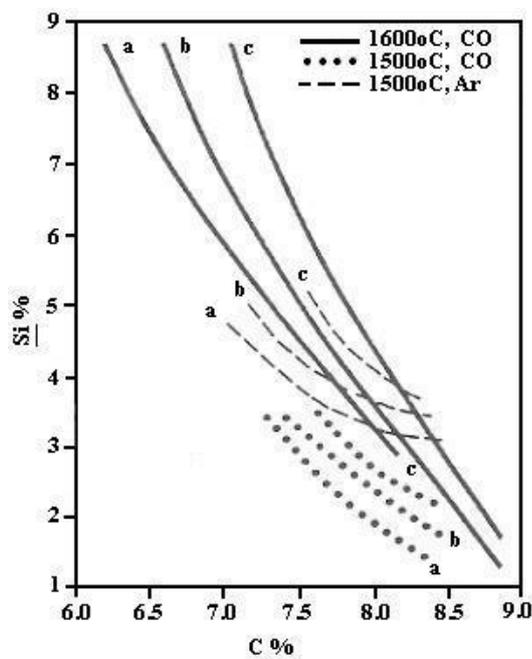


Figura 24. Efeito do silício no carbono, aproximadamente para a relação Cr/Fe de: a) 1,1; b) 1,3 e c) 1,7. ⁽⁵⁰⁾

Nesta figura, observa-se que a solubilidade do carbono é incrementada na fase metálica, pelo aumento da relação Cr/Fe e com teores de carbono constante, a solubilidade do silício na fase metálica é incrementada pelo aumento da relação Cr/Fe. Além disso, a 1773K (1500°C) sob uma atmosfera de CO, o produto de solubilidade (%C.%Si) aumenta, se comparado com uma atmosfera de argônio. A temperatura também aumenta as solubilidades de ambos, carbono e silício, na fase metálica.

O teor de silício na fase metálica é diretamente proporcional ao teor de sílica da escória e este fato é mostrada na figura 25.

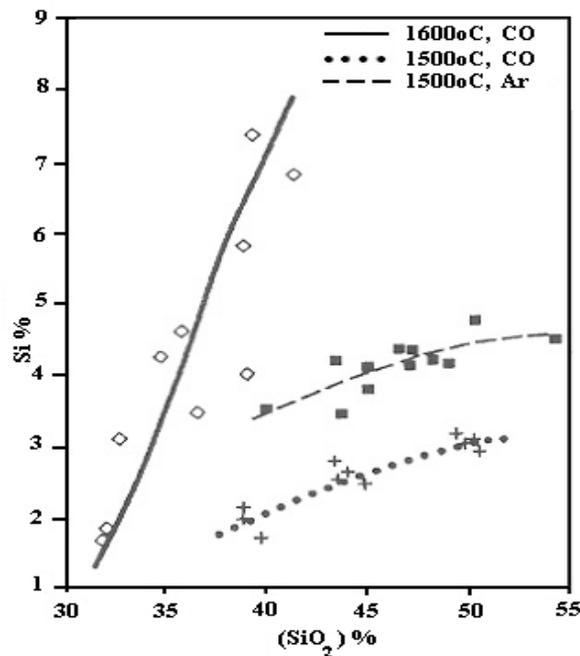


Figura 25. Efeito do teor de sílica da escória, da temperatura e atmosfera gasosa no teor de silício do metal, para relação Cr/Fe de 1,3 ⁽⁵⁰⁾.

Obtém-se um incremento de silício no metal, com um incremento de sílica na escória, porém o efeito do aumento da temperatura de 1773K (1500°C) para 1873K (1600°C) é muito mais marcante, porque existe um incremento no valor da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura.



$$K = (a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}}^2) / (a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{C}}^2) \quad (27)$$

O efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na redução da sílica é mostrado na figura 26. Em geral, se o teor $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ incrementa, o teor de silício decresce no metal. Este fato indica que a atividade da sílica decresce na escória pela presença do alto teor de CaO na escória. Este efeito é mais preponderante a temperaturas elevadas, como era de se esperar por ser uma reação endotérmica.

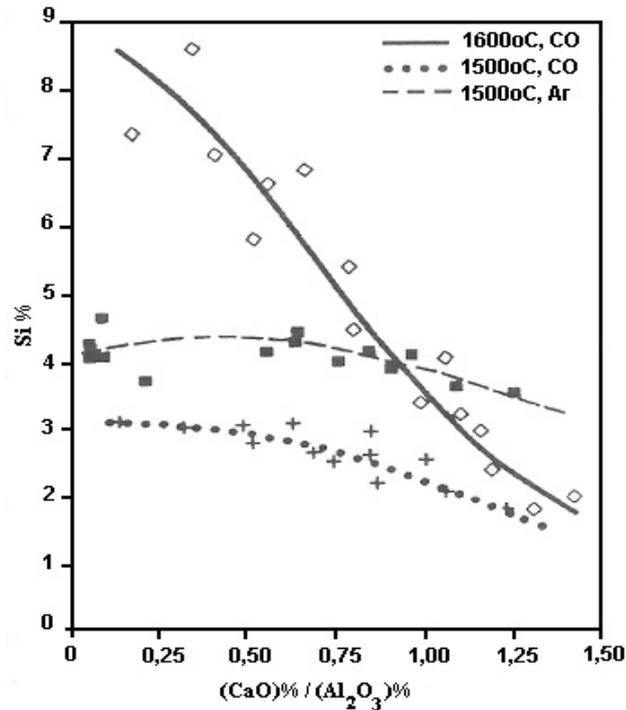


Figura 26. Efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da escória no silício do metal, para teor $\text{Cr}/\text{Fe} = 1,3$.⁽⁵⁰⁾

O efeito da relação MgO/CaO na partição de Si no metal e escória ($\% \text{Si}_{(\text{esc})} / \% \text{Si}_{(\text{metal})}$), é mostrado na figura 27; na qual observa-se, que um incremento na relação MgO/CaO a relação $\% \text{Si}_{(\text{esc})} / \% \text{Si}_{(\text{metal})}$ decresce, este fato indica que o MgO substitui ao CaO na escória, a atividade da sílica na escória incrementa, resultando em um incremento no teor de silício no metal.

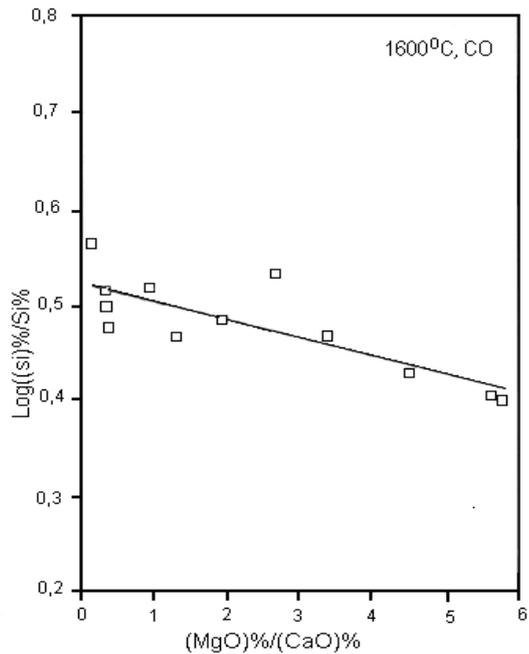


Figura 27. Efeito da relação MgO/CaO na distribuição de silício entre metal e escória para 25%Al₂O₃ e 39,3%SiO₂ ⁽⁵⁰⁾.

A basicidade é um parâmetro metalúrgico fundamental para as reações de refino e que determina o comportamento de cada óxido na escória. A basicidade de uma escória é função do caráter ácido ou básico dos óxidos presentes.

$$B = \Sigma \% \text{ óxidos básicos} / \Sigma \% \text{ óxidos ácidos}$$

Segundo Rosenqvist ⁽³⁴⁾, um óxido básico é aquele óxido que reagido com água resulta em um hidróxido e um óxido ácido é aquele óxido que reagido com água forma um ácido. Segundo a teoria iônica de escória, um óxido básico é aquele que mais facilmente dissocia, fornecendo íons O²⁻ livre, e um óxido ácido é aquele que tem a capacidade de absorver os íons O²⁻.

Exemplo: $B = \%CaO / \%SiO_2$

O efeito da basicidade no teor de cromo das escórias é mostrado na figura 28. Para basicidades, na faixa de 0,4 a 0,7, na temperatura de 1773K (1500°C), com atmosferas de argônio e monóxido de carbono, o teor de cromo na escória é bastante sensível a pequena variação da basicidade.

Para temperatura de 1873K (1600°C) e atmosfera de CO, o aumento do teor de Cr na escória é pronunciado para basicidades menores que 0,8. Para basicidade acima de 0,8, ela não influencia dramaticamente na solubilidade de cromo na

escória e tem-se aproximadamente 0,15%Cr na escória. O ideal é ajustar a operação com escória básica para obter menores teores de cromo na escória.

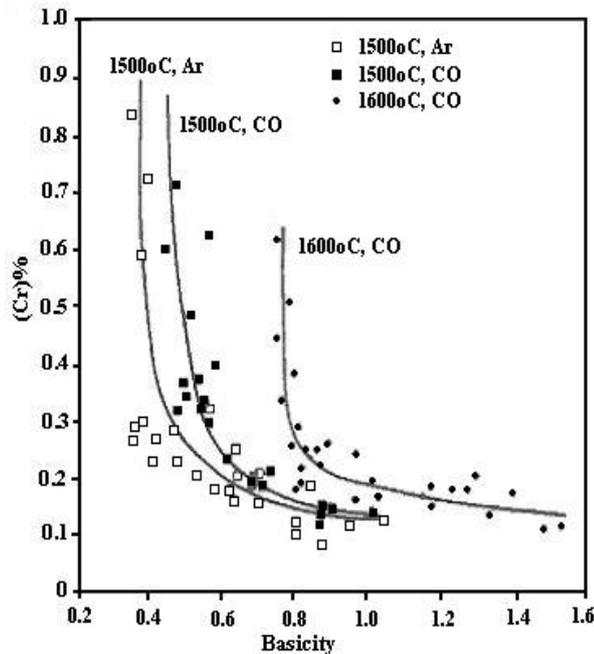


Figura 28. Efeitos da basicidade e temperatura no teor de cromo das escórias ⁽⁵⁰⁾.

A figura 29 mostra o comportamento do Fe e Cr na escória e na fase metálica, na qual em escala logarítmica para um conjunto de resultados se aproxima a uma reta.

A reação metal–escória pode ser escrita pelo FeO e CrO, componentes da escória. Para efeitos de cálculo toma-se que todo o ferro está presente na forma de FeO.



Já que os coeficientes de atividade não são conhecidos, emprega-se uma constante de equilíbrio aparente.

$$k' = (\% \text{Fe})^x (\% \text{CrO}_x) / (\% \text{FeO})^x (\% \text{Cr}) \quad (29)$$

Onde:

$$\begin{aligned} L_{\text{Cr}} &= \% \text{Cr}_{(\text{esc})} / \% \underline{\text{Cr}} = (\% \text{CrO}_x) / (\% \text{Cr}) \\ L_{\text{Fe}} &= [\% \underline{\text{Fe}} / \% \text{Fe}_{(\text{esc})}]^x = [\% \text{Fe} / \% \text{FeO}]^x \\ k' &= L_{\text{Cr}} / L_{\text{Fe}}^x \Rightarrow \text{Log } L_{\text{Cr}} = x \text{Log } L_{\text{Fe}} + \text{Log } k' \end{aligned}$$

Isto dá uma reta, que é mostrada na figura 29. Além disso, pode acontecer uma dissociação de CrO na escória.



Esta dissociação pode ocorrer em pequenas quantidades nas escórias resfriadas. O cromo está na escória na forma divalente a altas temperaturas.

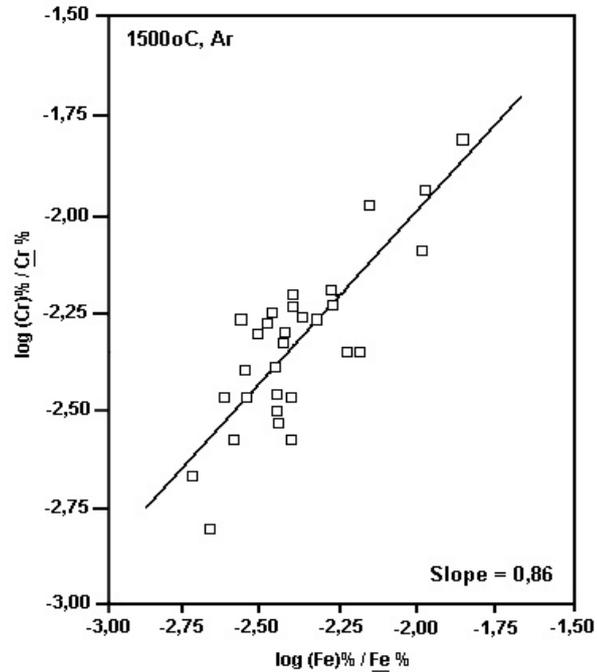


Figura 29. Variação em escala logarítmica da partição do teor de cromo com a partição do teor de ferro, entre escória () e metal. ⁽⁵⁰⁾

O efeito do FeO no teor de cromo na escória é mostrado na figura 30. A figura mostra uma proporcionalidade entre os teores de cromo e ferro na escória. Este fenômeno pode ser explicado pela transferência de oxigênio da escória até o metal por meio do FeO, já que na interface metal-escória, o FeO da escória oxida o cromo do metal.

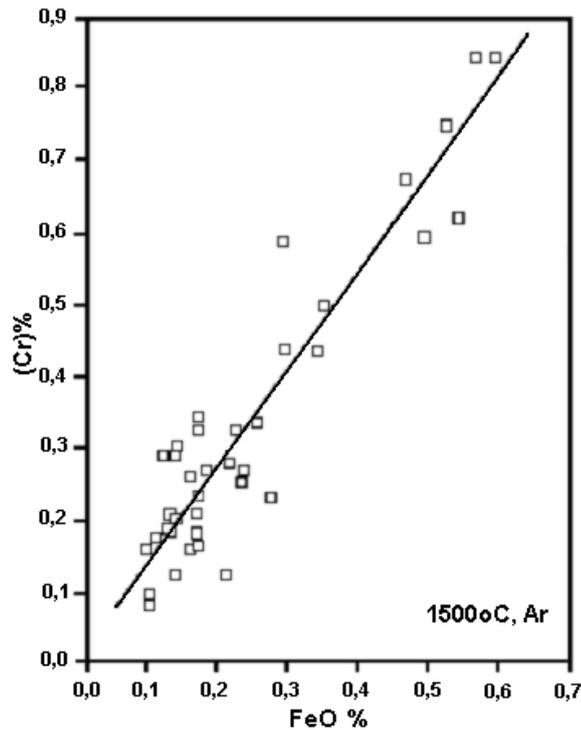


Figura 30. Efeito do FeO no teor de cromo nas escórias ⁽⁵⁰⁾

3.8. VARIÁVEIS NO PROCESSO DA REDUÇÃO EM PELOTAS E BRIQUETES AUTO-REDUTORES DE CROMITA

3.8.1. Efeito da temperatura

Todos os trabalhos apresentados na literatura que investigaram o efeito da temperatura, apresentam que com o aumento da temperatura, há um aumento da velocidade do processo ⁽⁵¹⁻⁵⁸⁾, independente do redutor utilizado, como pode ser observado nas figuras 31, 32 e 33.

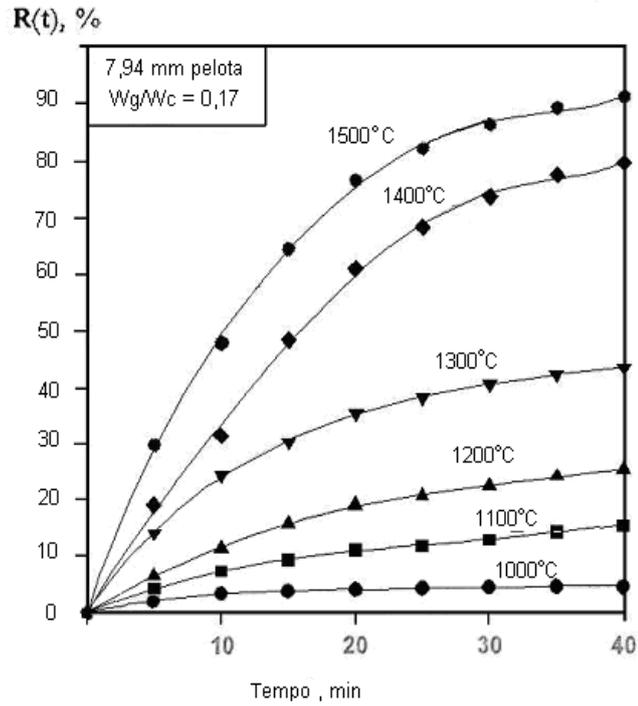


Figura 31. Efeito da temperatura na velocidade de redução carbotérmica de pelota auto-redutora de concentrado de cromita sul-africana com grafita. Quantidade estequiométrica de redutor ⁽⁵²⁾.

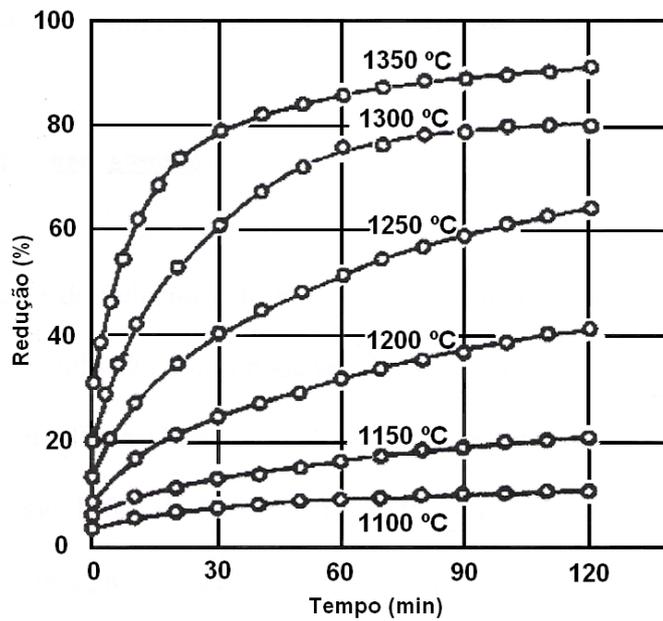


Figura 32. Efeito da temperatura na velocidade de redução pelo CO ($p_{CO} = 10^5$ Pa) de pelota de cromita ⁽⁵⁷⁾.

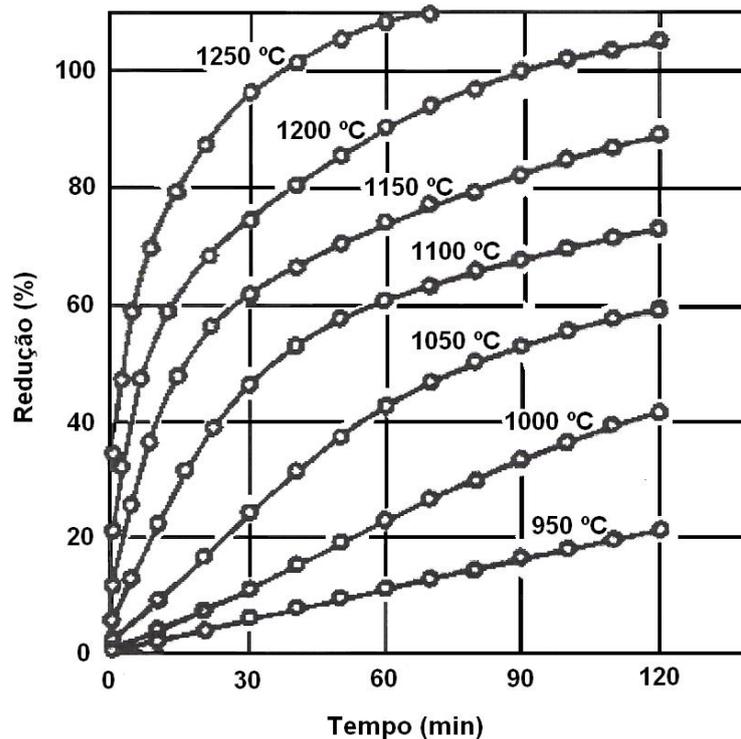


Figura 33. Efeito da temperatura na velocidade de redução pelo H_2 ($p_{H_2} = 10^5$ Pa) de pelota de cromita ⁽⁵⁷⁾.

Na figura 33 verifica-se graus de redução superiores a 100%, obtidos com o uso de hidrogênio puro a temperatura acima de 1473K (1200°C). Os autores creditam estes resultados a redução de SiO_2 , ou seja, utilizaram uma base errada (máxima perda de massa teórica) para o cálculo do grau de redução.

3.8.2. Efeito do redutor

O redutor sólido, o carbono, pode ter diversas fontes nas quais, os teores do carbono fixo, a composição das cinzas e voláteis podem variar. Estas características podem afetar substancialmente o comportamento da redução da cromita.

Também existe estudos utilizando os redutores gasosos (H_2 , CO , CH_4), os quais são utilizados na pré-redução das pelotas de cromita, mencionando a utilização do H_2 ^(57 - 60) e CO ⁽⁶¹⁾ ou uma mistura de ambos ⁽⁵⁷⁾; já a utilização do CH_4 tem poucas menções e este, é normalmente misturado com H_2 em pelotas auto-redutoras ou não ^(59, 60).

3.8.2.1. Redutores gasosos

A velocidade de redução pelo H_2 é substancialmente maior que as velocidades de redução pelo C e pelo CO como pode ser observado nas figuras 34, 35 e 36. Na

figura 34, a 1473K (1200 °C) com 30 minutos de redução a porcentagem de redução utilizando 100% de H₂ é ao redor de 78%, enquanto que com carbono sólido (Figura 36) e CO é de aproximadamente 25%. O uso de misturas CO-H₂ mostrou que a velocidade de redução aumenta com o aumento da pressão parcial de H₂ ⁽⁵⁷⁾, pois o equilíbrio na reação de redução é estabelecida rapidamente, como mostra a figura 34. Em aglomerados auto-redutores contendo carbono há regeneração do gás redutor envolvendo as reações bastante endotérmicas:



A redução pelo carbono sólido é semelhante que aquela pelo CO, indicando que a reação gás-sólido é mais rápida que a reação sólido-sólido, sendo o CO regenerado pela reação de Boudouard (reação 31) e o H₂O reage com o C (reação 32) obtendo-se H₂ e CO. As duas reações são favorecidas à altas temperaturas, como é o caso de redução da cromita.

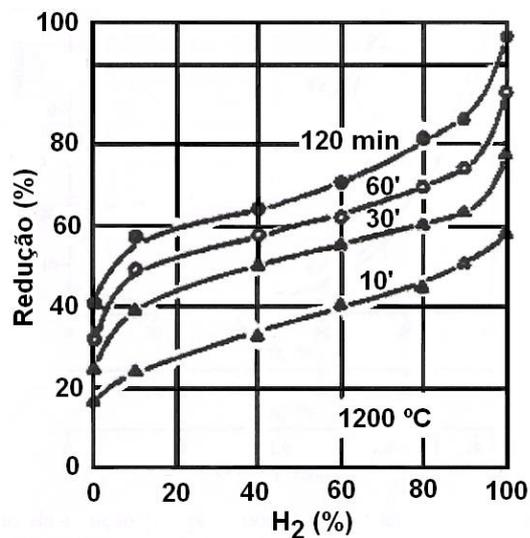


Figura 34. Efeito da p_{H₂} na velocidade de redução pelo CO (p_{total} = 10⁵ Pa) de pelota de cromita⁽⁵⁷⁾.

Trabalhando com pelotas auto-redutoras de cromita sul-africana na temperatura de 1573K (1300°C) e numa atmosfera contendo misturas de CO-CO₂; Nunnington et al⁽⁶¹⁾ mostraram que numa mistura de 95% de CO, têm-se reduções significativas de óxidos de ferro (~95%), contudo apenas da ordem de 45% de óxidos de cromo. Já com 100% de CO tem-se um 75% de redução dos óxidos de Cr

e com teores de CO₂ maiores do que 50%, há redução dos óxidos de Fe, mas não há redução dos óxidos de Cr, resultando que a velocidade de redução com CO é diminuída pelo aumento da pressão parcial de CO₂ no gás, o que sugere a penetração da atmosfera circundante à pelota auto-redutora pela porosidade, principalmente quando diminui o fluxo de gases do interior da mesma. A figura 35 sintetiza o efeito do teor de CO₂ numa mistura CO-CO₂.

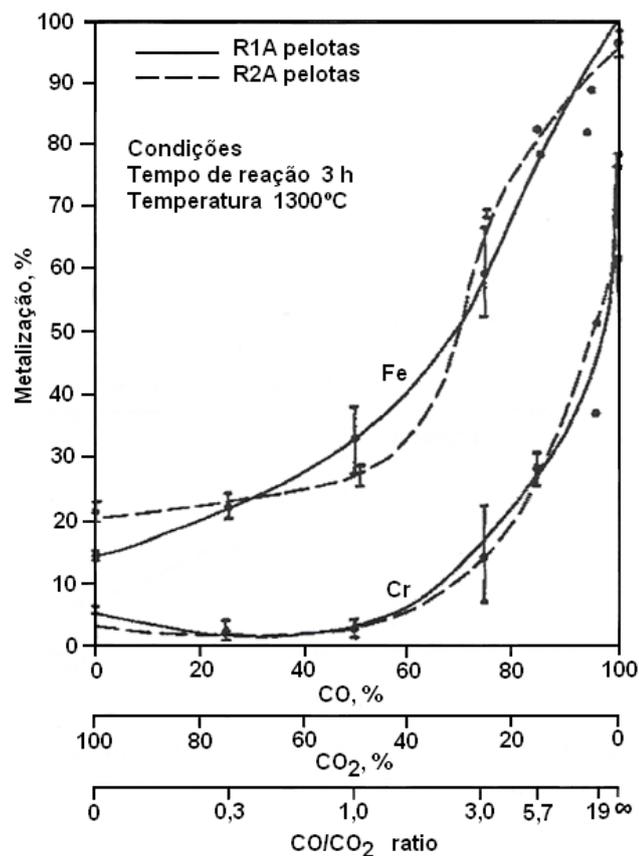


Figura 35. Efeito da relação p_{CO}/p_{CO_2} no grau de metalização durante a redução a 1573K (1300 °C) por 3 horas de pelotas auto-redutoras de cromita sul-africana ⁽⁶¹⁾.

3.8.2.2. Redutor sólido

O tipo de redutor sólido tem influencia na velocidade de redução ^(55, 62), efeito ligado ao carbono fixo, a sua reatividade e ao seu teor de cinzas, como mostra a figura 36. Tais efeitos podem variar com o tipo de cromita, tipo de redutor e temperatura ⁽⁵⁵⁾. Nafziger et al. ⁽⁵⁵⁾ mostraram que o carvão vegetal (72,9% de carbono fixo-CF, 8,92% de voláteis-V, 4,72% de umidade-U e 13,5% de cinzas-CZ) é quase sempre melhor redutor que os outros redutores testados como o coque

metalúrgico (78,8%CF, 1,76%V, 0,35%U e 19,3%CZ), a moinha de coque (86,5%CF, 1,78%V, 0,36%U e 11,4%CZ) e coque de petróleo (89,1% CF, 8,76%V, 0,96%U e 1,14%CZ) muito embora ele seja o de menor carbono fixo. Verifica-se que na faixa de temperaturas o grau de metalização foi baixo, indicando predominância na redução de ferro e um pouco de cromo, e pode indicar que a reação de redução foi favorecida pela maior reatividade do carvão vegetal.

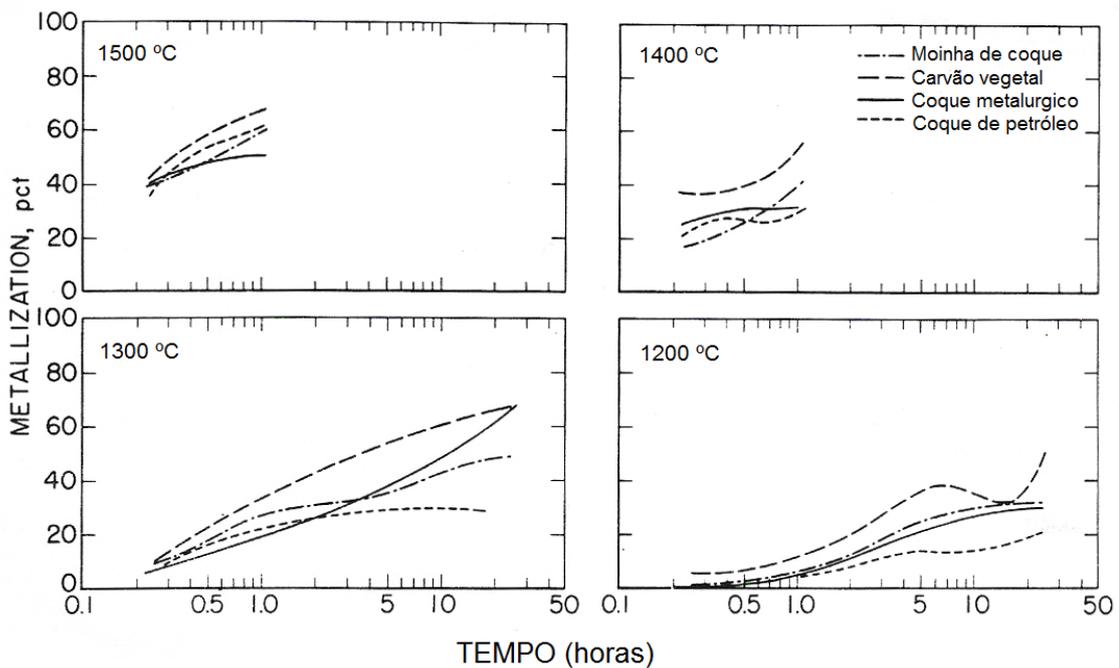


Figura 36. Efeito do tipo de redutor sólido na velocidade de redução de cromita americana (mistura solta / High Plateau- Califórnia) ⁽⁵⁵⁾.

3.8.2.3. Quantidade e tamanho do redutor

Um excesso de redutor em relação a quantidade estequiométrica favorece a redução, por aumentar as área específicas de contato do redutor com as partículas de minério e do redutor com o produto gasoso de redução ^(52, 54, 62). Entretanto, excessos de redutor superiores a cerca de menos de 10% pouco influenciam na velocidade de redução no caso da cromita ^(52, 54, 62). Ding e Warner ⁽⁵²⁾ ainda mencionam que o efeito da quantidade de redutor depende do tamanho de partícula. Os mesmos autores mostram que quanto menor a granulometria do redutor maior é a velocidade de redução por aumentar a área de contato entre os reagentes.

O aumento da velocidade de redução com a diminuição do tamanho da partícula do redutor e com o aumento da quantidade de redutor (pelo menos até a quantidade estequiométrica) seriam indicativos de que a redução é controlada pela reação de Boudouard. Entretanto, deve-se levar em conta a efetiva participação da reação sólido/sólido que depende do contato entre os reagentes.

3.8.3. Efeito da cromita

3.8.3.1. Relação Cr/Fe

O óxido de cromo do minério é termodinamicamente mais difícil de ser reduzido que o óxido de ferro. Essa dificuldade deve se refletir na velocidade de redução. Conseqüentemente, minérios com alta relação Cr/Fe devem possuir maiores dificuldades de redução quando comparados com minérios com menores relações Cr/Fe, o que é confirmado por diversos pesquisadores ^(51, 55, 62-65). Este efeito é mais pronunciado a baixas temperaturas até 1473K (1200°C) ^(55, 64, 65). Varsalis e Lekatou ⁽⁶²⁾ mencionam que uma baixa relação Cr/Fe favorece a formação do carboneto Fe₃C que agiria também como redutor facilitando as reações de redução.

3.8.3.2. Granulometria

O tamanho da partícula da cromita tem um efeito marcante na velocidade de redução ^(62, 66-68). Como pode ser observada na figura 37, a diminuição do tamanho de partícula da cromita aumenta a velocidade de redução, por aumentar a superfície de reação e principalmente porque a reação ocorre da superfície para o núcleo da partícula envolvendo difusão do redutor e dos componentes da cromita. Analisando os dados de Soykan ⁽⁶⁷⁾ verifica-se que a velocidade de redução é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho da partícula, condição somente obtida para o modelo do núcleo não reagido com controle por difusão na camada de produto.

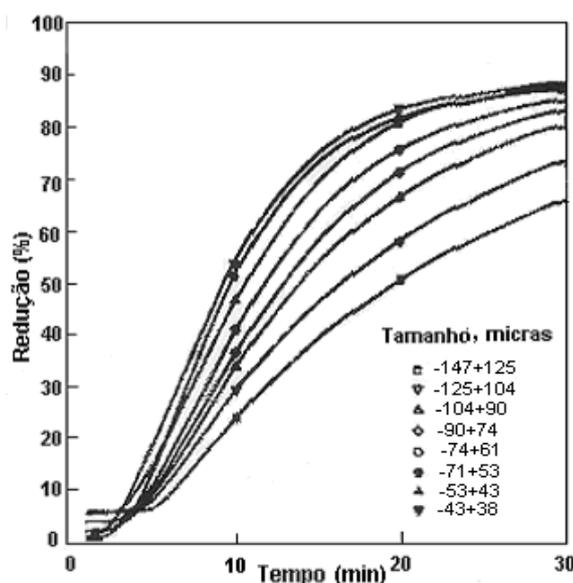


Figura 37. Efeito do tamanho de partícula de cromita na velocidade de redução de pelota auto-redutora de cromita sul-africana – LG-6 a 1689K (1416°C) ⁽⁶⁷⁾.

3.8.3.3. Composição química

A natureza dos outros óxidos do minério também afeta a velocidade de redução. Quanto maior for a relação entre óxidos refratários (Cr_2O_3 , MgO e Al_2O_3) e não refratários (FeO , Fe_2O_3 e SiO_2) mais desfavorecida é a reação de redução ^(62, 69). Barnes, et al. ⁽⁶⁹⁾ e Fernandes et al. ⁽⁷⁰⁾ consideram que tal relação é proporcional a um índice de redutibilidade (R_{LT}) definido como:

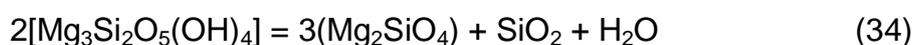
$$R_{LT} = (\Delta m_t / \Delta m_{\text{total teórica}}) \cdot 100 \quad (33)$$

Onde:

Δm_t e Δm_{total} são, respectivamente, a perda de massa durante a redução do minério num tempo qualquer e a perda de massa teórica total.

Elevadas concentrações de MgO e CaO também prejudicariam a reação de redução ⁽⁵⁶⁾.

A eventual ganga, normalmente um serpentinito ^(54-55, 64, 71-73), tipo $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, age como uma matriz da cromita. Segundo Sundarmurti et al. ⁽⁷¹⁾, o serpentinito aparentemente não tem qualquer efeito na reação de redução da cromita e se descompõe em forsterita (Mg_2SiO_4), sílica (SiO_2) e água acima de 1073K (800 °C) pela seguinte reação química:



3.8.4. Efeito da adição de fluxantes

Tem-se procurado, através da adição de fluxantes, acelerar as reações de redução e assim estabelecer um maior grau de redução durante a etapa de pré-redução com aglomerados auto-redutores. A adição de fluoretos parece se efetiva (53, 73, 74), sendo que a adição de uma mistura eutética NaF-CaF₂ é mais efetiva que a adição de CaF₂ (74). Neste caso, o fluxo parece agir como um solvente da camada externa da partícula de cromita parcialmente reduzida (solução sólida de picrocromita ((Mg,Fe)[Cr,Al]₂O₄ + espinélio) que tem baixa densidade de lacunas sendo o fator limitante da velocidade de redução (73, 75).

O efeito da adição de fluoretos pode ser visualizado na figura 38. A adição de cloretos tais como NaCl e KCl também promove o processo de redução carbotérmica da cromita por acelerar a reação de Boudouard a baixas temperaturas (73-75).

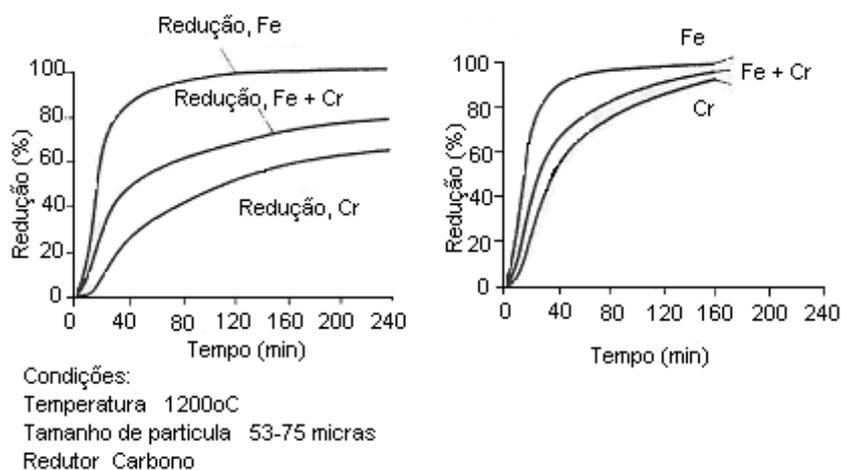


Figura 38. Comparação da velocidade de redução carbotérmica de cromita em briquetes auto-redutores sem (a) e com (b) adição de fluoretos – 10%NaF + CaF₂ (74).

Van Deventer (68) investigou a adição de K₂CO₃, Na₂CO₃ e Al₂O₃ em teores de até 15% em aglomerados auto-redutores na temperatura de 1673K (1400°C). Com exceção da alumina, todos fluxos adicionados mostraram-se efetivos na promoção da reação de redução de cromita sul-africana (Kroondal). Ele considera que todos eles devem catalisar a reação de Boudouard de forma semelhante ao que acontece com o Fe e outros metais.

A maior parte dos trabalhos abordam o uso de CaO e/ou SiO₂ ^(51, 53, 68, 69, 71, 73, 75, 76). A adição de CaO sempre beneficia a redução carbotérmica da cromita ^(68, 71, 76), em qualquer faixa de temperatura, porque ele entraria no reticulado da cromita liberando o FeO para a reação de redução, conforme a seguinte reação química:



Entretanto, a liberação do FeO da cromita pelo CaO, de acordo com a reação (35), deveria afetar somente os estágios iniciais da redução, prejudicando os estágios subseqüentes onde haveria redução do óxido de Cr ⁽⁶⁸⁾. Tal efeito, contrariamente, é sentido em toda extensão da redução ^(68, 71, 76), indicando que o óxido de cromo do espinélio CaO.Cr₂O₃ é mais fácil de ser reduzido que o do FeO.Cr₂O₃.

Van Deventer ⁽⁶⁸⁾ acredita fortemente que o efeito da adição de CaO, a 1673K (1400°C), é o de acelerar a reação de Boudouard. Entretanto, como o Fe é preferencialmente reduzido na cromita ^(61, 76), haveria uma grande quantidade de CO₂ na fase gasosa, o que não foi observado nos trabalhos recuperados na literatura ^(71, 76). Ding e Warner ⁽⁷⁶⁾ sugerem que o CaO promove a reação de nucleação e/ou de interface nos estágios iniciais de redução e facilita o processo de difusão de íons no estado sólido nos estágios finais de redução.

Ao contrario da adição de CaO, a adição de SiO₂ na mistura cromita+reductor parece ter comportamento diferente dependendo da cromita utilizada. Lekatou e Walker ⁽⁷³⁾ mostraram que para cromita grega (Skoummtsa), a adição de SiO₂ em teores de até cerca de 10,5%, na temperatura de 1673K (1400°C), sempre promove, nos primeiros instantes, a reação de redução, como pode ser observado na figura 39. Porém depois, a sílica fluidifica e dispersa a cromita inibindo a reação C/cromita (reação sólido-sólido) tornando-o lenta por longos períodos de tempo, sendo a redução dos óxidos de cromo e ferro pela interface C/escória e/ou metal/escória.

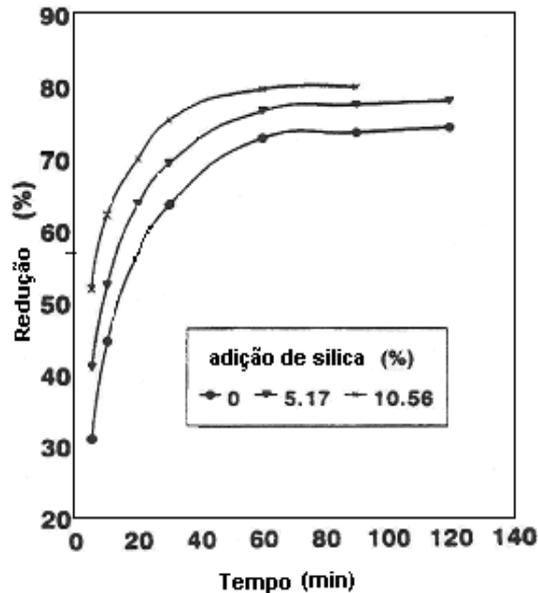


Figura 39. Efeito da adição de SiO₂ em briquetes auto-redutores de cromita grega na velocidade de redução a 1673K (1400°C) ⁽⁷³⁾.

Por outro lado, Van Deventer ⁽⁶⁸⁾, trabalhando com cromita sul-africana (UG2), observou que o efeito benéfico da SiO₂ se limitava a teores inferiores a 5 %.

Enquanto Lekatou e Walker ⁽⁷³⁾, consideram que o efeito benéfico está ligado a formação de um silicato líquido em torno da partícula parcialmente reduzida de cromita, Van Deventer ⁽⁶⁸⁾ considera este fato como deletério à redução, creditando o efeito benéfico único e exclusivamente a promoção da reação de Boudouard.

Neuschütz ⁽⁷⁷⁾ demonstra o efeito benéfico da adição conjunta de CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO e CaF₂, creditando-o a uma nucleação facilitada de fase metálica a baixas temperaturas, em torno de 1273K (1000°C) e a dissolução do espinélio MgO.Al₂O₃ na fase líquida (óxido) a altas temperaturas.

Niayesh ⁽⁷⁸⁾ mostra que a adição de até 1% de silicato de sódio, utilizado como ligante, não tem qualquer efeito na velocidade de redução desde que não ocorra um tratamento de endurecimento com CO₂.

3.8.5. Efeito da composição da escória

A composição da escória vai depender da composição das cinzas do redutor, da ganga do minério e da composição do aglomerante. Esta composição vai resultar numa temperatura “líquidus” da escória que intervem diretamente no processo de redução no estado sólido, já que permite que a pelota reduza em 90% antes de coalescer e separar em metal e escória.

Segundo Jansson, A. et al, ⁽⁷⁹⁾ a escória tem um papel importante na produção de ferro-cromo, pois o processo é uma combinação de redução no estado sólido e dissolução do minério em escória. Dependendo do mecanismo atuante pode-se variar com a temperatura “*líquidus*” da escória.

Segundo Zambrano, A. P. et al, ⁽¹⁾ a composição da escória tem um papel importante em pelotas auto-redutoras visando a produção da liga ferro-cromo alto carbono, aquelas pelotas com Alta Temperatura *Líquidus* de Escória Inicial (ATLE) com componentes formadores de escória de alta temperatura *líquidus* de 1823K (1550°C) apresentaram resultados de redução significativamente melhores que as pelotas com Baixa temperatura *Líquidus* de Escória Inicial (BTLE) com componentes formadores de escória de baixa temperatura *líquidus* de 1773K (1500°C).

Exemplo:

- Na redução indireta da cromita no estado sólido até obter a liga ferro-cromo é preferível que a temperatura “*líquidus*” da “escória” seja bastante alta, da ordem de 2073K (1800°C) e evite a formação de escória;
- Uma temperatura “*líquidus*” da escória baixa, propicia a dissolução da cromita antes da sua redução e o mecanismo de redução torna-se mais do tipo de reação metal-escória.

3.8.6. Outros efeitos

Além das variáveis já mencionadas, o efeito de outros fatores pode ser encontrado na literatura ^(52, 53, 61, 62, 76). Por exemplo, para um tempo fixo de redução, o aumento do diâmetro do aglomerado diminui o grau de redução obtido ⁽⁵²⁾, como pode ser observado na figura 40.

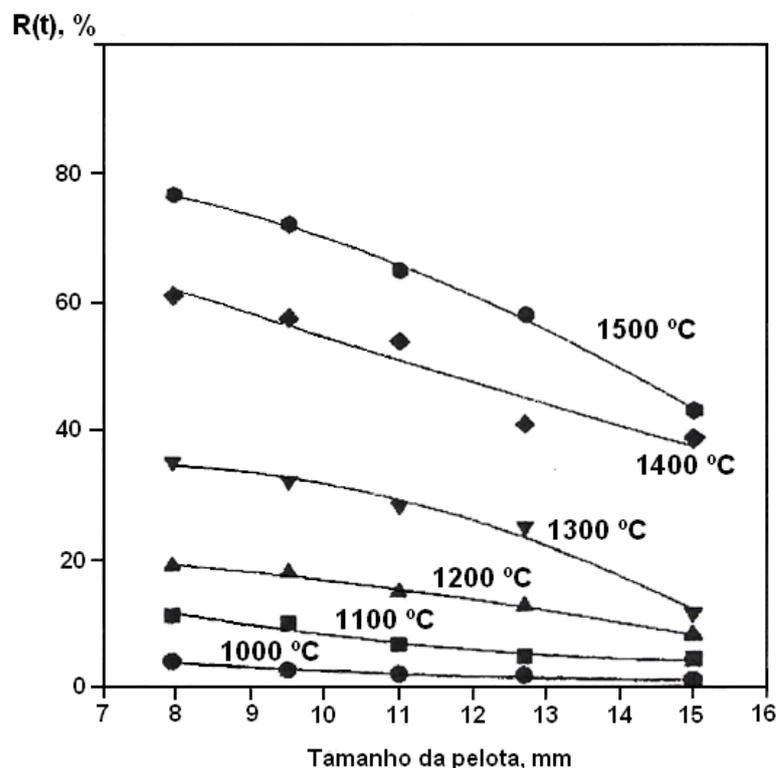


Figura 40. Efeito do diâmetro das pelotas auto-redutoras de cromita sul-africana no grau de redução (20 minutos de ensaio) ⁽⁵²⁾.

Segundo Ding e Warner ⁽⁵²⁾ o efeito do diâmetro da pelota no grau de redução é mais pronunciado quanto maior for a temperatura (figura 40), muito embora deva ser considerada as relações entre os graus de redução obtidos entre o menor e o maior diâmetro da pelota nas diversas temperaturas. Este resultado indicaria que a transferência de calor para dentro da pelota é um fator limitante no processo, fato confirmado por um modelamento realizado por Ding et al. ⁽⁸⁰⁾.

Varsalis e Lekatou ⁽⁶²⁾ por sua vez constataram que a resistência mecânica das pelotas auto-redutoras do concentrado de cromita Skoumtsa, aglomeradas com poeiras, vindas da produção do ferro-cromo alto carbono (Hellenic Ferroalloys Metallurgical Plant), após ser queimadas a 1573K (1300°C), aumenta, com o aumento do diâmetro, dado que pode ser importante dependendo do processo utilizado.

A oxidação da cromita antes da redução pode elevar substancialmente a velocidade de redução ^(53, 76), como mostra a figura 41, por alterar a estrutura do espinélio pela oxidação dos íons Fe^{2+} para Fe^{3+} ⁽⁷⁰⁾.

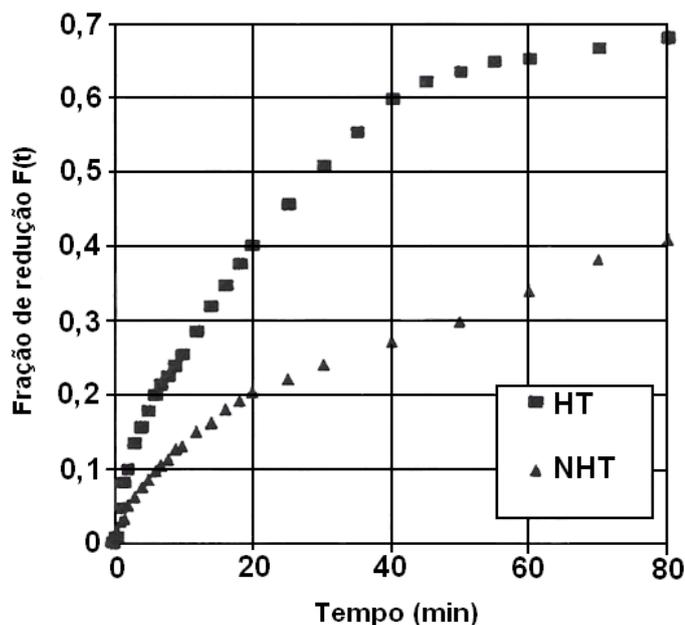


Figura 41. Efeito da oxidação previa da cromita a 1473K (1200 °C) por 2 horas na velocidade de redução de pelotas de cromita sul-africana. HT é cromita oxidada e NHT é cromita não oxidada ⁽⁷⁶⁾.

3.8.7. Gradiente de temperatura na direção radial da pelota

Mourão ⁽¹⁸⁾, Nascimento ⁽¹⁹⁾, Mourão e Capocchi ⁽⁸¹⁾ mostraram que existe um gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da pelota auto-redutora de hematita, gradiente este maior na medida em que se aumenta a temperatura e o diâmetro da pelota. Todos os autores notaram que o gradiente de temperatura é maior no inicio e diminui conforme a reação progride, tendendo a desaparecer ao final da reação. No caso de pelotas auto-redutoras de cromita este gradiente de temperatura deve ser maior por ser uma reação de redução mais endotérmica que a pelota de hematita. Desta forma, o processo global de redução ocorre sob condições não isotérmicas, sendo o equilíbrio térmico dificultado pelos seguintes fatores:

1. A redução ocorrerá antes de se atingir a temperatura experimental desejada se tal temperatura é maior que a temperatura mínima necessária para o inicio da reação;
2. Uma vez iniciado o processo, a reação de Boudouard que é muito endotérmica acaba absorvendo boa parte do calor, dificultando que o equilíbrio térmico seja alcançado principalmente no inicio do processo de redução e;

3. A transferência de calor através da pelota parece ser um processo lento, principalmente até que boa parte da porosidade seja eliminada com o início da contração da pelota.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados no presente trabalho são finos de: cromita brasileira (concentrado Jacurici) material a ser reduzido; coque de petróleo e ferro-silício (75%Si) como redutores; cal dolomítica e sílica (grau analítico) como fluxantes e cimento Portland ARI como aglomerante. Nos ensaios de redução foram utilizados: gás argônio e cadinho de grafita. A seguir será feita uma descrição de cada um deles.

4.1.1. Cromita

A figura 42 mostra uma imagem de elétrons retro-espalhados da cromita como recebida. Observa-se que há sete diferentes fases identificadas mostrando que as fases 2, 3, 5 e 7 são minerais de cromita com variações nas composições de Cr, Fe, Al e Si, e que a ganga (fases 1, 4 e 6) é constituída basicamente de óxidos de Si e Mg (silicato de magnésio), com impurificações de óxidos de Cr, Fe e Al.

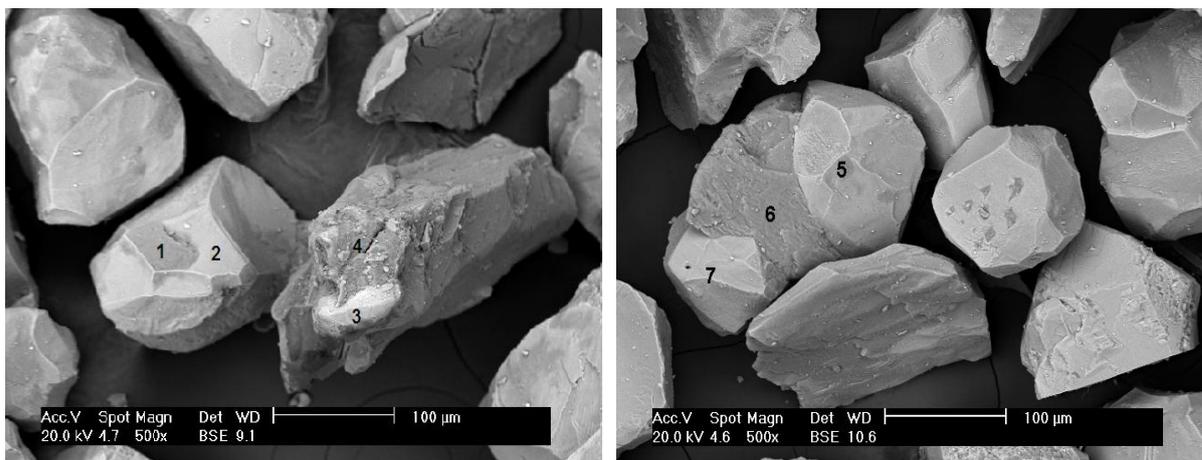


Figura 42. Imagem de elétrons retro-espalhados da cromita utilizada no presente trabalho.

A tabela 12 apresenta a composição química, determinada em MEV por EDS para as fases presentes da figura 42.

Tabela 12. Composição química das fases presentes, identificadas na figura 42.

Fase	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	17,83	25,58	2,66	42,50	0,35	4,77	6,31
2	10,62	11,58	13,70	1,28	0,46	41,87	20,47
3	11,01	6,66	4,94	1,86	0,35	55,06	20,12
4	30,68	24,88	2,2	35,13	0,86	1,67	4,59
5	15,61	13,41	14,92	1,67	0,21	38,32	15,85
6	21,27	27,07	1,85	38,75	0,38	2,47	8,22
7	13,73	6,48	1,51	3,26	0,32	56,22	18,48

Esta cromita de granulometria mais grossa, foi submetida a preparação mecânica em moinho de bolas para assim obter, um material mais fino, 100% < 100 malhas. As tabelas 13 e 14 apresentam a composição química e a análise granulométrica, respectivamente, do concentrado de cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) utilizado para a preparação de pelotas auto-redutoras.

Tabela 13. Composição química da cromita ⁽¹⁷⁾.

Análise	% massa										
	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	CO_2	Voláteis	Fe_{total}	P
FERBASA	41,2	na	16,86	5,66	17,29	15,63	0,38	na	na	13,1	0,007
OUTOKUMPU	43,7	6,1	12,50	4,30	17,40	15,30	0,30	0,43	0,98	13,8	na
OUTOKUMPU*	42,4	6,8	10,20	4,80	19,90	15,20	0,30	0,35	0,35	12,8	na

na: não analisado

* material calcinado

Tabela 14. Análise granulométrica da cromita.

Malha	Abertura (μm)	% massa ac. retida	% massa ac. Passante
100	147	0,00	100,00
150	104	0,75	99,25
200	74	20,96	79,04
270	53	73,39	26,61
400	38	97,18	2,82
-400		100,00	0,00

4.1.2. Coque de petróleo

O coque de petróleo utilizado neste trabalho foi fornecido pela UNIMETAL juntamente com a análise química (análise imediata) como mostrado na tabela 15. A respectiva análise granulométrica é apresentada na tabela 16. A análise da

granulometria foi realizada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

Tabela 15. Composição química do coque de petróleo, % massa (análise imediata).

Componente	C fixo	Cinzas	Matéria volátil	Enxofre
Coque de petróleo	88,8	0,4	10,8	0,8

Tabela 16. Análise granulométrica do coque de petróleo.

Malha	Abertura (μm)	%massa ac. retida	%massa ac. Passante
100	147	0,00	100,00
150	104	0,19	99,81
200	74	23,76	76,24
270	53	72,26	27,74
400	38	97,88	2,12
-400		100,00	0,00

4.1.3. Ferro-silício

A composição química deste redutor e a análise granulométrica são apresentadas nas tabelas 17 e 18 respectivamente. A análise da granulometria foi realizada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

Tabela 17. Composição química do Fe-Si, segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

% massa	Si	Ca	Al	P	C	S	Ti
Fe-Si	74,77	0,14	0,1	0,019	0,065	0,0025	0,027

Tabela 18. Análise granulométrica do Fe-75%Si

Malha	Abertura (μm)	%massa ac. retida	%massa ac. Passante
100	147	0,00	100,00
150	104	19,23	80,771
200	74	74,04	25,96
270	53	96,04	3,96
400	38	98,63	1,37
-400		100,00	0,00

4.1.4. Sílica

Utilizou-se sílica em pó comercial grau analítico.

4.1.5. Cal dolomítica

A composição química fornecida pelo fabricante esta apresentada na tabela 19.

Tabela 19. Composição química da cal dolomítica antes da hidratação.

Composto	SiO ₂	CaO	MgO	Outros
% massa	4,04	57,48	31,7	6,78

4.1.6. Cimento Portland

O aglomerante utilizado é o cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial). A composição química deste cimento é mostrada na tabela 20. A sua granulometria é 100% < 100 µm. A análise da granulometria foi efetuada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

Tabela 20. Composição química do Cimento Portland ARI ⁽²²⁾

Composto	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO(livre)	Outros
% massa	2,78	19,05	64,30	4,92	0,55	2,63	0,73	0,04	1,01	3,99

4.1.7. Gás Argônio

O gás argônio foi utilizado para proteger a manta isolante de grafita, suceptor e cadinho de grafita, e as pelotas após a sua redução. A vazão deste gás usada em todos os experimentos neste trabalho foi de 2 l/min. O grau de pureza deste gás, segundo o fornecedor, é da ordem de 99,997%. As principais impurezas contidas são: H₂O < 3 ppm; O₂ < 2 ppm; C_nH_m < 1 ppm. Análise Típica: N₂ < 40 ppm.

4.1.8. Cadinho de grafite

Os cadinhos usados nos ensaios de redução foram fabricados pela usinagem de tarugos redondos de grafita de elevada pureza, fornecida pela Egyper Carbon. As dimensões do cadinho são: diâmetro interno = 25 mm, diâmetro externo = 35 mm; altura interna = 580 mm, altura externa = 600 mm. A figura 43 mostra o cadinho utilizado.

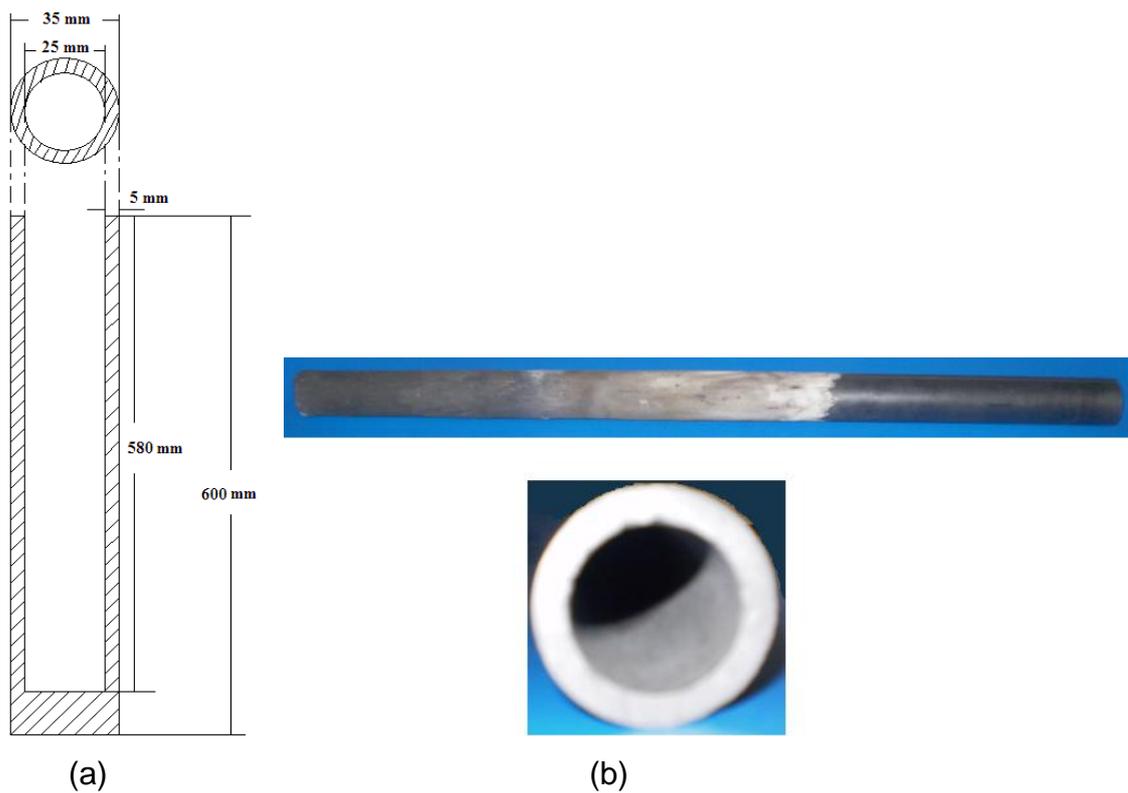
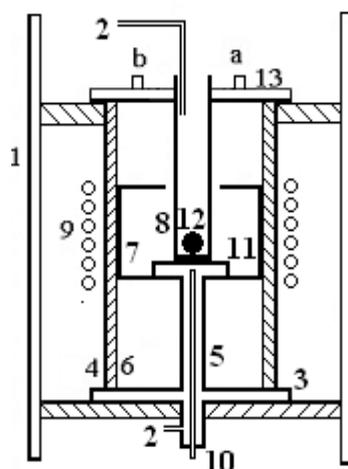


Figura 43. (a) Esquema do cadinho, (b) Cadinho de grafita (vista frontal e de topo).

4.2. EQUIPAMENTOS

O equipamento utilizado para os ensaios de redução é formado por um forno de indução e um conjunto de periféricos como segue: controlador da potência induzida, torre de refrigeração. A figura 44 mostra a representação esquemática do sistema do forno de indução e a figura 45 a vista parcial da maioria destes equipamentos.



- | | |
|--|---|
| 1. Suporte de fixação do forno. | 9. Bobina de indução |
| 2. Entrada de Argônio. | 10. Termopar. |
| 3. Base de latão do forno. | 11. Base refrataria |
| 4. Tubo de sílica fundida. | 12. Pelota |
| 5. Tubo refratário de sustentação do suceptor e duto guia de termopar. | 13. Tampa superior de latão. |
| 6. Manta isolante de grafita. | 13.a. Duto de conexão do transdutor de pressão. |
| 7. Suceptor. | |
| 8. Cadinho de trabalho. | |

Figura 44. Representação esquemática do forno de indução, ensaio de redução.



Figura 45. Vista do forno de redução e do conjunto de equipamentos auxiliares para seu funcionamento: (A) forno de indução, (B) controlador da potencia e (2) transformador de voltagem, (C) Torre de refrigeração.

Forno de indução, controlador de potencia e torre de refrigeração

O forno de indução (figura 44 e 45) constituiu-se de um tubo de sílica fundida que forma sua carcaça. A bobina que fornece a indução de corrente é posicionada, externamente, na região mediana do tubo de sílica (figura 44, item 9). O isolamento térmico é feito através de uma manta de grafita (figura 44, item 6), posta de modo que dê três voltas completas ladeando a parede interna do tubo de sílica (figura 44, item 4). Um tijolo de material refratário cilíndrico é utilizado desde a base até a região da altura media do forno para servir de sustentação ao suceptor e, por conseguinte, ao cadinho de trabalho (figura 44 item 5).

O sistema de vedação é formado por duas tampas de latão chanfradas, que servem de tampa superior e inferior, além de borracha de vedação que se encaixam nas extremidades do tubo de sílica fundida. A tampa inferior tem duas entradas uma que permite a entrada de gás argônio para o interior do forno controlada por um rotâmetro mecânico (figura 45A item 1) e a outra serve para encaixar o termopar do tipo B (Pt / Pt-30%Rh), (figura 44 item 10). A tampa superior tem dois dutos soldados a ela, uma para a saída do argônio e a outra para conexão do transdutor de pressão (figura 44 itens 13a e 13b). A torre de refrigeração Danfrio S. A. (figura 45C) resfria a água que passa na bobina de indução, no controlador da potencia e também na tampa superior do forno. O controlador da potencia (Inductotherm-figura 45B) induz uma potencia máxima nominal de 30kW e uma frequência de 10 kHz. O transformador (figura 45B item 2) possui a finalidade de converter a voltagem da linha de 440 em 480 volts para alimentar o controlador de potência. A temperatura no interior do forno é controlada pelo ajuste da potência de saída do controlador de potência e é feito manualmente. Devido ao controle manual da potência, é necessário ajustá-lo a cada instante, durante o transcurso de cada experimento, para que a temperatura não extrapole a margem de erro admitida, que neste trabalho é de $\pm 10K$.

Sistema de aquisição de dados.

Um microcomputador contendo o software (Impac) foi acoplado ao termopar, junto com dois aparelhos, que são: um módulo de aquisição de dados (modelo IP7018) e um conversor de sinal (modelo IP7520) que interage entre o modulo e o computador. O módulo é de tipo termopar e possui entrada analógica com compensação de junta fria, e linearização para os termopares mais comuns do

mercado, sendo também utilizados para leitura de tensões ou correntes contínuas. O conversor de sinal tem compatibilidade total com o módulo para entrada e saída remotos, permitindo o envio e o recebimento de dados a grandes distâncias em alta velocidade. Assim, a partir do sinal elétrico enviado por este ao software, converte os correspondentes valores de temperatura do cadinho, registrando em arquivos com informações a cada segundo de operação.

4.3. MÉTODOS

4.3.1. Pelotas auto-redutoras

Inicialmente, todos os componentes (cromita, Fe-75%Si, coque de petróleo, sílica, cal dolomítica hidratada e cimento Portland ARI) das pelotas, foram secos, pesados e misturados de acordo com o balanço de massa que está no anexo A, para se obter a liga desejada ferro-cromo alto carbono (FeCrAC). Foram fabricadas diferentes composições de pelotas auto-redutoras de cromita (figura 46), como mostra a tabela 21.



Figura 46. Pelotas auto-redutoras de cromita.

Tabela 21. Composição das pelotas (% massa)

Pelota	1	2	3	4	5
Cromita	77,63	76,81	76,00	74,36	70,51
Coque de petróleo (20% excesso)	17,37	17,19	17,00	16,64	15,77
Fe-75%Si	0,00	1,00	2,00	4,00	2,00
Cimento Portland ARI	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Sílica (grau analítico)	0,00	0,00	0,00	0,00	2,88
Cal dolomítica	0,00	0,00	0,00	0,00	3,83

O cálculo da porcentagem de coque de petróleo baseou-se na relação $C_{\text{fixo}}/O_{\text{red}} = 1$, descontando-se do O_{red} (oxigênio total a reduzir) o reagido com Fe-75%Si, e considerando 5% de C dissolvido na fase metálica (pelotas 1 a 5).

A homogeneização da mistura para todos os tipos de pelotas foi efetuada em um misturador, marca Turbula, apresentado na figura 47. A velocidade utilizada foi de 67 rpm e o tempo de mistura de 2400 s.



Figura 47. Vista frontal do misturador Turbula utilizado para homogeneização da composição da maioria das pelotas.

A pelletização foi feita manualmente e o diâmetro médio foi de 15 mm aproximadamente. As pelotas auto-redutoras foram misturadas e aglomeradas com cimento Portland tipo ARI. A utilização do cimento proporciona que as pelotas sejam curadas a frio.

4.3.2. Procedimento experimental

As cinco diferentes composições de pelotas auto-redutoras de cromita foram submetidas aos ensaios de redução nas temperaturas de 1500°C (1773K), 1550°C (1823K) e 1600°C (1873K). Antes das pelotas serem submetidas aos ensaios de redução, elas foram levadas a uma estufa e mantidas por um tempo de 180 minutos a temperatura de 393K (120°C) para remoção da umidade e logo em seguida foram pesados antes do ensaio para serem utilizados. Os ensaios foram realizados em forno de indução em atmosfera inerte deixando-se passar 2 l/min de argônio pela base do forno e pela boca do cadinho com o fim de evitar a oxidação da manta, suceptor e cadinho feitos de grafite, assim como a oxidação da pelota no ensaio de

redução, sendo controlada a temperatura por termopar tipo B (Pt / Pt-30%Rh) que resiste temperaturas de até 1973K (1700°C) e este ficou medindo a temperatura na base do cadinho. Assim que a temperatura desejada no cadinho (grafite) era alcançada e mantida, a pelota era colocada na boca do cadinho, esta caía por gravidade dentro do cadinho cujo comprimento atingia até a tampa superior do forno. Poucos segundos após, iniciou-se a liberação de gás, decorrente das reações de redução, a pelota era mantida por tempos predeterminados por exemplo 2, 5, 10, 30, 40, 60 minutos na temperatura de ensaio. Completado o tempo de ensaio, tirava-se o cadinho do forno para resfriar rapidamente a temperatura ambiente, parando a reação de redução e insuflava-se um fluxo de argônio de 4 l/min dentro do cadinho para evitar a re-oxidação da pelota; passado o tempo para resfriamento, se procedia à pesagem da pelota. Foram carregadas pelotas com massas na faixa de 2,88-3,36 g.

Não foi realizado nenhum tipo de análise da composição do gás gerado. Cada experimento no forno de indução nas temperaturas de ensaio 1773, 1823 e 1973K (1500, 1550 e 1600°C) durou:

- 2 h para atingir 1773K (1500°C);
- 0,5 h para atingir 1823K (1550°C);
- 0,5 h para atingir 1973K (1600°C);
- 0,5 h para estabilizar na temperatura de ensaio;
- Tempos de ensaio de 0,5 minutos até 120 minutos dependendo da temperatura do ensaio;
- 3 h para resfriar o forno de indução até temperatura ambiente.

Uma vez que tirava-se o cadinho com a pelota auto-redutora, demorava-se 5 min para que a pelota resfriasse da temperatura de ensaio até temperatura ambiente. Na média por dia realizavam-se dois ensaios, repetindo-se alguns ensaios, as vezes em duplicata.

4.3.3. Cálculo da fração de reação

Os cálculos das frações de reação durante a redução foram feitos com relação à máxima redução possível da cromita, isto é, supondo que os óxidos de cromo e ferro fossem completamente reduzidos. Portanto, a referência F_M (fração de reação máxima) é o quociente da massa residual após perda de peso devido aos materiais

voláteis, decomposição de hidratos e ao máximo oxigênio removido dos componentes da pelota pelo carbono do redutor, e a massa inicial.

Na prática a referencia F_M é a experiência que resulta em escória com aproximadamente 1% de óxido de cromo (CrO).

A fração de reação no instante t foi calculada aplicando a equação 37 .

$$Fr = (Mi-Mt)/Mi \cdot F_M \quad (37)$$

Onde:

Fr = fração de reação no instante t;

Mi = massa inicial da pelota seca;

Mt = massa da pelota no instante t;

F_M = fração de reação máxima ;

t = tempo predeterminado de ensaio.

Dessa forma para a cromita utilizada (concentrado Jacurici) que possui 42,4% Cr_2O_3 , 10,2% FeO e 6,8% Fe_2O_3 , a perda de massa máxima calculada seria de 38,9%, mas este dado muda para 34,9% fornecido pelos ensaios de redução, ao atingir fração de reação unitária.

As pelotas ensaiadas foram embutidas a frio a vácuo, com resina epóxi e preparadas pelo procedimento usual (lixas de 400-600-1000-1200# e polimento com pasta de diamante 3 e $1\mu m$), sendo lixadas ate a metade para observar-se a morfologia na superfície e no centro da pelota, por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e análise químico por EDS das fases presentes.

4.3.4. Medida da resistência a compressão das pelotas auto-redutoras

Os ensaios a compressão das diferentes pelotas auto-redutoras de cromita, após 28 dias de cura a frio, antes de serem reduzidas e após redução, foram feitos na prensa EMIC.

5. 0. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos para a redução carbotérmica de pelotas auto-redutoras de cromita. O capítulo refere-se aos resultados obtidos através de ensaios de redução das pelotas auto-redutoras, nas temperaturas isotérmicas de ensaio de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C).

5.1. Ensaios de redução

Todos os tipos de pelotas descritos na tabela 21 (pagina 68) foram submetidos a ensaios de redução.

5.1.1. Influência da temperatura

A temperatura foi à principal variável no processo de redução de todos os tipos de pelotas utilizadas. Sua influência no processo de redução das pelotas é analisada, utilizando-se curvas de fração de reação ao longo de um período de tempo.

Nesta análise comparativa, utilizou-se pelotas de composições diversas com peso semelhante. A utilização de pelotas auto-redutoras com pesos parecidos foi feita para que esta variável não influenciasse na análise dos resultados.

As figuras 48, 49, 50 e 51 mostram a evolução das reduções das pelotas auto-redutoras. Na figura 48 pode-se observar a redução da pelota 1 submetida a diversas temperaturas, mostrando uma drástica diminuição no tempo de redução com o aumento da temperatura, já que a 1773K (1500°C) o tempo para atingir a fração de reação de 0,99 é de 40 minutos, a 1823K (1550°C) este tempo é 4 vezes menor (10 minutos) e a 1873K (1600°C) o tempo para redução é 8 vezes menor (~5 minutos).

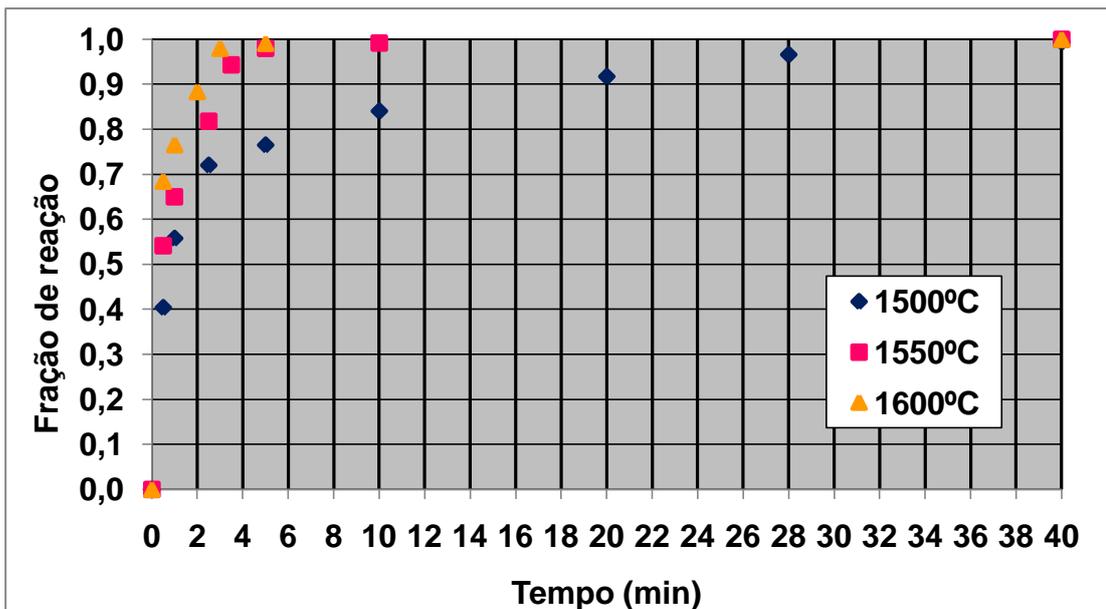


Figura 48. Comparação da evolução da redução da pelota 1 (17,37% coque de petróleo – 0% Fe-75%Si) a diferentes temperaturas.

Na figura 49, percebe-se também que ocorreu a redução da pelota 2 com uma diminuição do tempo, de forma sensível, para atingir a fração de reação de 0,99, com o aumento da temperatura. A 1773K (1500°C) o tempo para atingir a fração de reação de 0,99 é de 20 minutos; a 1873K (1550°C) este tempo diminui para a metade (10 minutos); e a 1873K (1600°C) o tempo é 4 vezes menor (5 minutos).

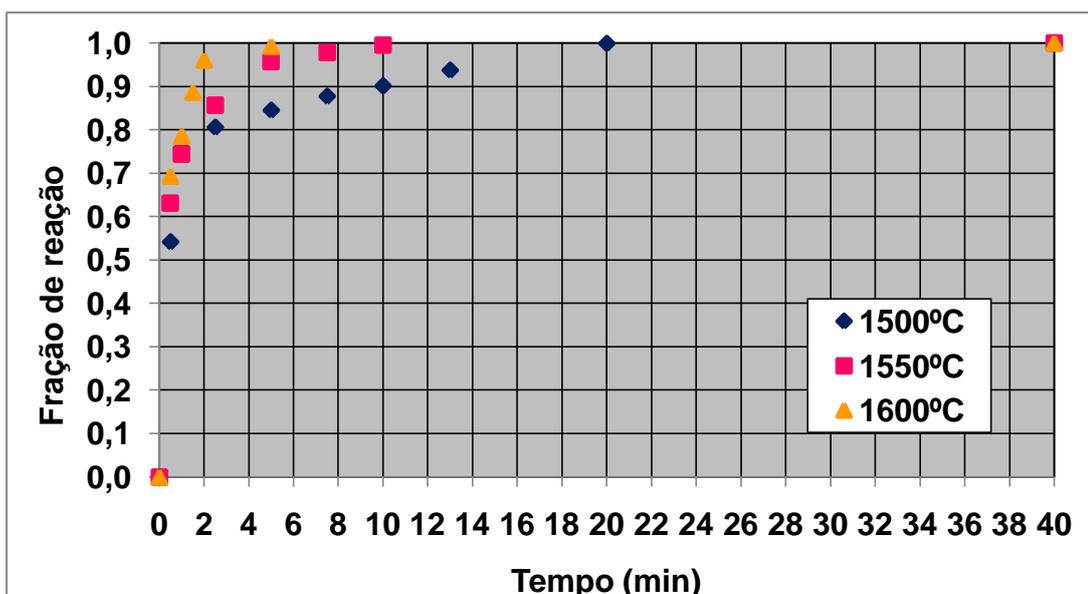


Figura 49. Comparação da evolução da redução da pelota 2 (17,19 % coque de petróleo – 1% Fe-75%Si) a diferentes temperaturas.

Na figura 50, observa-se a redução da pelota 3, no qual o aumento de temperatura diminui o tempo de redução, como apresentado para as pelotas 1 e 2. A 1773K (1500°C) o tempo para atingir a fração de reação de 0,99 é de 8 minutos; a 1873K (1550°C) este tempo diminui para a metade (4,5 minutos); e a 1873K (1600°C) o tempo é 5 vezes menor (1,5 minutos).

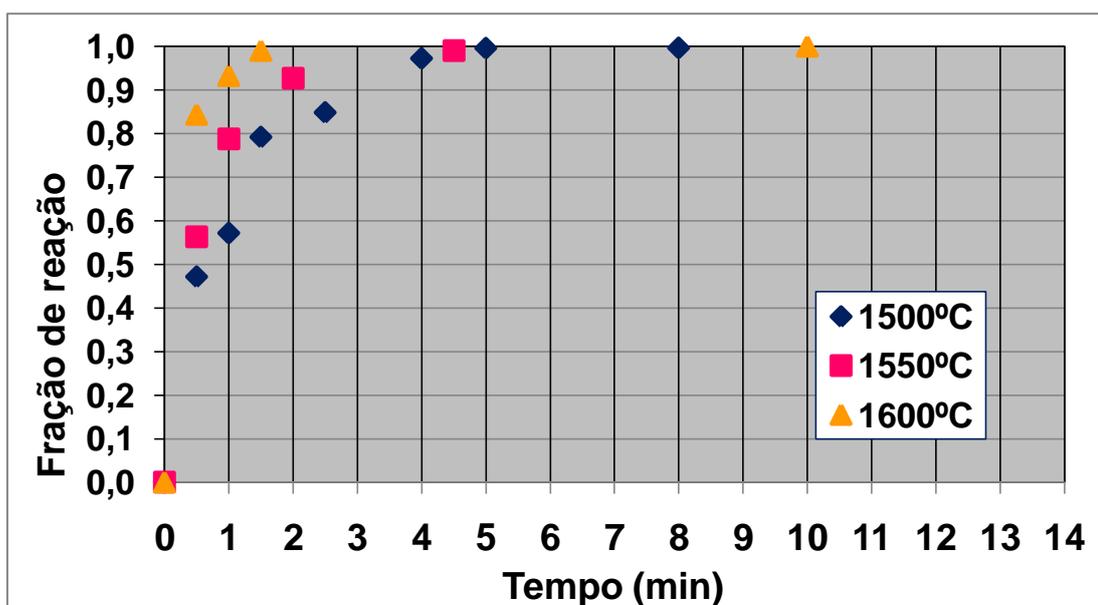


Figura 50. Comparação da evolução da redução da pelota 3 (17% coque de petróleo – 2% Fe-75%Si) a diferentes temperaturas.

Na figura 51, observa-se a redução da pelota 4 com uma diminuição do tempo para atingir a fração de reação unitária, com o aumento da temperatura. Aqui, pode-se ver que a 1773K (1500°C), o tempo para atingir a fração de reação de 0,99 é de 8 minutos; a 1873K (1550°C) é de 4,5 minutos; e a 1873K (1600°C) o tempo é de 1,5 minutos. Estes resultados mostram que a evolução da redução é similar ao da pelota 3 e o aumento do teor de Fe-75%Si em relação à pelota 3 não diminuiu o tempo de redução.

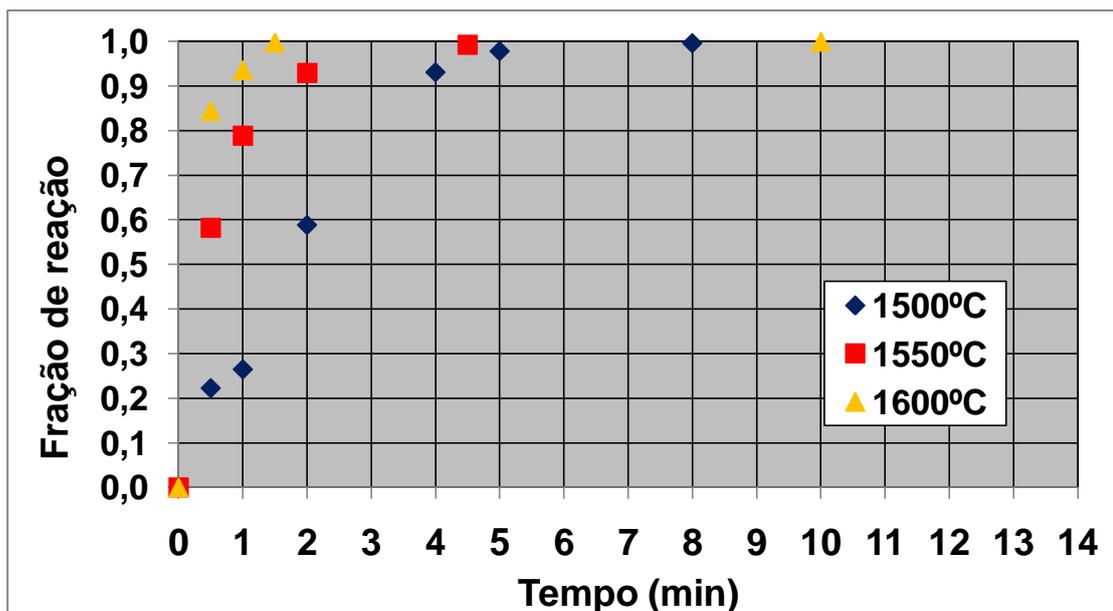


Figura 51. Comparação da evolução da redução da pelota 4 (16,64% coque de petróleo – 4% Fe-75%Si) a diferentes temperaturas.

Resumindo: Para todas as pelotas ensaiadas (P1, P2, P3 e P4) o efeito do aumento de temperatura de 1773K (1500°C) até 1873K (1600°C) foi marcante no tempo de redução para se atingir a fração de reação de 0,99, como pode ser notado na tabela 22.

Tabela 22. Tempo para atingir fração de reação unitária (minutos)

Pelotas T (°C)	P1	P2	P3	P4
1500	40	20	5	8
1550	10	10	4,5	4,5
1600	5	5	1,5	1,5

O efeito da composição das pelotas será analisado adiante, porém deve-se ressaltar que as pelotas consideradas foram dosadas para que se minimizasse a presença de fase escória líquida, à temperatura de 1873K (1600°C).

5.1.2. Efeito da adição de Fe-75%Si

A adição de Fe-75%Si foi outra variável pesquisada, com o objetivo de verificar o efeito sinérgico de redutor que provoca reações exotérmicas. As pelotas 1, 2, 3 e 4 (tabela 21, página 68) apresentam diferentes adições (em porcentagem) deste

reductor. Este efeito é analisado através da redução das pelotas utilizando-se curvas de fração de material reagido ao longo do período de reação de cada pelota.

Nesta análise comparativa utilizaram-se as mesmas pelotas da análise anterior de composições diversas, que continham pesos semelhantes. As figuras 52, 53 e 54 mostram a evolução das reduções para pelotas auto-redutoras nas temperaturas de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C) respectivamente.

A figura 52 mostra as reduções das pelotas 1, 2, 3 e 4 submetidas a temperatura isotérmica de 1773K (1500°C). Observa-se um menor tempo de redução para a pelota 3, percebendo-se o efeito sinérgico do Fe-75%Si mais coque de petróleo como redutores nas pelotas auto-redutoras.

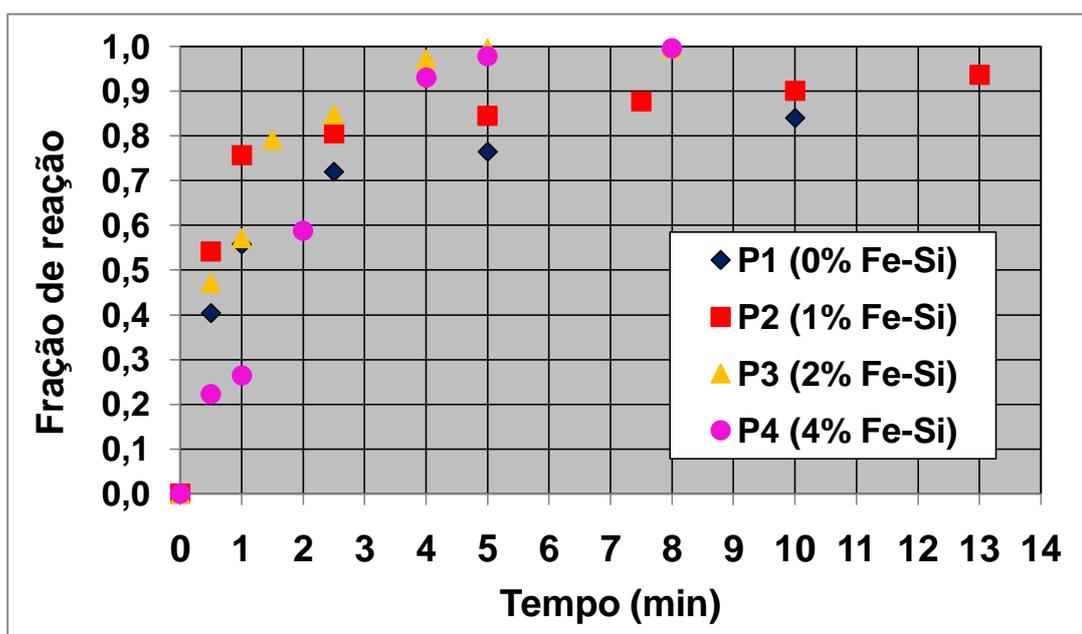


Figura 52. Comparação das reduções das pelotas 1, 2, 3 e 4 a temperatura de 1773K (1500°C).

Verifica-se um efeito marcante de pequenas adições de Fe-75%Si no tempo de redução da cromita (figura 52). Os tempos necessários para atingir a fração de reação de 0,99 foram 40, 20, 5 e 8 minutos, para pelotas sem adição de Fe-75%Si, com 1%, 2% e 4% de adição de Fe-75%Si, respectivamente. Nesta temperatura de 1773K (1500°C), as adições até 2% de Fe-75%Si são benéficas e para adições maiores praticamente não há vantagens técnicas nem econômicas.

O aspecto benéfico da adição de Fe-75%Si, substituindo parcialmente o redutor carbono na reação de redução da cromita, deve estar associado a reação exotérmica da mesma, pelas seguintes reações químicas:



Realizando-se um balanço térmico das pelotas, com adições de 0, 1 e 2% de Fe-75%Si, onde os cálculos estão no anexo D, vê-se menores deficiências de calor com adições de Fe-75%Si (1 e 2%) como está apresentado na tabela 23. Por conseguinte, este fato faz com que a redução da pelota seja menos endotérmica.

Tabela 23. Calor necessário para a redução das pelotas, nas temperaturas isotérmicas de ensaio e porcentagem de calor adicionado pelas adições de Fe-75%Si.

Pelotas	Q necessário (cal/g)					
	1773K (1500°C)	% Q adic.	1823K (1550°C)	%Q adic.	1873K (1600°C)	%Q adic.
1(0% Fe75%Si)	960,73	0	983,17	0	996,78	0
2 (1% Fe75%Si)	916,89	4,56	939,29	4,46	952,91	4,40
3 (2% Fe75%Si)	873,07	9,12	895,44	8,92	909,06	8,80

Como a reação de redução da cromita por Si gera um óxido (SiO_2), este pode dificultar o contato entre as partículas de carvão e a cromita (reação sólido-sólido) e entre o CO e a cromita (reação gás-sólido). Este fenômeno pode explicar porque adição de 4% de Fe-75%Si na pelota (pelota 4) não atinge um menor tempo de redução comparado-se com a pelota 3, com adição de 2% de Fe-75%Si.

A figura 53 mostra as reduções das pelotas 1, 2, 3 e 4 submetidas na temperatura isotérmica de 1823K (1550°C).

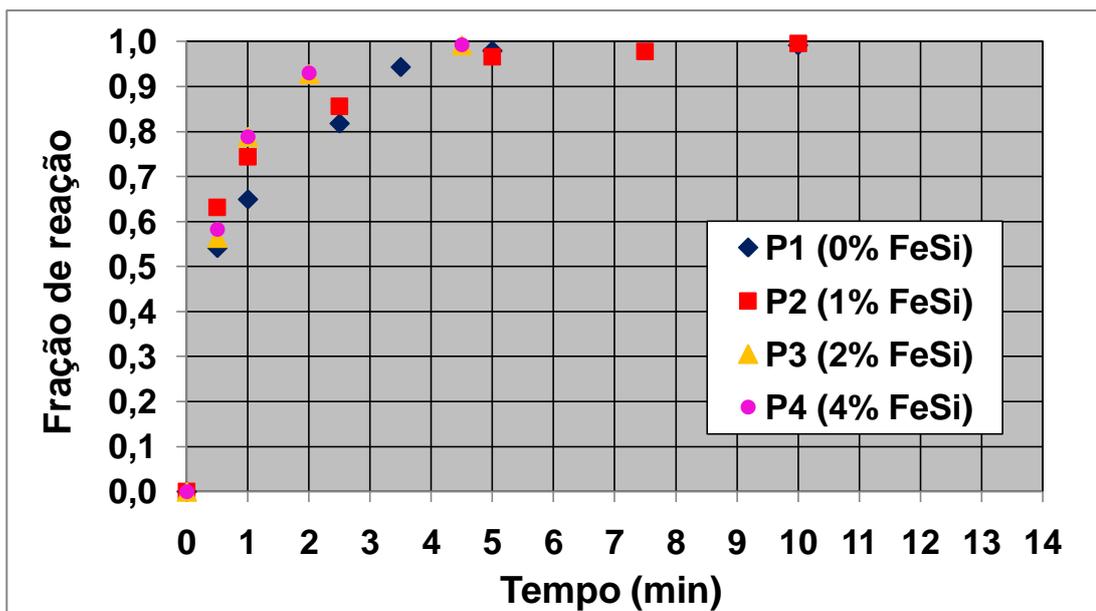


Figura 53. Comparação das reduções das pelotas 1, 2, 3 e 4 a temperatura de 1823K (1550°C).

Nesta figura pode-se observar que as pelotas 1 e 2 apresentam praticamente tempos similares para atingir a fração de reação de 0,99 (10 minutos) e as pelotas 3 e 4 tem também tempos semelhantes de redução para atingir a fração de reação de 0,99 (4,5 minutos). As frações de reação de 0,64 e 0,74 são atingidos em 1 minuto para as pelotas 1 e 2, respectivamente e aos 5 minutos de ensaio atingem frações de reação de 0,96 e 0,97, respectivamente.

A figura 53 mostra que a fração de reação de 0,99 das pelotas 3 e 4 é atingida em 4,5 minutos, reduzindo a menos da metade o tempo de redução quando comparado com a pelota sem e com adição de 1% Fe-75%Si (pelotas 1 e 2). Nesta temperatura a evolução da redução das pelotas 3 e 4 é similar.

A figura 54 mostra as reduções das pelotas 1, 2, 3 e 4 submetidas à temperatura isotérmica de 1873K (1600°C). Nesta figura pode-se observar o comportamento semelhante das pelotas 1, 2 3 e 4 a 1773K (1500°C) e a 1823K (1550°C), no entanto, frações unitárias de reação são obtidas com tempos bem menores: de 5 minutos (pelotas 1 e 2) e 1,5 minutos (pelotas 3 e 4).

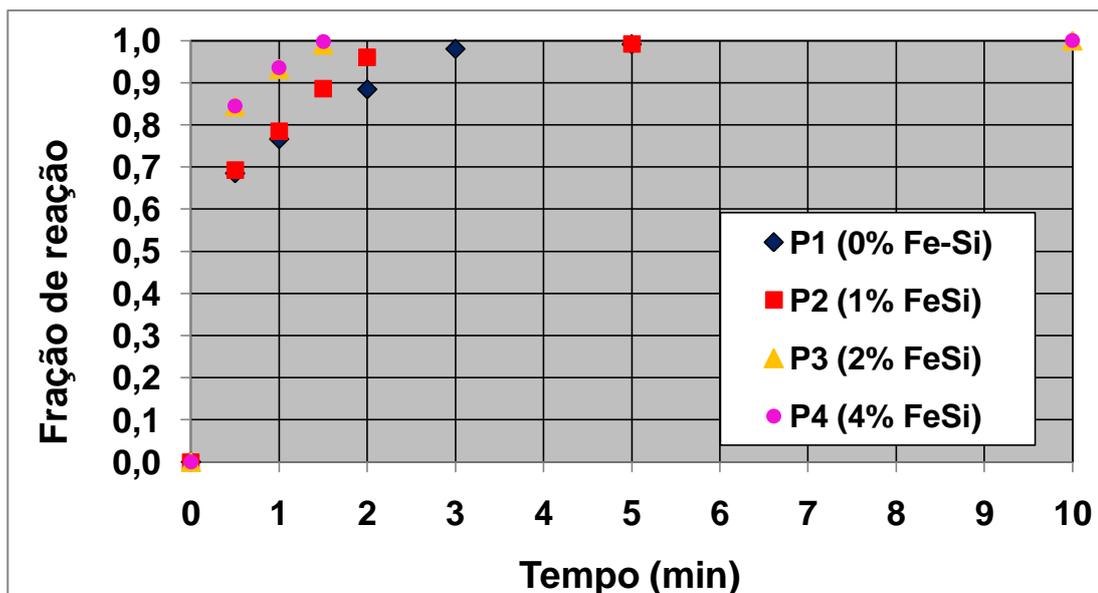


Figura 54. Comparação das reduções das pelotas 1, 2, 3 e 4 a temperatura de 1873K (1600°C).

Resumindo: Para se atingir a fração de reação de 0,99, o efeito da adição de Fe-75%Si no tempo de redução é muito sensível à temperaturas baixas (1500°C) e o melhor resultado foi obtido com adição de 2% de Fe-75%Si (5 minutos) como foi mostrado na tabela 23.

5.1.3. Influência da adição de fluxantes

Tendo em vista o melhor resultado obtido com adição de 2% de Fe-75%Si na composição da pelota, se procedeu a pesquisar a influência da adição de fluxantes na evolução da redução das pelotas auto-redutoras de cromita, com o objetivo de provocar a presença de fase escória e observar a evolução da redução ao longo do tempo. Esta influência foi analisada através da redução utilizando-se curvas de fração de material reagido ao longo do período de reação de cada pelota.

Nesta análise comparativa, utilizaram-se as pelotas 3 e 5, com pesos semelhantes. A pelota 3 foi formulada para evitar a formação da fase escória líquida, a temperatura de 1500°C, e a pelota 5 tem na sua composição adições de 2,88% de sílica e 3,83% de cal dolomítica hidratada, com a finalidade de provocar a presença de fase escória líquida. A figura 55 mostra as reduções para estas pelotas auto-redutoras à temperatura de 1773K (1500°C).

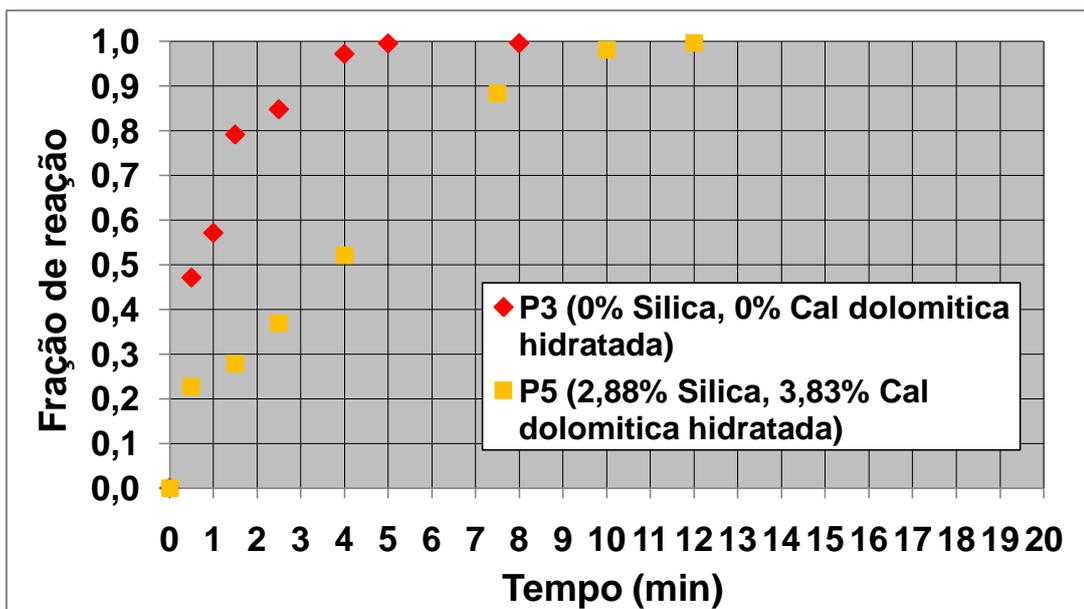


Figura 55. Comparação das reduções das pelotas 3 e 5, na temperatura de 1773K (1500°C).

A figura 55 mostra que o tempo de redução da pelota 3 (P3), sem adição de fluxantes, é de 5 minutos, para atingir fração unitária de reação. A adição de sílica (2,86%) e cal dolomítica hidratada (3,81%) na pelota 5 (P5), aumenta esse tempo de redução para 12 minutos, ou seja, mais que o dobro do tempo da P3. Esta diferença de comportamento é creditada a:

- i. Na pelota 3 (sem adição de fluxantes), a reação indireta (gás/sólido) foi favorecida, pois, o início da formação de fase líquida (escória) deve ter ocorrido após a redução de cromita já estar praticamente completa e;
- ii. Na pelota 5 (com adição de fluxantes), devido a formação mais rápida de escória, em relação à pelota 3, a reação de redução gás/sólido (mais rápida) foi prejudicada. Neste caso, conforme resultado mostrado na figura 55 indica que houve uma formação gradual de escória, tal que a fase escória que foi se formando encobriu as partículas de cromita dificultando a redução por CO.

5.2 Análise Micro-estrutural

As pelotas após os ensaios foram examinadas metalograficamente em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de tentar entender a evolução da redução, ao longo do tempo e das reações para as pelotas ensaiadas a diferentes temperaturas.

5.2.1. Gradiente de temperatura na direção radial da pelota

Nas pelotas auto-redutoras de cromita, observou-se por imagem de elétrons retro-espalhados do MEV, que existe uma diferença entre a superfície e a parte central da pelota, quanto a evolução da redução ao longo do tempo, evidenciando um gradiente de temperatura na direção radial da pelota. Este gradiente de temperatura é maior no início e diminui conforme a reação progride, tendendo a desaparecer no final da reação, sendo decorrente da transferência de calor e da reação bastante endotérmica de redução de cromita por carbono. Estas diferenças, estão apresentadas nas figuras 56 a 62.

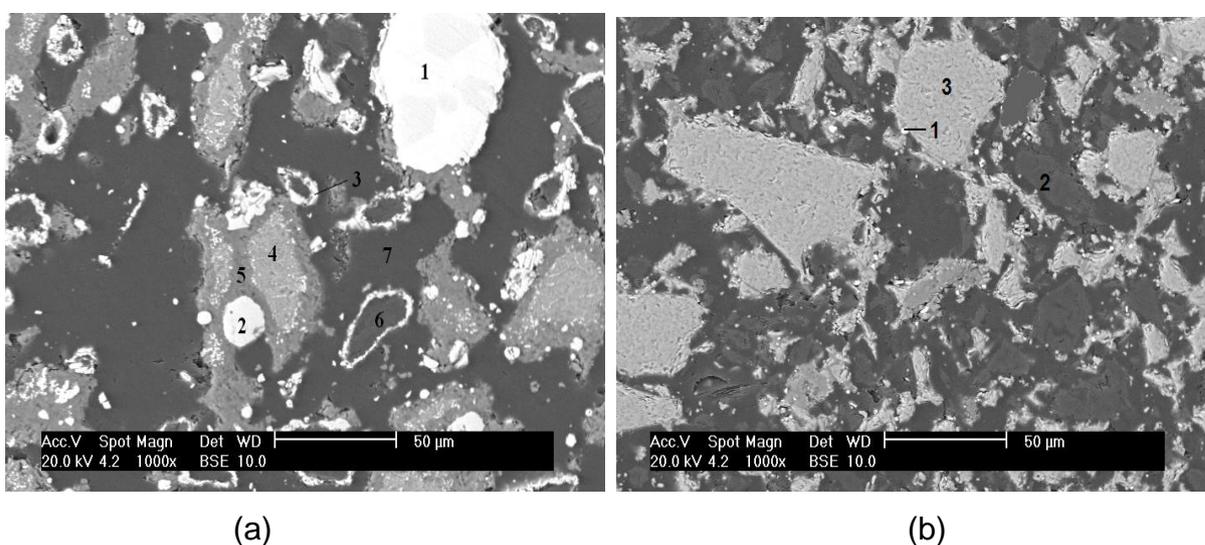


Figura 56. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-75%Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 0,5 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

Na figura 56, pode-se ver a morfologia na superfície e no centro da pelota auto-redutora, com exposição da pelota 1 (P1) a 1773K (1500°C) durante 0,5 minutos, Observa-se que na superfície, houve uma evolução sensível da redução, com partículas de cromita sendo reduzidas (indicação 4, figura 56a) e inclusive com coalescimento parcial da fase metálica (indicações 1, 2 e 3, figura 56a). As partículas de carbono (indicação 6, figura 56a) estão recobertas de fase metálica. A porosidade foi preenchida com resina de embutimento (indicação 7, figura 56a). O contraste da periferia com o núcleo da pelota é bastante grande. No centro da mesma pelota verifica-se uma redução ainda incipiente com presença de algumas partículas metálicas pequenas junto às superfícies das partículas de cromita (indicação 1,

figura 56b). Nas partículas grandes de cromita (indicação 3, figura 56b) praticamente não se observa que se tenha ocorrida a reação de redução.

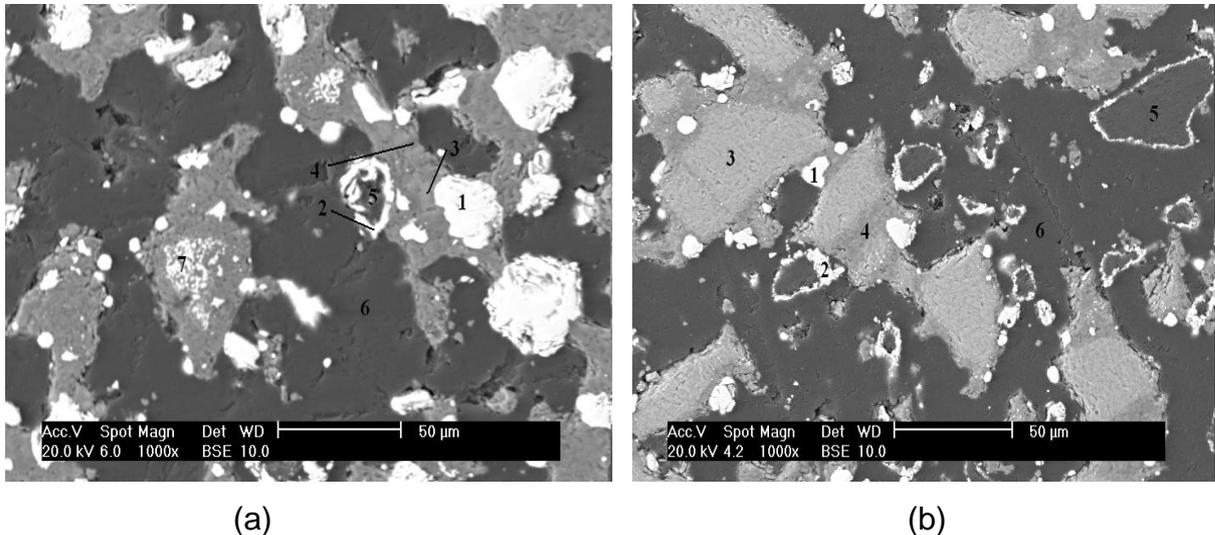


Figura 57. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-75%Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 2,5 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

Na figura 57, para a mesma pelota 1 (P1) da figura 56, submetida à temperatura de 1773K (1500°C), durante 2,5 minutos, pode-se observar que na periferia da pelota a redução das partículas de cromita é quase completa (veja figura 60b: morfologia com fração de reação média de 0,98) e com bom coalescimento da fase metálica. Na região central da pelota ocorreu apenas a redução das partículas finas de cromita e na superfície a redução das partículas grandes. Nessas partículas grandes (indicação 3, figura 57b) a cromita aparentemente não sofreu redução. O grau de redução (57b) no centro da pelota após 2,5 minutos a 1773K (1500°C) indica ser menor do que ocorre na superfície da pelota após 0,5 minutos a mesma temperatura.

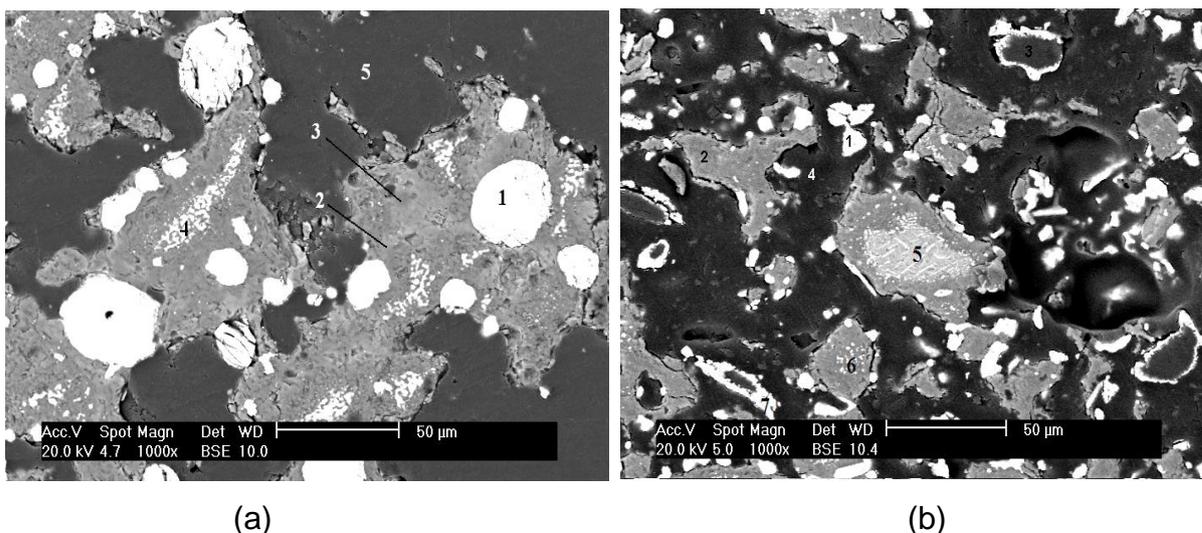


Figura 58. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 5 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

Nas figuras 58 a 62 estão mostradas as evoluções subsequentes da redução da cromita, para tempos de 5, 10, 28 e 120 minutos e o coalescimento da fase metálica. Na região periférica da pelota, como já estava praticamente reduzida em 2,5 minutos, nota-se preponderantemente a evolução do coalescimento da fase metálica. As grandes diferenças de morfologias entre as regiões central e superficial da pelota vão se diminuindo com o tempo, pois as diferenças de temperaturas também vão se diminuindo. No limite (figura 62, 120 minutos a 1773K) praticamente não se nota a diferença.

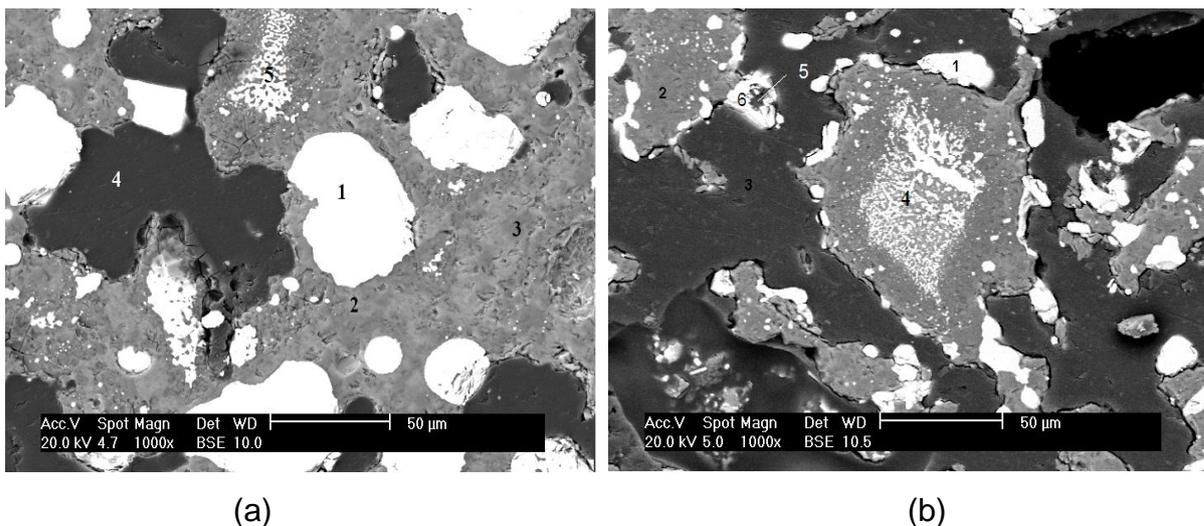


Figura 59. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 10 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

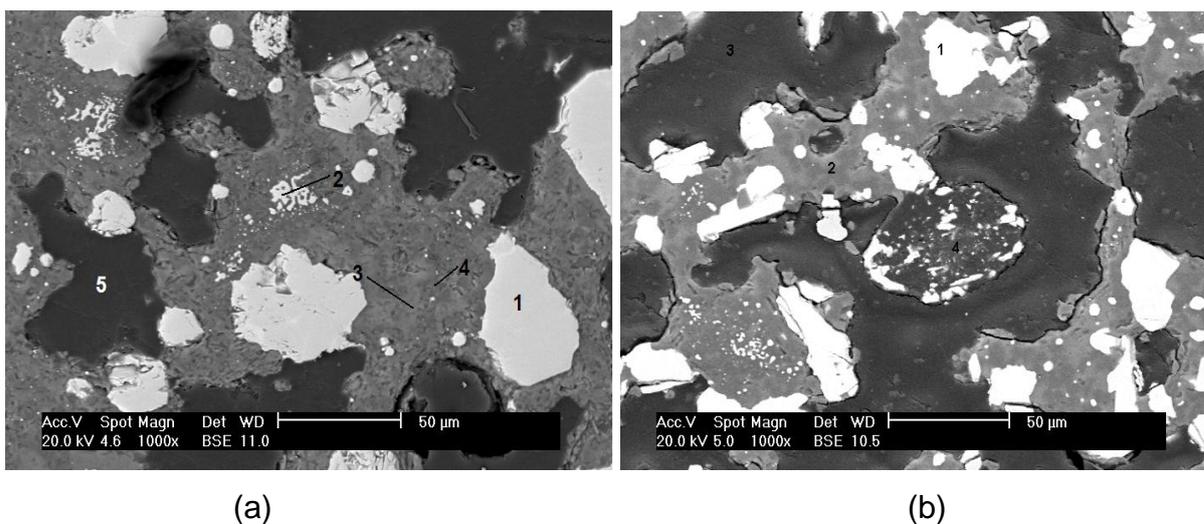


Figura 60. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 28 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

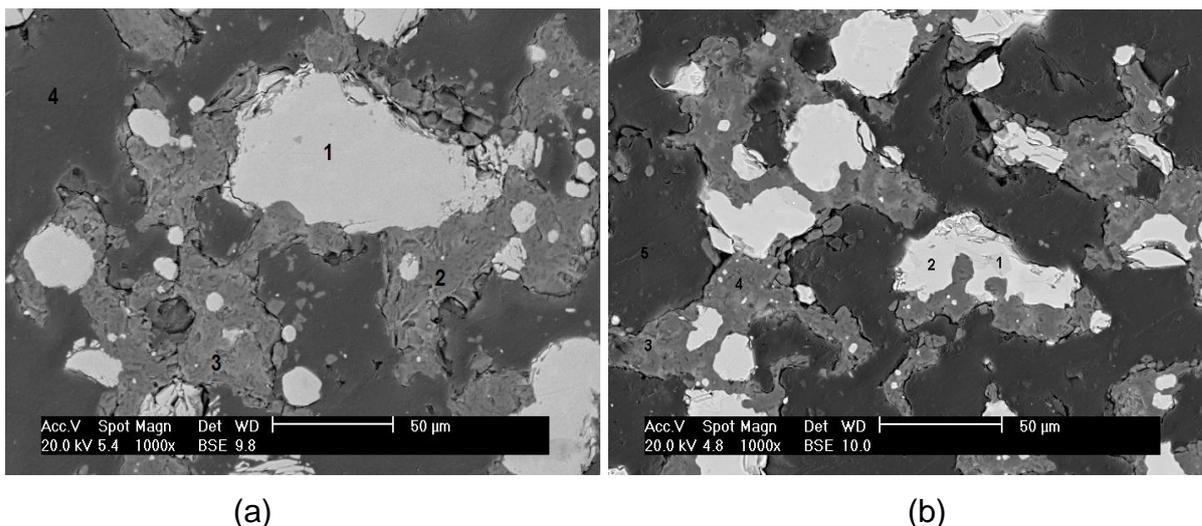


Figura 61. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 40 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

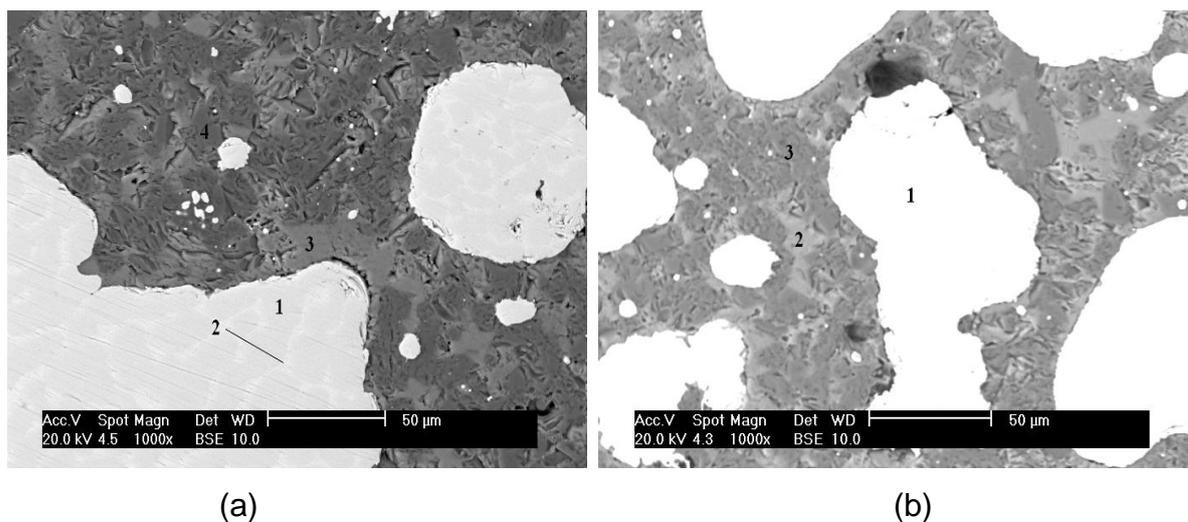


Figura 62. Pelota 1 (P1): cromita, coque de petróleo e cimento (sem Fe-Si e sem fluxante), a 1773K (1500°C), durante 120 minutos. (a) superfície da pelota 1, (b) centro da pelota 1.

Na figura 62, pode-se ver que a morfologia na superfície e no centro da pelota auto-redutora é similar, ambas atingindo a fração de reação unitária, após 120 minutos de ensaio. São constituídos de fase metálica bem coalescida, contendo 62% Cr e 30% Fe (indicação 1, figura 62b) e de uma fase contínua de escória. A porosidade formada anteriormente foi praticamente preenchida pela escória,

ocasionando uma contração da pelota reduzida. As fases presentes na escória (indicações 2 e 3, figura 62b) contêm 0,7% Cr e 0,5% Cr, respectivamente.

Nas figuras 56-62, pode-se ver que a porosidade da pelota favorece a redução indireta via intermediários gasosos (CO/cromita). Com a formação de escória encobrindo a cromita e o redutor, o mecanismo mais atuante passa a ser C/cromita dissolvida na escória ou C dissolvido na fase metálica/cromita contida na escória.

O coalescimento da fase metálica, por outro lado, é favorecido pela formação de escória. As partículas de cromita reduzidas são constituídas de componentes refratários (Al_2O_3 , MgO, além de CrO remanescente) e estes ao se dissolverem na escória liberam as partículas finas de metais, favorecendo assim o seu coalescimento.

A redução da pelota auto-redutora, independente da sua composição, acontece de forma não isotérmica apesar de ser ensaiada numa temperatura isotérmica, devido: às reações endotérmicas, ao tamanho das pelotas e a transferência de calor para dentro da pelota.

5.2.2 Produtos de reação

Pelo fato dessa diferença morfológica entre a superfície e o centro da pelota far-se-á a análise dos produtos de reação no **centro** das pelotas para observar melhor a evolução da redução, após o embutimento a frio e na temperatura de 1773K (1500°C), tomando-se sempre a fração de reação da pelota como uma média da evolução da redução. Morfologias similares foram observadas nas outras duas temperaturas de 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C).

A análise dos produtos de reação foi feita em cada um dos cinco grupos de pelotas auto-redutoras utilizadas neste trabalho (pelotas 1, 2, 3, 4 e 5) submetidas à temperatura de 1773K (1500°C).

5.2.2.1. Análise dos produtos de reação na temperatura de 1773K (1500°C) da pelota 1 (P1)

A figura 63 mostra a pelota auto-redutora antes de ser reduzida, onde pode-se observar cinco diferentes fases. A tabela 24 mostra a composição química das fases. A partícula 1 é uma cromita contendo alumina e magnésia com teor de Cr de 44,90% e teor de Fe de 16,35%. A partícula 2 é um silicato de magnésio, sendo a ganga do minério. A partícula 3 é um silicato de magnésio, portanto uma ganga com

baixos teores de Cr (1,2%) e Fe (8,88%) e a partícula 4 é uma outra impureza não detectada na caracterização do minério (tabela 12).

As partículas do cimento, material que foi adicionado em teores de 5%, como aglomerante na composição da pelota 1, não foram, detectadas pela análise de microscopia eletrônica de varredura por espectro de dispersão de energia (EDS), já que as partículas de cimento formam primeiramente um gel, que precipita partículas extremamente finas de difícil detecção.

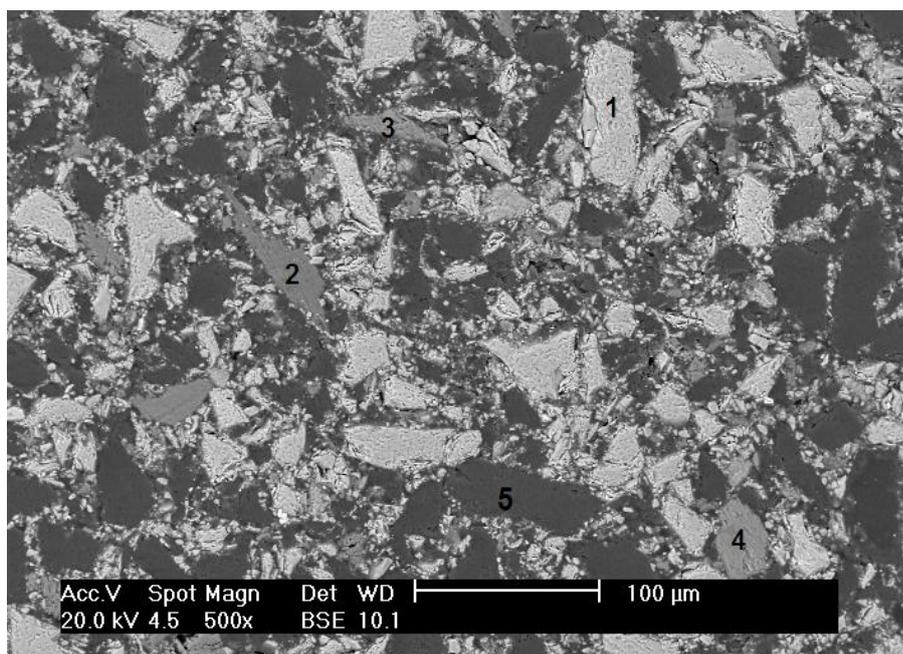


Figura 63. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 500x. Microestrutura no centro da pelota 1, antes de ser reduzida (17,37% coque de petróleo).

Tabela 24. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Figura 63.

Fase	O	C	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	13,23	-	12,26	12,82	0,45	-	44,90	16,35
2	23,16	-	23,91	1,26	48,50	-	1,27	1,90
3	21,95	-	25,51	1,31	41,16	-	1,20	8,88
4	20,02	-	12,27	10,96	31,84	12,16	2,11	10,63
5	-	~100,00	-	-	-	-	-	-

As figuras 64 a 69, com aumento de 1000 vezes, mostram a evolução com o tempo da redução da pelota 1 (P1), contendo na sua composição 17,37% de coque de petróleo, sem a adição de Fe-75%Si, realizada a temperatura de 1773K (1500°C).

A figura 64 mostra a região central da pelota 1 com fração de reação média de 0,40 e 0,5 minutos de ensaio. Na parte periférica da pelota desenvolveu-se a maior parte da redução (figura 56a) e na parte central analisada mostra que praticamente não se verificou a redução. Nesta região, a redução só ocorreu em partículas de cromita bastante finas (indicação 1 da figura 64).

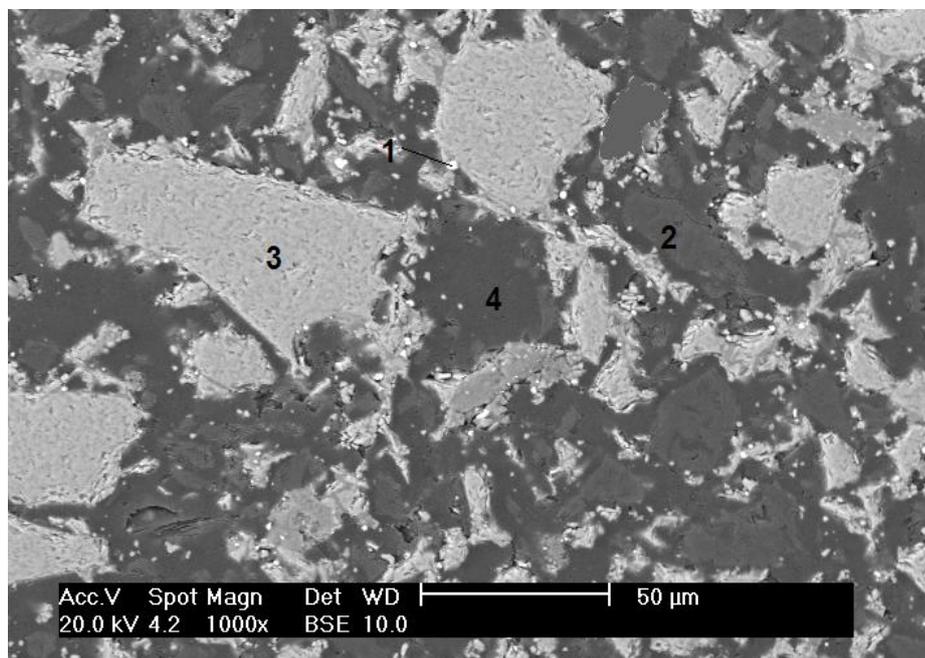


Figura 64. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,40$; 0,5 minutos).

Tabela 25. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (0,5 minutos). Figura 64.

Indicação	Fases presentes
1	Glóbulo metálico
2	Coque de petróleo
3	Cromita
4	Resina de embutimento

A figura 65 mostra a pelota 1 com fração de reação média de 0,72 e 2,5 minutos de ensaio apresentando fase metálica com 46,5%Cr e 58,1%Cr (indicações 1 e 2, tabela 26). Observa-se um enriquecimento de cromo ao longo do tempo e a formação de fase inicial de escória contendo óxidos de magnésio, alumínio, silício, cálcio e 1,1%Cr (indicação 4, tabela 26), provavelmente formada pelo cimento, partículas finas de ganga e pela cromita fina reduzida. As partículas maiores de cromita praticamente não se reduziram (indicação 3, tabela 26). Nesta figura pode-se ainda observar que aqueles pequenos nódulos metálicos (indicação 1, figura 64) cresceram pela redução de partículas finas de cromita, coalescendo na superfície das partículas grandes de cromita e propiciando uma formação incipiente de fase escória não contínua. Além disso, existe a presença de partículas de carbono (indicação 5, tabela 26) recobertas de fase metálica, pelo contato íntimo dessas com a cromita (fina provavelmente aderente). Verifica-se que todas as partículas de carbono se apresentam completamente semelhantes. A explicação deste fenômeno é ainda uma questão aberta. Nota-se também que a pelota apresenta grande porosidade, preenchida pela resina de embutimento (indicação 6, tabela 26), favorecendo a redução pela reação gás/sólido.

Então, pode-se dizer que a redução é decorrente, nesse estágio, de diversos mecanismos simultâneos, tais como: i) redução via CO/cromita; ii) redução C/cromita; iii) redução via C dissolvido na fase metálica/cromita iv) redução do CrO dissolvido pelo carbono da fase metálica e v) reação de Boudouard com carbono da fase metálica.

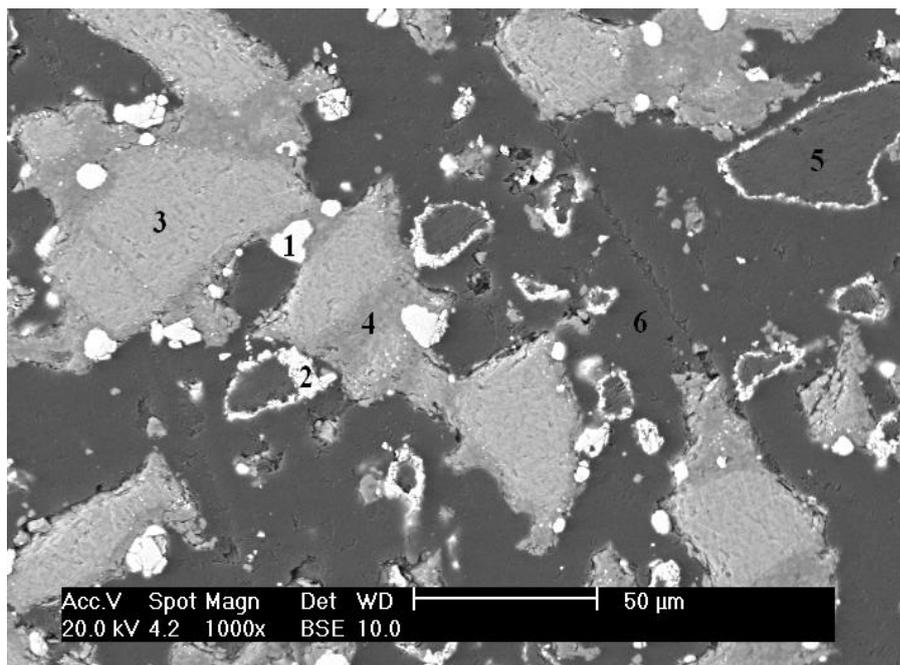


Figura 65. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,72$; 2,5 minutos).

Tabela 26. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (2,5 minutos). Figura 65.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,54	-	-	0,46	-	0,54	0,33	46,54	43,60
2	-	9,16	-	-	0,63	-	0,49	0,45	58,05	31,23
3	11,45	-	12,29	14,73	0,47	0,34	-	-	42,60	18,12
4	16,48	-	28,02	23,98	20,49	8,93	-	-	1,10	1,00
5	Coque de petroleo									
6	Resina de embutimento									

Convertendo os teores (indicação 4, tabela 26) do EDS a seus óxidos obtêm-se a composição da escória como mostra a tabela 27. Utilizando o software Factsage, determinou-se a temperatura *líquidus* e a temperatura *sólidus* da escória, sendo de 2013K (1741°C) e 1499K (1258°C), respectivamente, com 66 % da escória na forma líquida e 32,6 % como precipitado $MgAl_2O_4$, a 1773K (1500°C). Os resultados obtidos estão bastante coerentes com esta avaliação.

Tabela 27. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 26, indicação 4.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO
23,78	46,12	22,35	6,36	0,73	0,65

A figura 66 mostra a pelota 1 (P1) com fração média de reação de 0,78 e 5 minutos de ensaio. O centro da pelota apresenta fase metálica com 63,9%Cr (indicação 1, tabela 28) e 2,3% Cr na escória (indicação 2, tabela 28). A escória é formada por óxidos de magnésio, silício, cálcio e alumínio (indicação 2, tabela 28) mas não é contínua. Esta figura mostra uma partícula de cromita (indicação 5, tabela 28) apresentando gotículas metálicas na superfície e trincas preenchidas de fase metálica no seu interior. Além disso, permanece a presença de partículas de carbono cobertas de fase metálica, (indicação 3, tabela 28) e porosidade na pelota (indicação 4, tabela 28), favorecendo a continuação da reação gás-sólido.

Nesta figura pode-se observar um nódulo metálico de 63,93%Cr (indicação 1, tabela 28). O coalescimento dos nódulos metálicos é proporcionado pela formação incipiente de fase escória, como foi dito anteriormente. A ganga da superfície de cromita é removida e dissolvida na escória, liberando a fase metálica e favorecendo o seu coalescimento, resultando em novas superfícies de cromita susceptíveis a redução. Além disso a cromita dispersa na escória é reduzida pelo carbono dissolvido na fase metálica e transferido a este, propiciando o seu crescimento. Essas gotículas metálicas carbonetadas dispersas na escória circundante prosseguem reduzindo o óxido de cromo dissolvido na mesma. A ganga dissolvida na escória vinda da superfície da cromita tem uma alta temperatura *líquidus* por ser um aluminato de magnésio, diminuindo o teor de fase líquida de 66% para 41% da escória como será dito mais adiante, dificultando o coalescimento da fase metálica. A presença de fase escória (indicação 2, tabela 28), sendo este um silicato de magnésio, indica que se originou da ganga do minério das partículas do tipo 2 e 3 (tabela 24).

Os mesmos mecanismos verificados para 2,5 minutos a 1773K (1500°C), continuam atuantes para 5 minutos na mesma temperatura.

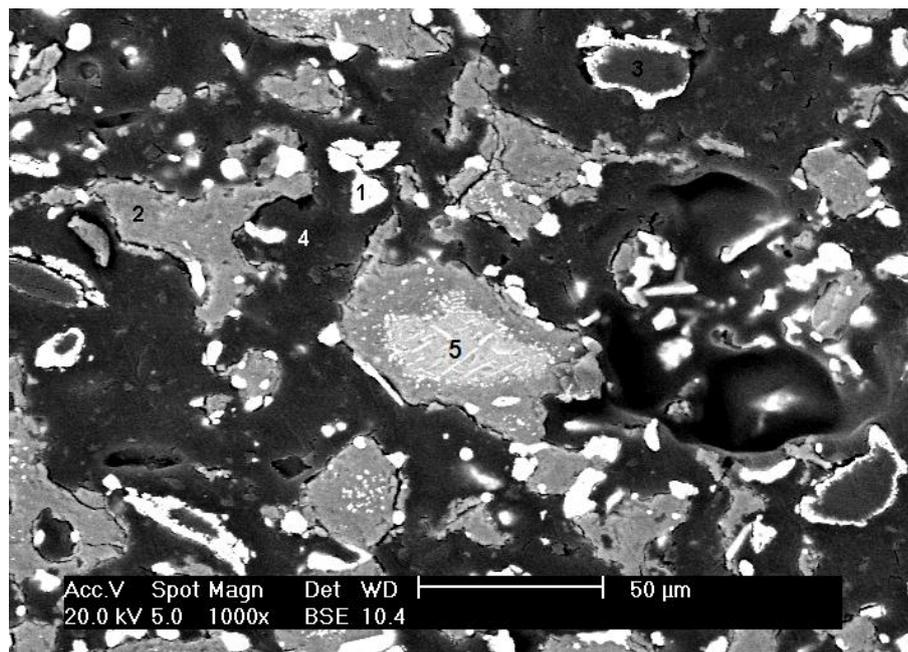


Figura 66. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,78$, 5 minutos).

Tabela 28. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (5 minutos). Figura 66.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	-	6,47	-	-	0,21	-	63,93	29,39
2	24,50	-	38,03	0,60	31,31	2,35	2,29	0,93
3	Coque de petróleo							
4	Resina de embutimento							
5	Cromita sendo reduzida							

Não se fez a análise por EDS da escória circundante da cromita que está sendo reduzida, porém pelo aspecto da micrografia, possivelmente a temperatura *líquidus* e a temperatura *sólidus* da escória, se encontram numa faixa acima de 1773K (1500°C). Utilizando o software Factsage, determinou-se a temperatura *líquidus* e a temperatura *sólidus* da escória (indicação 2, figura 66), de forma parcial, sendo de 2032K (1759°C) e 1447K (1174°C) respectivamente, como mostra a tabela 29, tendo-se cerca de 40,7 % da escória na forma líquida e 56,3% como precipitado Mg_2SiO_4 .

Tabela 29. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 28, indicação 2.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO
45,19	1,62	47,83	2,38	2,13	0,85

A figura 67 mostra a parte central da pelota 1 (P1), com fração média de reação de 0,86 e 10 minutos de ensaio. O centro da pelota apresenta fase metálica com 63,28%Cr (indicação 1, tabela 30) com 2,13% e 1,21% Cr na escória (indicações 2 e 3, tabela 30). Têm-se “escórias” de duas composições diferentes, formadas por óxidos de magnésio, silício, cálcio e alumínio, sendo a primeira uma escoria propriamente dita (indicação 2, tabela 30) decorrente da ganga e do cimento, e a segunda “escória” é basicamente um aluminato de magnésio, decorrente do material refratário constituinte da cromita, (indicação 3, tabela 30). Esta figura mostra uma partícula de cromita com maiores trincas e uma delas (trinca) contém bastante fase metálica, porém sem maior coalescimento. A pelota continua porosa (presença de resina de embutimento, indicação 4, tabela 30).

Nesta figura pode-se observar um maior crescimento dos nódulos metálicos e que a redução de partículas de cromita que ficaram dispersas na escória foi quase completa, mas devido a alta temperatura *líquidus* da escória (tabela 31) as partículas metálicas não coalesceram e permaneceram dispersas na escoria. Pelo fato de não existir fase contínua de escória e de apresentar alta porosidade na pelota, pode-se dizer que houve atuação de mecanismos já descritos de redução.

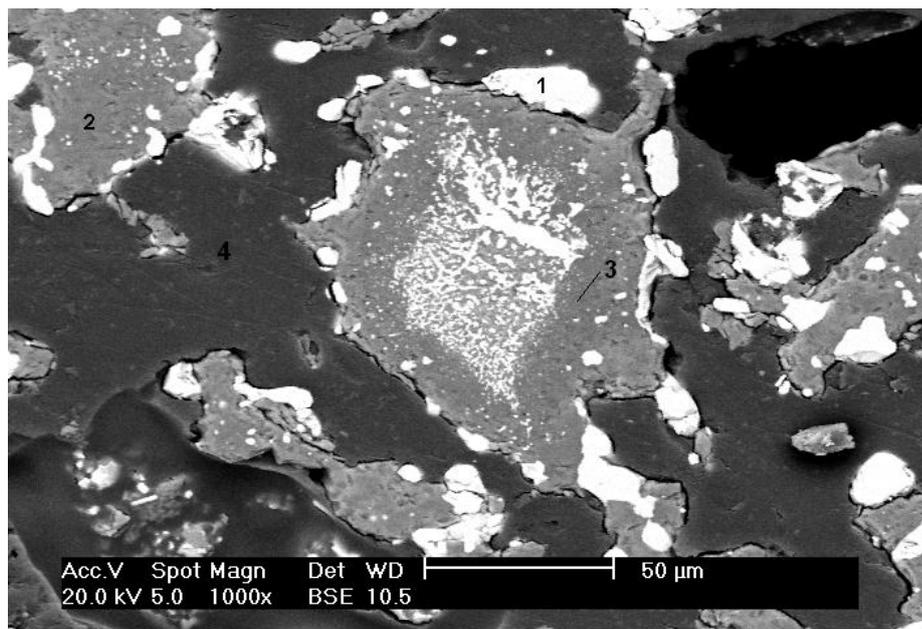


Figura 67. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,86$, 10 minutos).

Tabela 30. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (10 minutos). Figura 67.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	-	10,14	-	-	0,26	-	63,28	26,23
2	24,18	-	31,78	0,40	30,33	10,48	2,13	0,7
3	21,39	-	37,40	32,21	5,17	2,10	1,21	0,53
4	Resina de embutimento							

Convertendo os teores (indicações 2 e 3, tabela 30) do EDS a seus óxidos obtiveram-se as temperaturas *líquidus* de cada uma delas, sendo a primeira de 1973K (1700°C) e a segunda de 2373K (2100°C), como mostra a tabela 31.

Tabela 31. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 30, (indicações 2 e 3) com estimativas das temperaturas *líquidus*.

Fase	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
2	31,12	60,75	5,53	1,47	0,79	0,34	1700
3	38,43	1,1	47,16	10,65	2,02	0,65	2100

A figura 68 mostra a fase metálica bem coalescida (partículas brancas e grandes) rodeada de escória contendo ainda partículas pequenas de fase metálica,

provavelmente remanescente na partícula de cromita reduzida e que não coalesceu. As análises por EDS das fases presentes no metal, indicadas na figura 68, estão apresentadas na tabela 32. No metal (partícula grande) estão presentes duas fases, uma fase rica com 73,5%Cr e a outra de teor mais baixo, com 45% Cr. O teor de carbono na fase metálica é 7,4%, como era de se esperar. As “escórias” formadas ainda não são homogêneas apresentando composições diferentes, a primeira (indicação 3, tabela 32) contem óxidos de silício, magnésio e cálcio com pequenos teores de óxido de alumínio, tendo um teor de cromo de 0,92%. e na segunda (indicação 4, tabela 32), predomina óxidos de Al, Mg e Si, tendo um teor de cromo de 1,27%. Os baixos teores de cromo na escória corroboram que a redução neste caso foi praticamente completa conforme indicado pela fração de reação.

A alta temperatura *líquidus* das escórias (tabela 33), indica provavelmente alta viscosidade, conservando a forma original da pelota, mantendo a porosidade (indicação 5, tabela 32) e prejudicando a coalescência total da fase metálica.

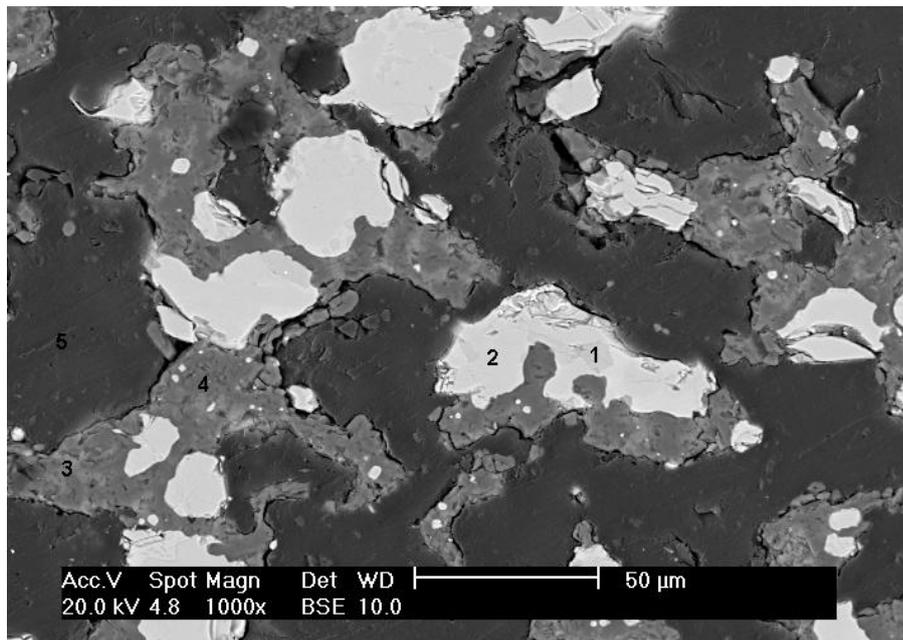


Figura 68. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{\text{média}} = 0,99$, 40 minutos).

Tabela 32. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (40 minutos). Figura 68.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Fe
1	-	7,93	-	-	17,47	0,59	0,39	-	44,97	28,66
2	-	7,41	-	-	0,45	0,48	0,27	-	73,53	17,86
3	16,62	-	31,86	1,32	22,59	-	-	26,46	0,92	0,23
4	20,61	-	20,67	35,45	20,00	-	-	1,02	1,27	0,97
5	Resina de embutimento									

Convertendo os teores (indicações 2 e 3, tabela 32) do EDS a seus óxidos obtiveram-se as temperaturas *líquidus* de cada uma delas, sendo as duas de 2173K (1900°C) como mostra a tabela 33.

Tabela 33. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 32, indicações 3 e 4.

Fase	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
3	36,61	3,44	33,38	25,54	0,83	0,2	1900
4	15,98	62,13	19,88	0,66	0,77	0,58	1900

As figuras 64 a 68 mostram a evolução da redução da pelota 1 (P1) com o tempo onde pode-se observar o seguinte:

- A redução se inicia via intermediários gasosos CO/cromita e C/cromita, com redução das partículas finas de cromita e redução preferencial de ferro nas partículas grandes de cromita, com formação incipiente de escória;
- A escória incipiente formada contém CrO dissolvido sendo este reduzido pelo carbono contido na fase metálica ou pelas partículas de carbono em contato com a escória;
- As partículas grandes de cromita reduzidas na sua periferia formam fase metálica e encobrem a parte não reduzida da cromita com componentes refratários (MgO e Al₂O₃ principalmente);
- A reação de Boudouard seria gerada pelo carbono dissolvido na fase metálica que encobre as partículas de carbono, principalmente;
- Continua a redução das partículas grandes de cromita, provavelmente pelo CO observando-se que a metalização é facilitada pela presença de trincas;

- f) Esta cromita já reduzida forma pequenas gotículas metálicas que coalesce e forma nódulos metálicos da liga ferro-cromo alto carbono;
- g) Há um enriquecimento de cromo no metal até atingir ~60%;
- h) A pelota reduzida permaneceu bastante porosa;
- i) A escória produzida deve ser viscosa, porque não preencheu os vazios e tampouco afetou a integridade da pelota reduzida.

5.2.2.2 Comparações quanto à evolução da redução das pelotas P1, P2 e P3, na temperatura de 1773K (1500°C)

As figuras 69 a 77, com aumento de 1000 vezes, mostram a evolução da redução com o tempo, no centro das pelotas P1, P2 e P3 com adições de 0%, 1% e 2% de Fe-75%Si, respectivamente, na temperatura de 1773K (1500°C).

As figuras 69 - 71 mostram que com 0,5 minuto de ensaio e frações médias de reação de 0,4, 0,54 e 0,47 das pelotas P1, P2 e P3, respectivamente, praticamente não apresentam diferenças.

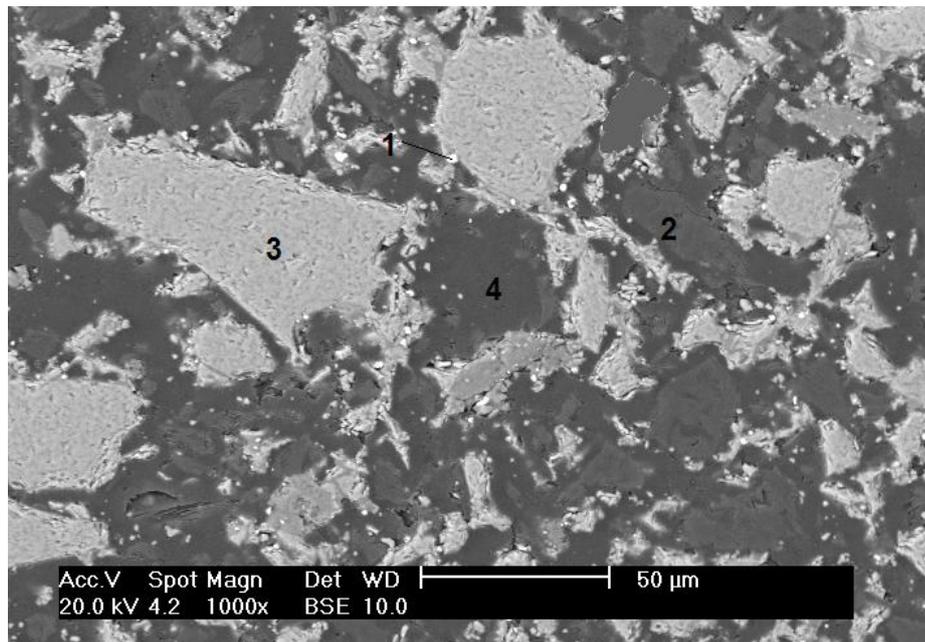


Figura 69. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,40$; 0,5 minutos).

Tabela 34. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (0,5 minutos). Figura 69.

Indicação	Fases presentes
1	Glóbulo metálico
2	Coque de petróleo
3	Cromita
4	Resina de embutimento

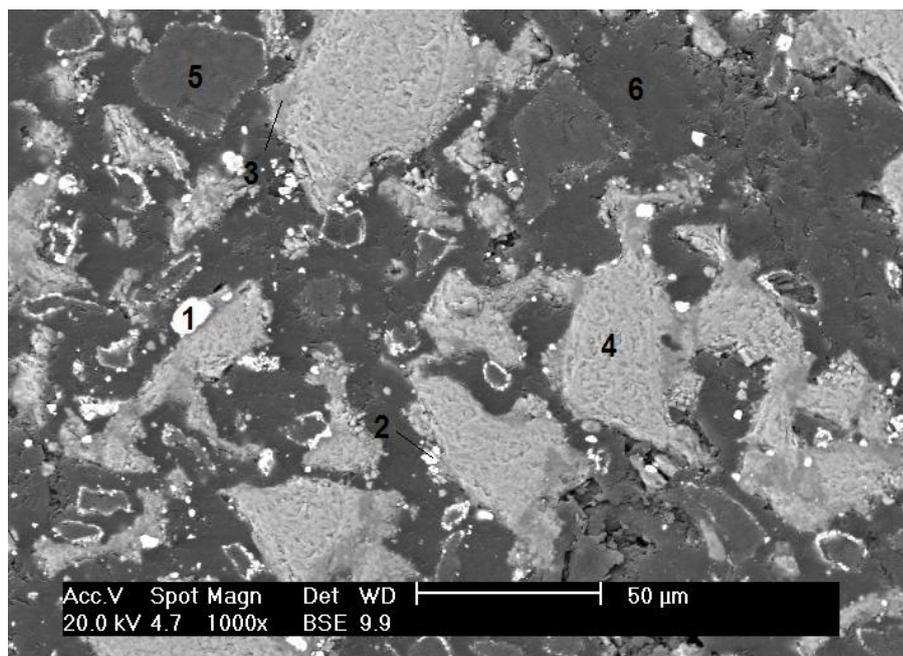


Figura 70. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 2 (17,19% coque de petróleo e 1% Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,54$; 0,5 minutos).

Tabela 35. Composição química do centro da pelota 2 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (0,5 minutos). Figura 70.

Fase	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	11,42	-	-	0,37	-	0,73	0,34	22,32	64,81
2	-	7,84	-	-	0,49	-	0,84	0,24	22,56	68,03
3	14,29	-	10,15	9,05	32,55	25,82	-	-	6,94	1,20
4	Cromita									
5	Coque de petróleo									
6	Resina de embutimento									

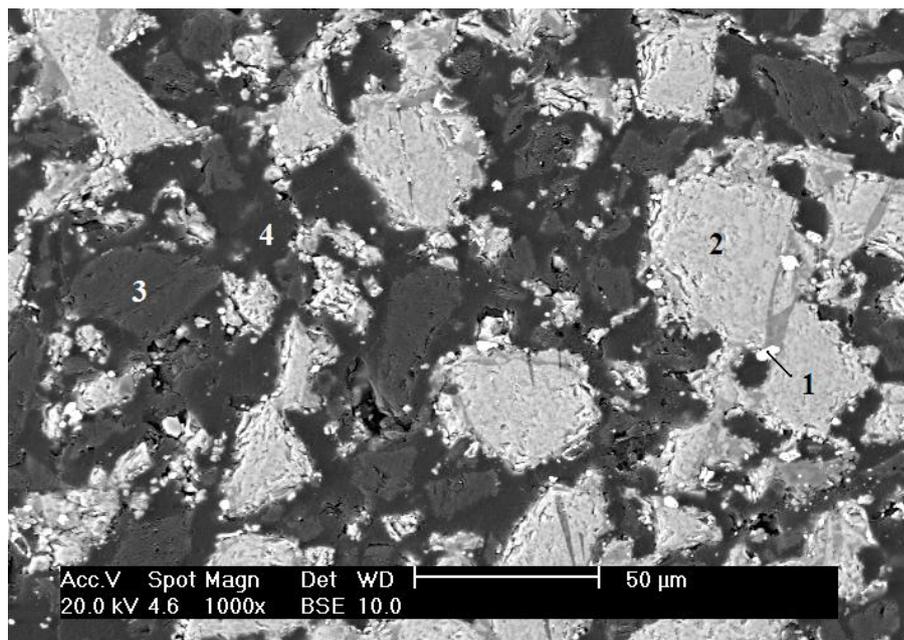


Figura 71. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 3 (17% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,47$; 0,5 minutos).

Tabela 36. Composição química do centro da pelota 3 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (0,5 minutos). Figura 71.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	5,17	-	-	0,55	-	0,63	0,51	5,59	87,55
2	Cromita									
3	Coque de petróleo									
4	Resina de embutimento									

As figuras 72 a 74 mostram a similaridade morfológica, das fases presentes nas pelotas 1, 2 e 3 (P1, P2 e P3) quanto à redução, com frações médias de reação de 0,72, 0,79 e 0,84, respectivamente, em 2,5 minutos de ensaio. Na figura 72, observa-se que as partículas grandes de cromita da P1 não foram reduzidas, enquanto que nas P2 e P3 (figuras 73 e 74, respectivamente) as partículas grandes de cromita estão sendo reduzidas, apresentando trincas com líquido metálico (indicação 4, tabela 38) e (indicação 4 e 6, tabela 39). Além disso, vê-se maior volume de escória nas figuras 73 e 74.

A redução se dá pelos mecanismos citados anteriormente.

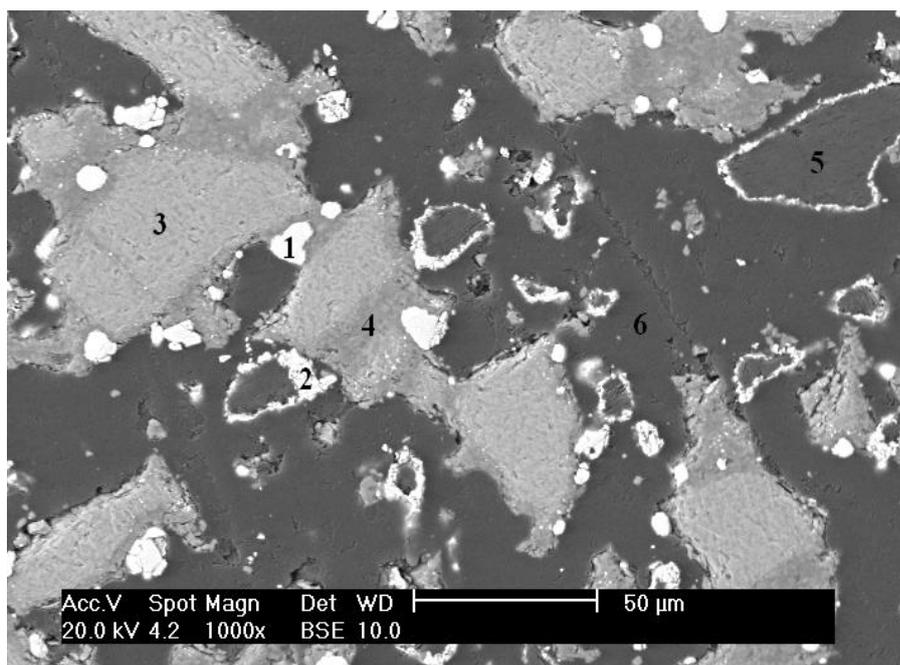


Figura 72. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,72$; 2,5 minutos).

Tabela 37. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (2,5 minutos). Figura 72.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,54	-	-	0,46	-	0,54	0,33	46,54	43,60
2	-	9,16	-	-	0,63	-	0,49	0,45	58,05	31,23
3	Cromita									
4	16,48	-	28,02	23,98	20,49	8,93	-	-	1,10	1,00
5	Coque de petróleo									
6	Resina de embutimento									

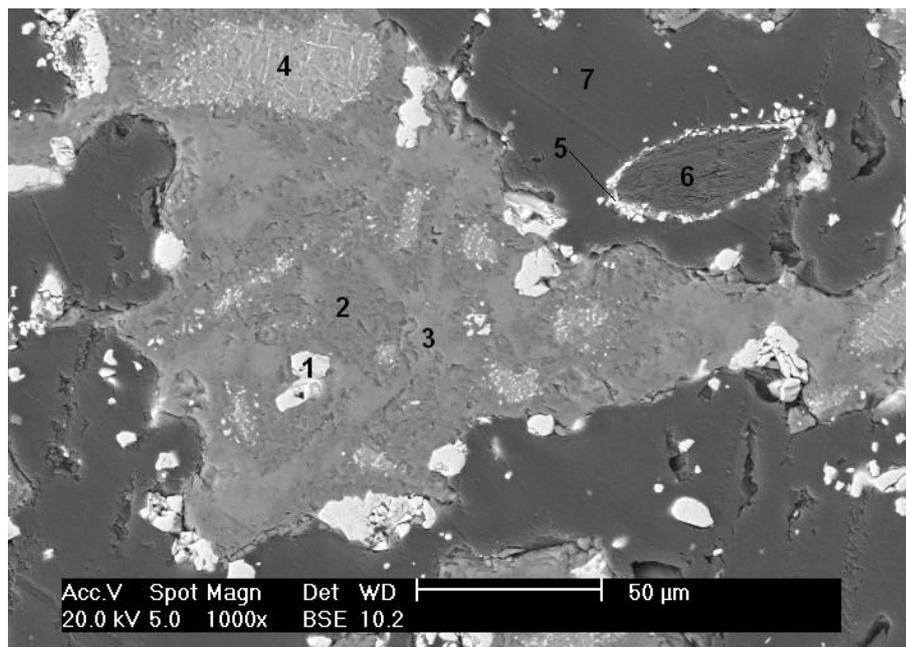


Figura 73. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 2 (17,19% coque de petróleo e 1% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,79$, 2,5 minutos).

Tabela 38. Composição química do centro da pelota 2 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (2,5 minutos). Figura 73.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	-	3,27	-	-	0,27	-	68,27	28,19
2	21,73	-	40,55	0,85	32,41	2,25	1,54	0,67
3	17,94	-	6,08	10,43	29,04	34,93	0,92	0,66
4	Cromita sendo reduzida							
5	-	14,45	-	-	0,59	-	57,87	27,09
6	Coque de petroleo							
7	Resina de embutimento							

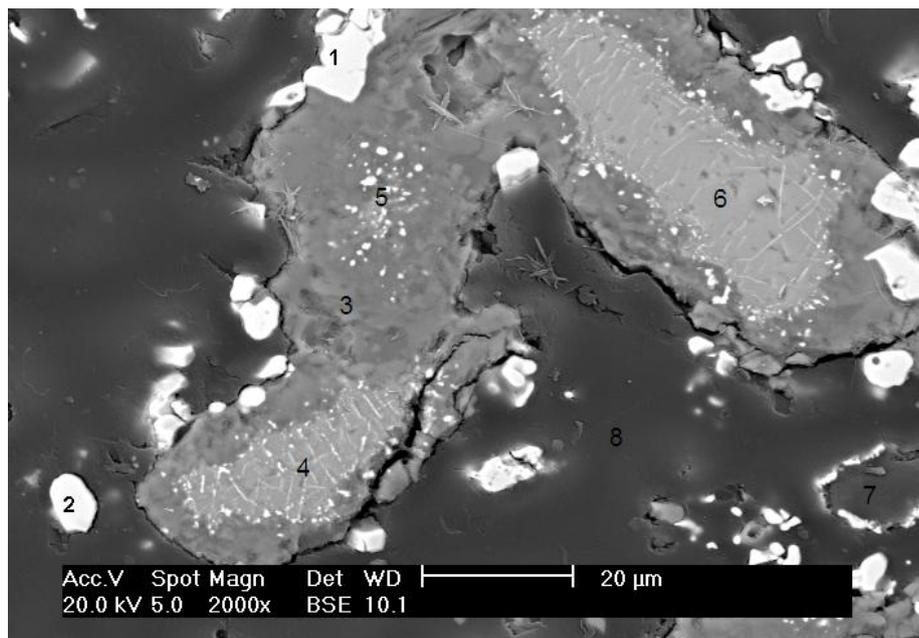


Figura 74. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 2000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 3 (17% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,84$, 2,5 minutos).

Tabela 39. Composição química do centro da pelota 3 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (2,5 minutos). Figura 74.

%massa	C	O	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	14,99	-	-	-	0,28	-	0,47	0,25	60,08	23,93
2	9,78	-	-	-	0,34	-	0,35	0,29	66,22	23,02
3	-	18,50	28,15	10,07	25,81	14,64	-	-	1,73	1,10
4	Cromita sendo reduzida									
5	Cromita reduzida									
6	Cromita sendo reduzida									
7	Coque de petróleo									
8	Resina de embutimento									

As figuras 75 a 77 mostram as pelotas 1, 2 e 3 (P1, P2 e P3), com fração de reação unitária, observando-se uma redução completa nas três pelotas, em 40, 20 e 5 minutos de ensaio, respectivamente, com grandes nódulos metálicos coalescidos e poucos pequenos nódulos metálicos, que não coalesceram, dispersos na escória.

Os produtos de reação para os respectivos tempos de redução são bastante similares. A pelota 3 apresenta menor tempo de redução, com adição de 2% de Fe-75%Si. A adição deste redutor na pelota e a sua distribuição uniforme dentro dela, faz com que a temperatura da pelota, nas microrregiões aumente decorrente da

reação exotérmica, diminuindo o tempo para atingir fração de reação unitária e aumentando o volume da escória.

Nestes ensaios observa-se uma escória mais coalescida na figura 77 em comparação às figuras 75 e 76, além disso o tamanho da fase metálica é maior.

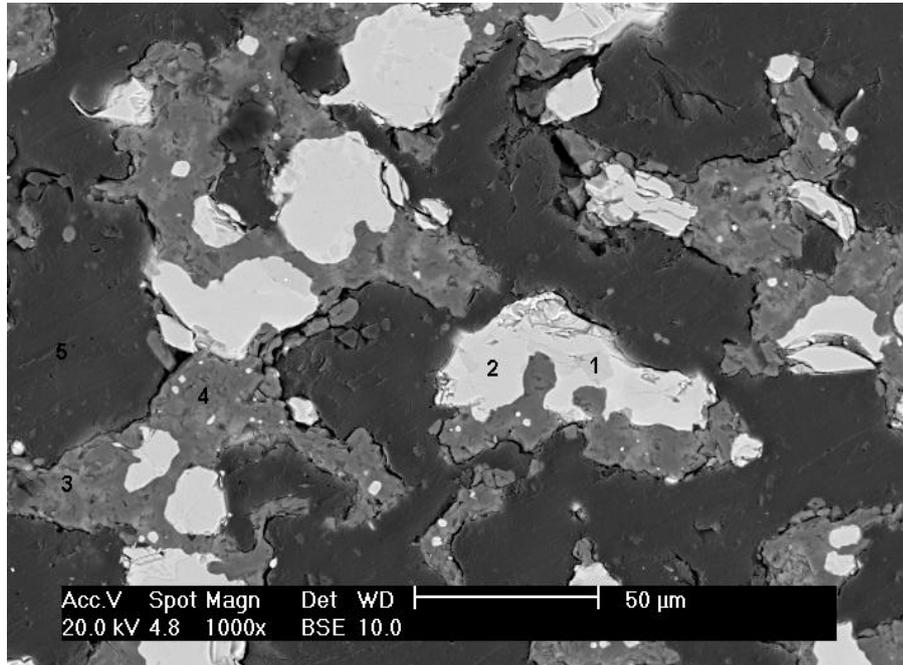


Figura 75. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV), 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da a pelota 1 (17,37% coque de petróleo), a 1773K ($Fr_{media} = 0,99$; 40 minutos).

Tabela 40. Composição química do centro da pelota 1 analisada por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (40 minutos). Figura 75.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Fe
1	-	7,93	-	-	17,47	0,59	0,39	-	44,97	28,66
2	-	7,41	-	-	0,45	0,48	0,27	-	73,53	17,86
3	16,62	-	31,86	1,32	22,59	-	-	26,46	0,92	0,23
4	20,61	-	20,67	35,45	20,00	-	-	1,02	1,27	0,97
5	Resina de embutimento									

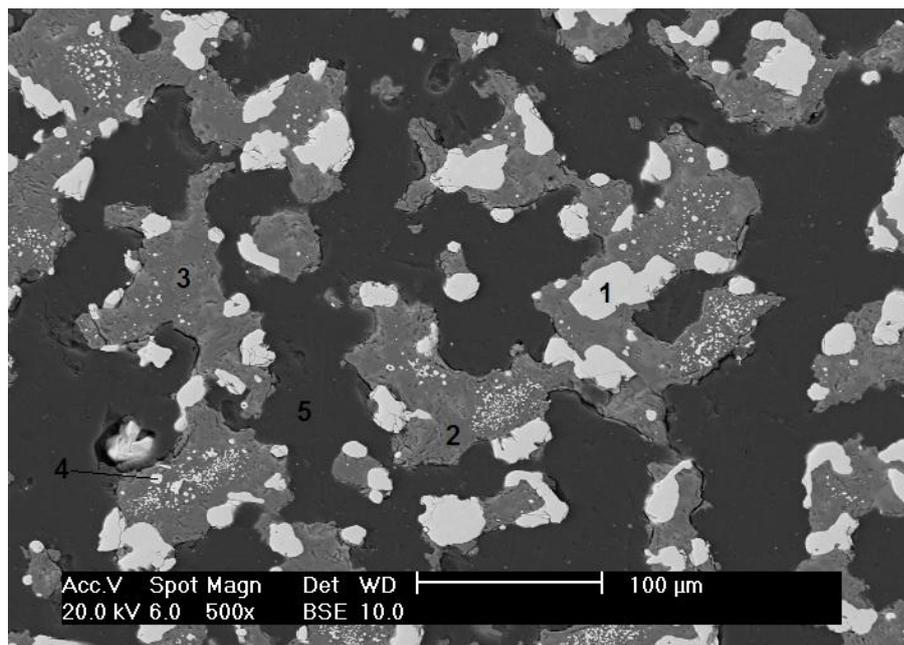


Figura 76. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 500x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 2 (17,19% coque de petróleo e 1% de Fe-75%Si) a 1773K ($Fr_{media} = 0,99$; 20 minutos)

Tabela 41. Composição química do centro da pelota 2 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (20 minutos). Figura 76.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	5,38	-	-	0,97	-	0,48	0,27	66,88	26,03
2	24,08	-	39,76	0,70	31,52	2,73	-	-	0,75	0,45
3	21,64	-	9,26	13,44	25,42	27,59	-	-	1,75	0,90
4	-	2,87	-	-	8,01	-	0,52	0,31	44,41	43,88
5	Resina de embutimento									

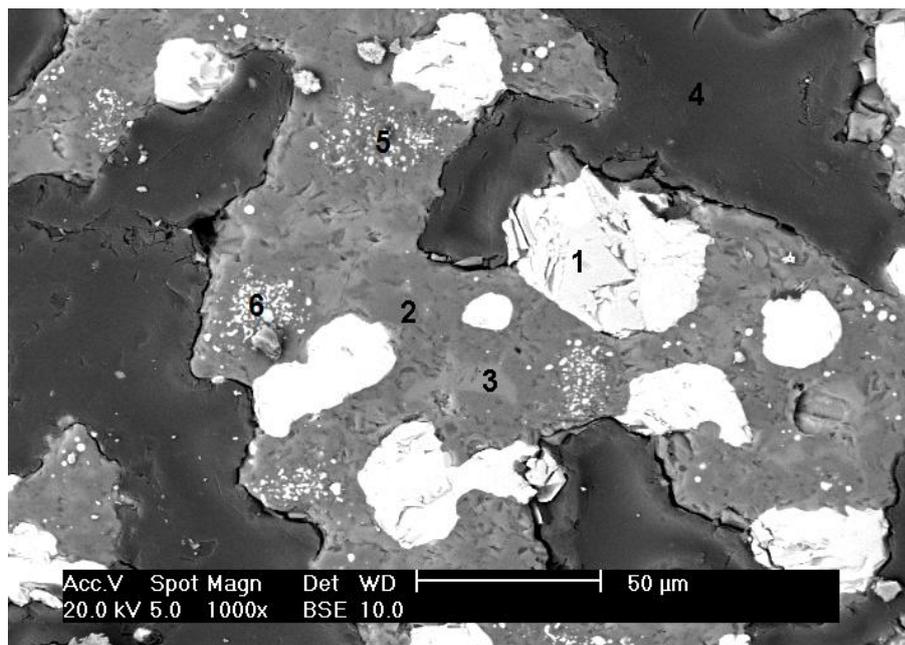


Figura 77. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 3 (17% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,99$; 5 minutos)

Tabela 42. Composição química do centro da pelota 3 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (5 minutos). Figura 77.

%massa	C	O	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	4,31				1,13		0,61	0,18	60,08	33,69
2	-	18,34	37,85	4,81	32,93	4,28	-	-	0,98	0,81
3	-	18,37	5,10	11,80	30,16	33,10	-	-	0,75	0,71
4	Resina de embutimento									
5	Cromita reduzida não coalescida									
6	Cromita reduzida coalescendo									

As figuras 69 a 77 mostram as micrografias após os ensaios de redução das pelotas auto-redutoras (P1, P2 e P3). As estruturas, as fases presentes e as composições das fases são semelhantes. Algumas diferenças foram notadas:

- a) A composição da fase metálica na pelota 3 (P3) indica teores mais elevados de silício se comparar com a pelota 2 e 1, já a pelota 2 (P2) tem teores mais elevados de silício se comparar com a pelota 1 (P1); porém estes dados não são definitivos por estar na faixa de erro do equipamento de análise química (EDS) mas são coerentes, com os teores adicionados de Fe-75%Si nas pelotas.

- b) Com a adição de 1% de Fe-75%Si, a redução ocorreu com a metade do tempo para atingir fração de reação unitária, em relação aos ensaios sem adição de Fe-75%Si. Já com adição de 2% de Fe-75%Si, o tempo de redução foi oito vezes menor em relação aos ensaios sem adição de Fe-75%Si e quatro vezes menor em relação aos ensaios com 1% de Fe-75%Si;
- c) As pelotas são porosas depois de reduzidas, porém a pelota 3 (P3) apresenta uma escória mais coalescida que da pelota 2 e 1.;
- d) As pelotas 1, 2 e 3 nos tempos de 40, 20 e 5 minutos não sofreram contração ao atingir fração de reação de 0,99 (figuras 75 a 77);
- e) A pelota 1 com tempo de 120 minutos (80 minutos, após atingir a fração de reação unitária) sofreu uma contração preenchendo com escória as suas porosidades (figura 62); as pelotas 2 e 3 com tempos de 80 e 40, respectivamente, apresentaram o mesmo comportamento;
- f) A evolução da redução da pelota 3 com adição de 2% de Fe-75%Si é similar às das pelotas 1 (sem adição de Fe-75%Si) e 2 (adição de 1% de Fe-75%Si).

5.2.2.3 Comparações quanto à evolução da redução das pelotas 3, 4 e 5 (P3, P4 e P5), na temperatura de 1773K (1500°C)

Nesta parte, faz-se uma análise comparativa dos produtos de reação obtidos nas três pelotas, na parte central destas, com adições de 2% (P3), de 4% de Fe-75%Si (P4) e de 2% de Fe-75%Si mais fluxantes - 2,88% de sílica e 3,83% de cal dolomítica hidratada, (P5), na temperatura de 1773K (1500°C).

As figuras 78 a 80 mostram as diferenças morfológicas entre as pelotas 3, 4 e 5 após 1,5 minuto de ensaio. As frações médias de reação são de 0,79, 0,42 e 0,28, respectivamente. Nas pelotas 3 e 4, observa-se a formação ainda incipiente da fase escória (indicações 2 e 4, figuras 78 e 79) com alta temperatura *líquidus* de 1973K (1700°C) e 1873K (1600°C) (tabelas 44 e 46). Na pelota 5, observa-se uma maior quantidade de escória, constituída de óxidos de silício, alumínio, magnésio e cálcio, com temperatura *líquidus* de 1623K (1350°C) (tabela 48). Esta escória formada, com baixa temperatura *líquidus*, encobre as partículas de cromita que ficam dispersas nela, formando-se um sistema capilar. Este sistema capilar, com efeito coesivo pelas forças de interação nas interfaces sólido/líquido, de alta viscosidade (embora a escória em si apresente baixa temperatura *líquidus*), prejudicou o preenchimento

total das porosidades pela escória e também evitou a segregação das partículas de carbono, por flutuação.

As figuras 78 e 79 mostram nódulos metálicos com teores de cromo entre 45 e 64,36%Cr. Na figura 80, pode-se observar que houve uma formação intensa de fase escória encobrindo as partículas de cromita prejudicando a reação indireta (CO/cromita) e, portanto, diminuindo drasticamente a velocidade de redução (fração de reação de 0,28) em relação a pelota 3 (fração de reação de 0,79). Nota-se que as partículas de carbono apresentam fase metálica encobrindo a sua superfície (indicações 5 e 6, tabelas 43, 45 e 47) como observado anteriormente.

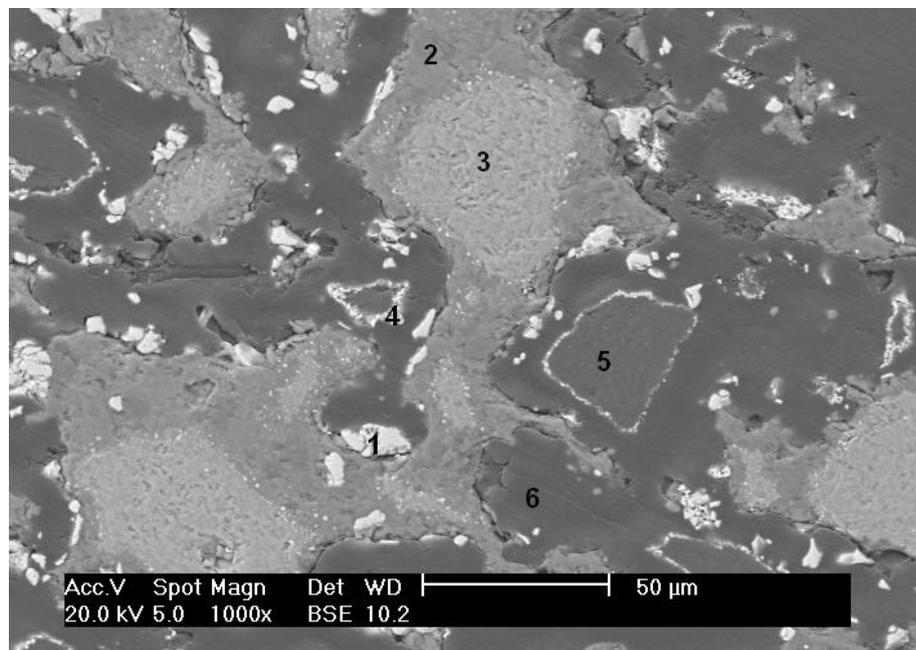


Figura 78. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 3 (17% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,79$; 1,5 minutos)

Tabela 43. Composição química do centro da pelota 3 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (1,5 minutos). Figura 78.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	-	4,40	-	-	0,23	-	64,36	31,01
2	19,89		25,67	14,07	23,56	8,23	7,82	0,76
3	Cromita							
4	-	12,85	-	-	0,47	-	54,30	32,37
5	Coque de petroleo							
6	Resina de embutimento							

Tabela 44. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 43, indicação 2.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
25,29	31,42	29,85	6,81	6,05	0,58	1700

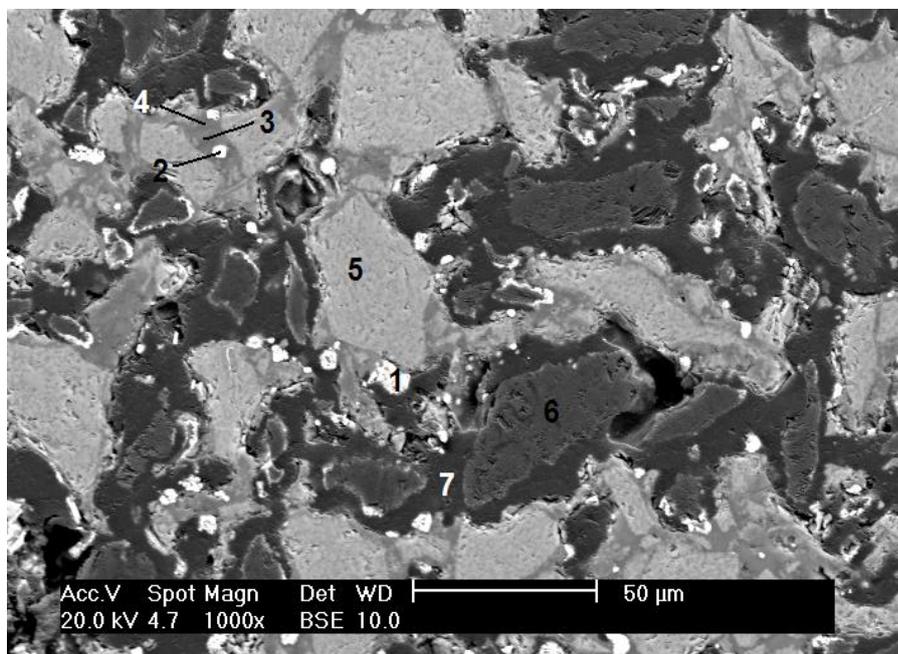


Figura 79. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 4 (16,64% coque de petróleo e 4% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,42$; 1,5 minutos).

Tabela 45. Composição química do centro da pelota 4 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (1,5 minutos). Figura 79.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	7,06	-	-	0,66	-	0,80	0,67	46,47	44,34
2	-	7,23	-	-	0,57	-	0,57	0,31	49,39	41,93
3	17,08	-	8,28	12,87	36,23	20,81	-	-	3,77	0,96
4	17,49	-	35,23	4,04	33,74	2,61	-	-	5,80	1,09
5	Cromita									
6	Coque de petróleo									
7	Resina de embutimento									

Tabela 46. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 45, indicações 3 e 4.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
3	7,87	27,73	44,27	16,61	2,81	0,7	1400
4	36,95	9,6	45,49	2,3	4,77	0,88	1600

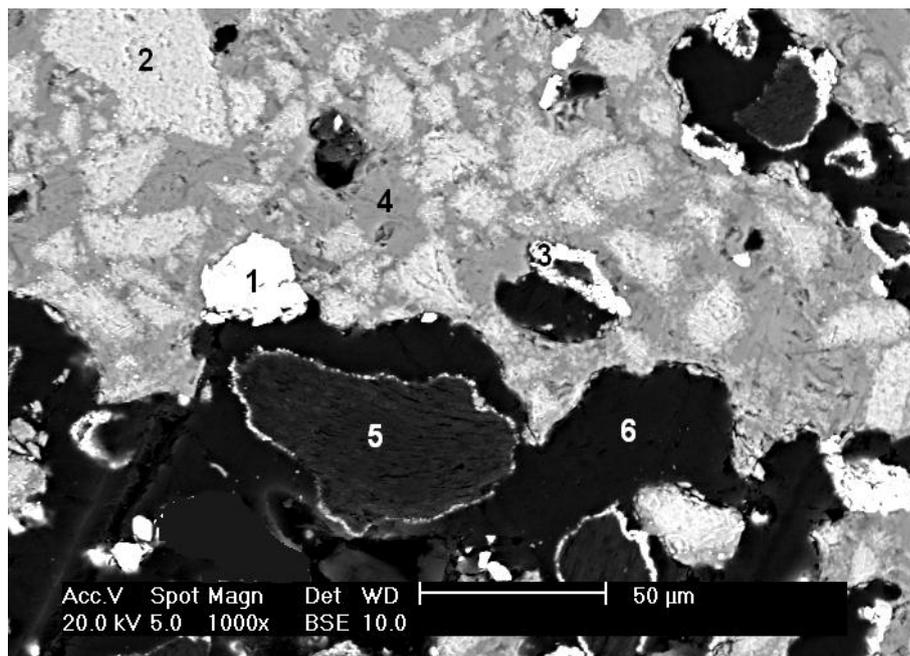


Figura 80. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 5 (11,22% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si com 2,88% de sílica e 3,83% de cal dolomítica hidratada), a 1773K ($Fr_{media} = 0,28$; 1,5 minutos)

Tabela 47. Composição química do centro da pelota 5 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (1,5 minutos). Figura 80.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	11,42	-	-	0,48	-	0,30	0,14	41,02	46,63
2	Cromita									
3	-	11,79	-	-	0,39	-	0,22	0,18	50,42	37,00
4	18,61	-	9,30	10,24	32,82	25,53	-	-	2,88	0,62
5	Coque de petroleo									
6	Resina de embutimento									

Tabela 48. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 47, indicação 4.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura líquidus (°C)
4	9,4	23,47	42,67	21,69	2,29	0,48	1350

As figuras 81 a 83 mostram as diferenças morfológicas entre as pelotas 3, 4 e 5 tendo-se frações médias de reação de 0,97 e 0,93 com 4 minutos de ensaio para pelotas 3 e 4, e na pelota 5 tem-se fração média de reação de 0,88 com 7,5 minutos de ensaio.

A figura 81 (P3) com menor formação de fase escória, mostra nódulos metálicos com 63% Cr (indicação 1, tabela 49), com partículas de cromita reduzidas (indicação 4, tabela 49) que não coalesceram. A figura 82, com formação de fase escória contínua, mostra uma fase metálica com 62,67% Cr (indicação 1, tabela 51), com partículas de cromita sendo reduzidas (indicação 4, tabela 51) e partículas de cromita atingindo redução completa (indicação 5, tabela 51). A figura 83 mostra uma grande fase metálica, com 61% Cr (indicação 1, tabela 53), observando-se o seguinte fato: aquelas partículas de cromita que ficam perto da fase metálica estão sendo reduzidas (indicação 5, tabela 53) ou atingem redução completa (indicação 6, tabela 53), porém aquelas partículas de cromita (indicação 2, tabela 53), que ficam mais longe, só apresentam pequenos glóbulos metálicos na sua superfície. Além disso, a temperatura *líquidus* da escória aumentou de 1623K (1350°C) para 1923K (1650°C) (tabela 54), provavelmente pela dissolução de materiais refratários próprios da cromita.

Nas figuras 82 e 83, observa-se uma maior coalescência da fase metálica (indicação 1 tabela 51) e (indicação 1, tabela 53), decorrente da baixa temperatura *líquidus* inicial das escórias, das pelotas (P4 e P5). Essas escórias inicialmente mais fluidas vão se tornando cada vez mais viscosas com a dissolução do material refratário da cromita.

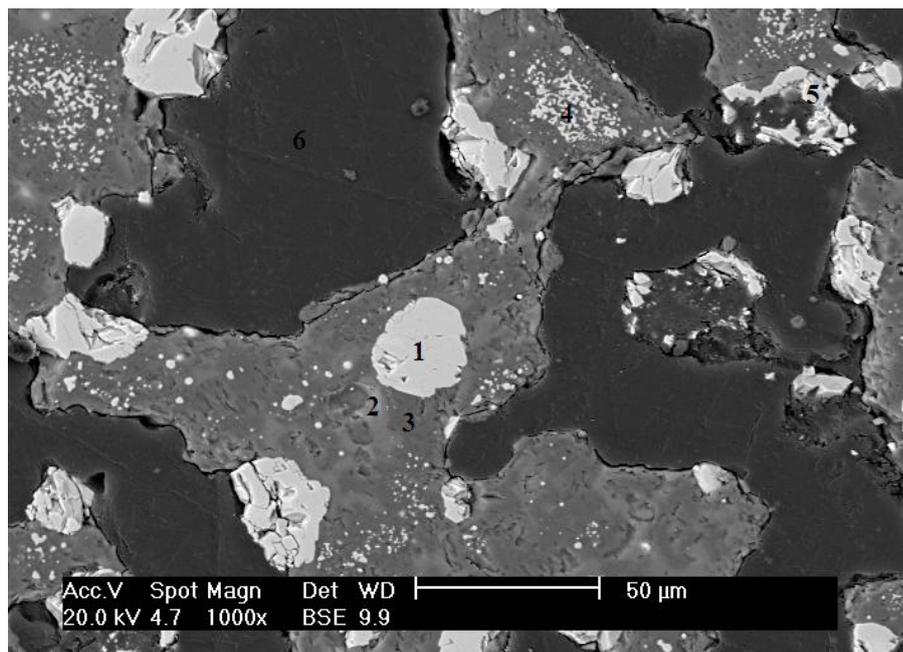


Figura 81. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 3 (17% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,97$, 4 minutos).

Tabela 49. Composição química do centro da pelota 3 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (4 minutos). Figura 81.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	8,22	-	-	0,79		0,83	0,42	62,93	26,82
2	16,90	-	12,91	6,94	29,64	31,68	-	-	1,08	0,86
3	15,74	-	25,59	36,24	15,30	2,12	-	-	3,11	1,89
4	Cromita reduzida									
5	-	8,65	-	-	0,54	-	0,73	0,45	66,84	22,79
6	Resina de embutimento									

Tabela 50. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 49, indicação 2 e 3.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
2	13,61	16,58	40,17	28,05	0,89	0,7	1320
3	19,23	61,72	14,78	1,34	1,83	1,1	2050

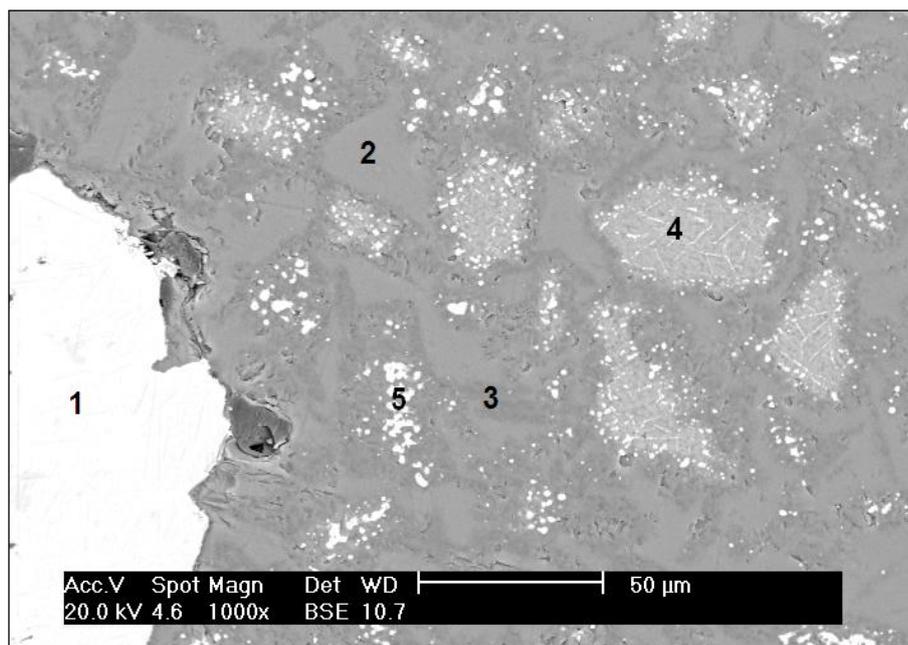


Figura 82. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 4 (16,64% coque de petróleo e 4% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,93$; 4,0 minutos).

Tabela 51. Composição química do centro da pelota 4 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (4,0 minutos). Figura 82.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	3,76	-	-	2,54	-	0,92	0,57	62,67	29,54
2	12,13	-	8,03	15,74	38,44	23,09	-	-	1,79	0,77
3	13,83	-	41,31	1,22	40,12	1,30	-	-	1,29	0,93
4	Cromita sendo reduzida									
5	Cromita reduzida									

Tabela 52. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 51, indicações 2 e 3.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
2	7,01	31,15	43,15	16,94	1,23	0,52	1480
3	41,95	2,81	52,38	1,11	1,03	0,73	1750

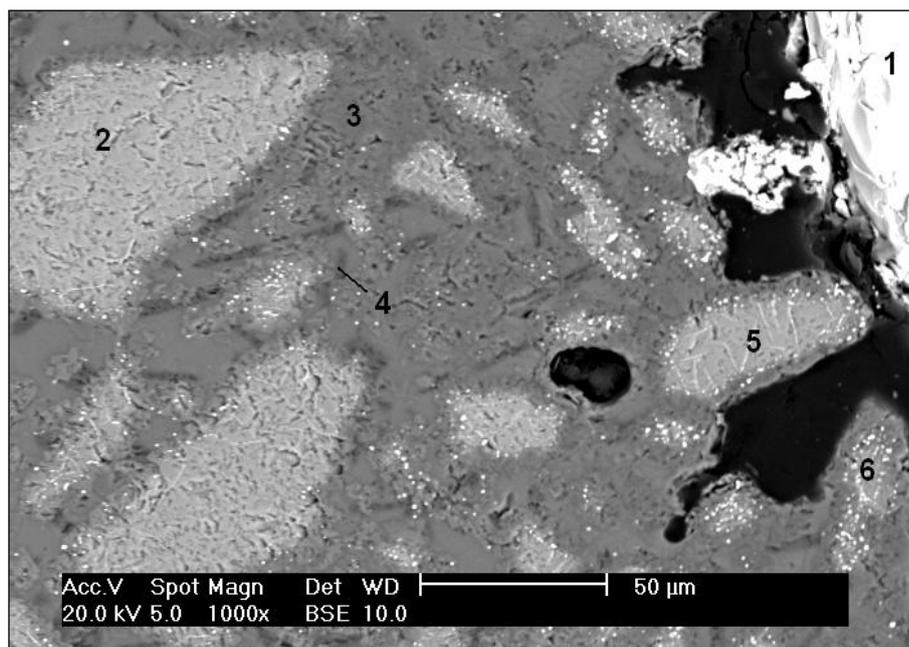


Figura 83. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 5 (11,22% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si com 2,88% de sílica e 3,83% de cal dolomítica hidratada, a 1773K ($Fr_{media} = 0,88$; 7,5 minutos)

Tabela 53 Composição química do centro da pelota 5 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (7,5 minutos). Figura 83.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	7,82	-	-	0,20	-	0,12	0,11	60,91	30,83
2	Cromita									
3	20,32	-	11,56	17,79	26,23	19,44	-	-	4,06	0,59
4	18,93	-	36,18	6,08	31,14	2,07	-	-	4,94	0,66

Tabela 54. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 53, indicações 3 e 4.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
3	10,95	38,19	31,94	15,47	3,02	0,43	1670
4	37,64	14,34	41,65	1,81	4,03	0,53	1650

As figuras 84 a 86 mostram as pelotas 3, 4 e 5 observando-se que, na pelota 3 com fração média de reação de 0,99 e 5 minutos de ensaio, existe formação de fase escória não continua (indicações 2 e 3, tabela 55). Nas pelotas 4 e 5, com frações médias de reação de 0,99 e 0,98 com 8 e 12 minutos de ensaio, respectivamente,

existe formação de fase escória contínua (indicações 2 e 3, tabela 57) e (indicações 2 e 3, tabela 59). As escórias das pelotas 3, 4 e 5 continuam bastante heterogêneas. (indicação 2 e 3, tabela 55 e 57) e (indicação 2 e 3, tabela 59).

A figura 84, com menor formação de fase escória contínua – P3, mostra grandes nódulos metálicos com 60% Cr (indicação 1, tabela 55) e partículas de cromita reduzidas (indicação 5, tabela 55) que não coalesceram. A figura 85, com formação de fase escória contínua – P4, mostra uma fase metálica com 59,22% Cr (indicação A, figura 85a), com fase metálica pouco coalescida, vindas da partícula de cromita reduzida (indicação 1, tabela 57). A figura 86 mostra uma grande fase metálica, com 74% Cr (indicação 1, tabela 59), observando-se que as partículas grandes de cromita estão sendo reduzidas (indicação 4, tabela 59), necessitando-se de maiores tempos para atingir fração de reação unitária.

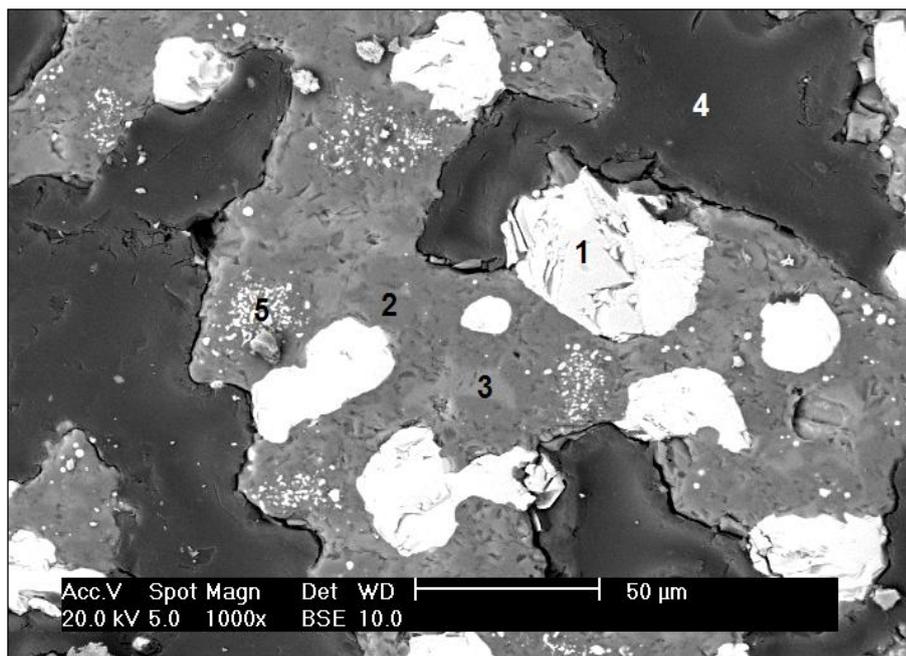


Figura 84. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 3 (17% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,99$; 5 minutos).

Tabela 55. Composição química do centro da pelota 3 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (5 minutos). Figura 84.

%massa	C	O	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	4,31				1,13		0,61	0,18	60,08	33,69
2	-	18,34	37,85	4,81	32,93	4,28	-	-	0,98	0,81
3	-	18,37	5,10	11,80	30,16	33,10	-	-	0,75	0,71
4	Resina de embutimento									
5	Cromita reduzida									

Tabela 56. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 55, indicações 2 e 3.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
2	39,39	11,35	44,07	3,74	0,8	0,65	1620
3	5,12	26,86	38,95	27,93	0,59	0,55	1400

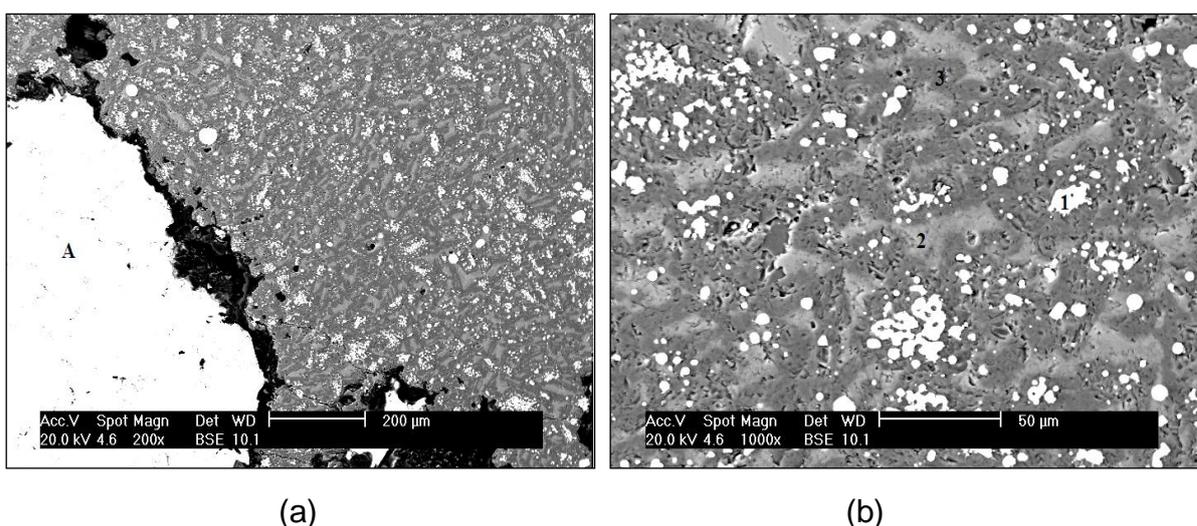


Figura 85. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). (a) 200x. (b) 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 4 (16,64% coque de petróleo e 4% de Fe-75%Si), a 1773K ($Fr_{media} = 0,99$; 8,0 minutos)

Tabela 57. Composição química do centro da pelota 4 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (8,0 minutos). Figura 85.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
Geral (A)	-	4,25	-	-	5,64	-	0,42	0,25	59,22	30,22
1	-	6,83	-	-	4,40	-	0,39	0,26	47,15	40,95
2	19,44	-	39,47	2,53	32,86	4,22	-	-	0,66	0,82
3	16,39	-	5,56	11,23	26,13	39,39	-	-	0,63	0,68

Tabela 58. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 57, indicações 2 e 3.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
2	42,83	6,22	45,85	3,85	0,56	0,69	1680
3	5,63	25,79	34,03	33,52	0,5	0,53	1400

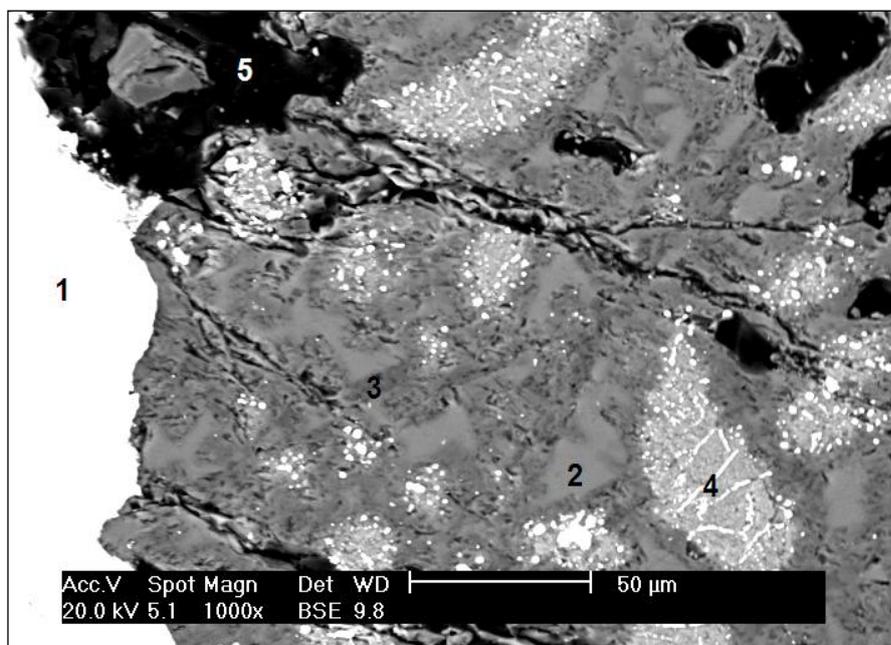


Figura 86. Imagem de elétrons retro-espalhados (MEV). 1000x. Microestrutura do produto de reação após o ensaio de redução no centro da pelota 5 (11,22% coque de petróleo e 2% de Fe-75%Si com 2,88% de sílica e 3,83% de cal dolomítica hidratada), a 1773K ($Fr_{média} = 0,98$; 12,0 minutos).

Tabela 59. Composição química do centro da pelota 5 obtida por EDS no MEV. Temperatura de 1773K (12,0 minutos). Figura 86.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	7,80	-	-	0,37	-	0,31	0,13	74,00	17,40
2	17,58	-	7,54	12,87	31,64	26,26	-	-	3,58	0,53
3	20,23	-	40,11	1,00	34,41	1,24	-	-	2,57	0,44
4	Cromita sendo reduzida									
5	Resina de embutimento									

Tabela 60. Composição química dos óxidos da escória, vindos da tabela 59, indicações 2 e 3.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	Temperatura <i>líquidus</i> (°C)
2	7,34	28,41	39,62	21,49	2,74	0,4	1350
3	44,56	2,52	49,15	1,16	2,24	0,38	1750

As figuras 78 a 86 mostram que as estruturas, as fases presentes e as composições das fases das pelotas 4 e 5 são diferentes das obtidas para as pelotas 1, 2 e 3.

As principais diferenças observadas foram:

- a) A composição da fase metálica da pelota 4 contém teor mais elevado de silício, em relação às pelotas 1, 2, 3 e 5;
- b) Com a adição de 4% Fe-75%Si não houve melhora quanto ao tempo de redução, se comparar com a pelota 3 (2% Fe-75%Si), e a pelota deixou de ser porosa pela formação de escória (figura 85b), prejudicando a redução gasosa (reação indireta), mais rápida, e contribuiu para que a redução prosseguisse mais pela redução pelo carbono dissolvido no nódulo metálico (reação direta);
- c) A evolução da redução da pelota 5 é completamente diferente à evolução da redução da pelota 3 e 4, já que nos primeiros estágios de redução (1,5 minutos), tem-se formação de fase escória decorrente da adição de fluxantes (sílica e cal dolomítica hidratada), prejudicando a reação indireta, CO/cromita.
- d) A comparação das morfologias das pelotas reduzidas 3 e 5 mostra que aquela sem adição de fluxante (pelota 3) apresenta-se muito mais porosa;
- e) Na pelota 5 (figura 86) a escória preencheu parcialmente as porosidades. Para atingir o nível de redução da pelota 3, a pelota 5 necessitou de mais do dobro do tempo (12 minutos) o que comprova a reação lenta quando se forma mais fase escória encobrindo as partículas de cromita.

5.3 Aspecto visual das pelotas auto-redutoras de cromita 1, 2, 3, 4 e 5, antes e após de serem reduzidas

A figura 87 mostra o aspecto geral das pelotas (1, 2, 3, 4 e 5), antes e após redução. As pelotas 1, 2 e 3 conservam a sua forma original sofrendo uma pequena contração no seu diâmetro após atingir a fração de reação unitária. A pelota 4 também conserva a sua forma original sofrendo uma contração no seu diâmetro, após atingir fração de reação unitária, com fase metálica que se exuda da pelota e fica na superfície desta. A pelota 5 perde um pouco a sua forma original por ter maior quantidade de escória formada, observando-se a tendência da separação metal-escória.

A contração das pelotas ao atingir fração de reação unitária (fração de reação máxima) é pelo preenchimento das porosidades, com escória produzida, pela redução destas.

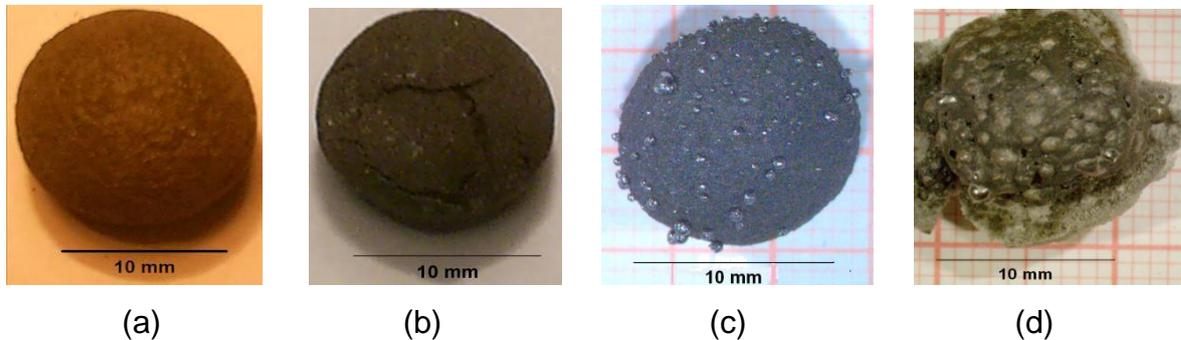


Figura 87. (a) Pelota sem reduzir; (b) Pelotas 1, 2 e 3 reduzidas (mesmo aspecto para estas 3 pelotas); (c) pelota 4 reduzida; (d) pelota 5 reduzida.

5.4. Ensaio de compressão

A figura 88 mostra a resistência a compressão das pelotas (1, 2, 3, 4 e 5) antes de serem reduzidas e após a redução, obtendo-se uma baixa resistência a compressão (~4 kgf/pelota), após curadas (28 dias) e uma alta resistência a compressão após redução (150 a 400 kgf/pelota).

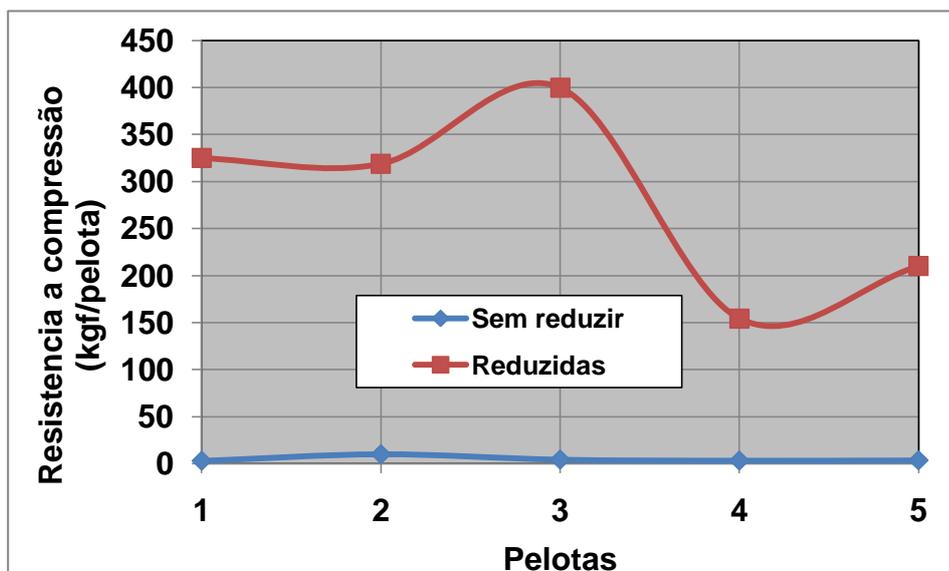


Figura 88. Resistência a compressão das pelotas 1, 2, 3, 4 e 5.

6.0. POSSÍVEL APLICAÇÃO TECNOLÓGICA E CONFIRMAÇÃO DOS RESULTADOS

Obtenção de pré-reduzidos de ferro-cromo alto carbono, a partir de pelotas auto-redutoras de cromita em forno rotativo de laboratório

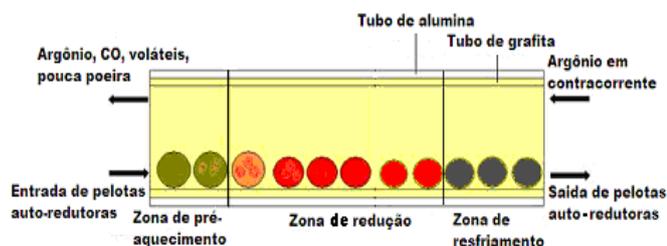
Baseado nos resultados da redução da pelota 3 (17% coque de petróleo, 2% Fe-75%Si) com as variáveis de temperatura 1773K (1500°C) e tempo (5 minutos), fez-se ensaios num forno rotativo de laboratório para confirmar a fração de reação unitária e a obtenção de fase metálica com teores de cromo acima de 60% (teor de uma liga comercial).

Os materiais utilizados foram finos de cromita brasileira; finos de coque de petróleo; finos de ferro-silício e cimento Portland ARI. Os materiais foram secos, misturados e pelletizados. A composição da pelota utilizada está na tabela 61, igual em composição a da pelota 3 (tabela 20, página 68). Após a secagem (393K por 24 horas) em estufa, as pelotas (~200 g) foram submetidas aos ensaios, no forno rotativo de laboratório (figura 90), que é diferente do forno rotativo industrial. O forno é de aquecimento com resistências elétricas, tem dois tubos concêntricos, um de alta alumina (externo) e o outro de grafite de alta densidade (interno). O forno tem 3 zonas de aquecimento - pré-aquecimento, redução e resfriamento, como mostra o esquema da figura 89a. Este forno apresenta o perfil térmico chegando a atingir a máxima temperatura no centro do forno (figura 89b), neste caso 1773K (1500°C). A temperatura máxima de operação pode chegar a 1973K (1700°C). Normalmente, injetar-se argônio em contracorrente, para propiciar uma atmosfera mais inerte e proteger o tubo de grafita.

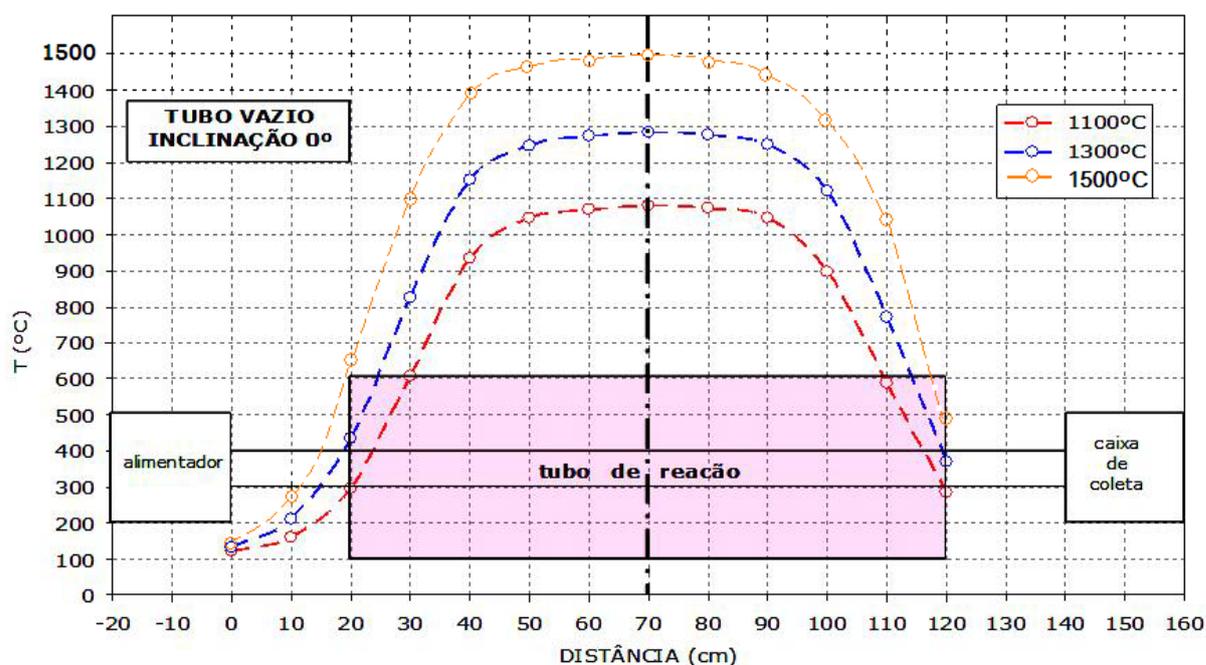
Uma vez que o forno atinge e estabilize a 1773K (1500° C), no centro da zona de redução, as pelotas frias e secas (200 g), foram colocadas dentro do forno e mantidas por tempos pré-estabelecidos de ensaio (5, 10, 30 e 60 minutos) na zona de redução. As pelotas (uma camada) percorrem as três zonas do tubo de reação do forno, e uma vez resfriadas caem numa caixa de aço que esta no lado posterior do forno. Posteriormente, elas foram pesadas e caracterizadas.

Tabela 61. Composição da pelota (% massa)

Cromita	76,00
Coque de petróleo	17,00
Fe-Si (75%Si)	2,00
Cimento Portland ARI	5,00



(a)



(b)

Figura 89. (a) Esquema do processo de redução no forno rotativo de laboratório. (b) Perfil térmico do forno rotativo de laboratório vazio com 0° de inclinação.



Figura 90. Forno rotativo de laboratório.

Resultados e discussões

A figura 91 (a) e (b) mostra as pelotas antes de serem reduzidas e após a redução, respectivamente, a 1773K (1500°C) por 30 minutos, no forno rotativo de laboratório. No ensaio propriamente dito e com os parâmetros experimentais adotados, as pelotas inteiras passam pelas três zonas (pré-aquecimento, redução e resfriamento), sem perder a sua forma original.



(a)



(b)

Figura 91. (a) Pelotas antes de serem reduzidas; (b) Pelotas após ensaio de 30 minutos em forno rotativo de laboratório a 1773K (1500°C).

A evolução da redução das pelotas ao longo do tempo, medida na zona de redução, atingindo 1773K (1500°C) no centro do forno rotativo, está mostrada, na figura 92; no qual a construção desta figura se fez, pesando as pelotas antes de

serem submetidas aos ensaios de redução e após o ensaio, no qual o tempo contabilizado (5, 10, 30 e 60 minutos) é o tempo que demora em percorrer o patamar (1460 - 1500°C) do perfil térmico do forno.

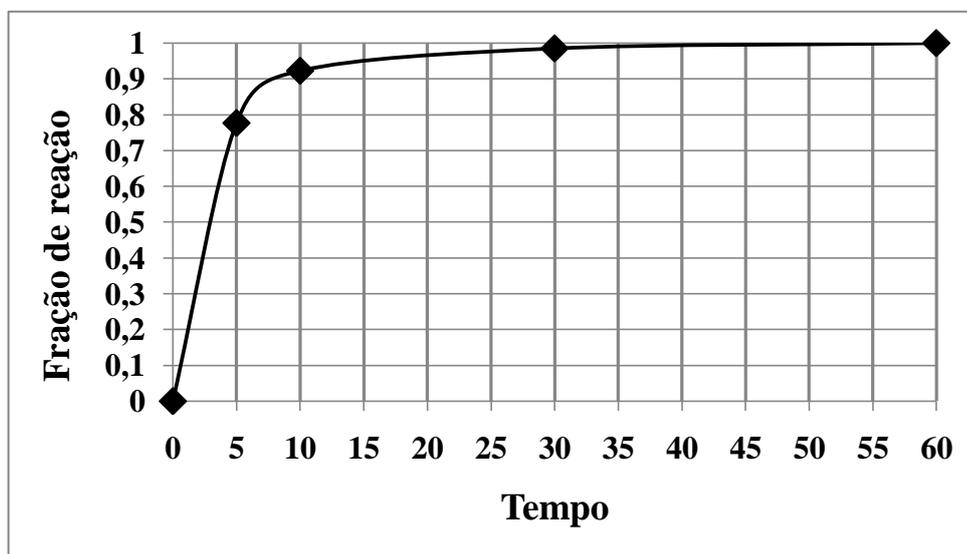


Figura 92. Evolução da redução com o tempo, na zona de redução do forno rotativo de laboratório.

A figura 92 mostra dois fatos: primeiro, uma rápida redução num tempo de 7 minutos obtendo-se uma fração de reação de 0,87 para um ensaio com ~200 gramas de pelotas auto-redutoras e, segundo, uma lenta redução para atingir fração de reação unitária (60 minutos).

Verifica-se uma vez mais que a reação indireta sólido/gás, é mais rápida que a reação direta sólido/liquido, porque atinge uma fração de reação de 0,87 em 7 minutos de ensaio e o restante 0,13, para atingir fração de reação unitária, se dá em 60 minutos de ensaio.

Análises das micrografias

As micrografias das pelotas, após ensaio na zona de redução atingindo 1773K (1500°C) no centro do forno rotativo, estão apresentadas nas figuras 93 a 95, sempre mostrando a parte central da pelota. A figura 93 mostra a pelota com 0,78 de fração media de reação, com 5 minutos de ensaio e 1000 vezes de aumento.

A figura 93 mostra os nódulos metálicos com duas fases no seu interior, uma com 55,78% Cr (indicação 2, tabela 62) e a outra com 9,51% Cr (indicação 3, tabela

62). Pode-se observar também partículas de cromita sem reduzir (indicação 1, tabela 62) por ter na sua composição óxidos de alumínio e magnésio de alta temperatura líquidos (~2273K) e alguma formação de fase escória (indicação 4, tabela 62) de óxidos de silício e magnésio ao redor das partículas de cromita prejudicando a redução no estado sólido. Porém, a pelota conservou a forma original e é bastante porosa (indicação 6, tabela 62). Além disso há glóbulos metálicos na superfície das partículas de cromita.

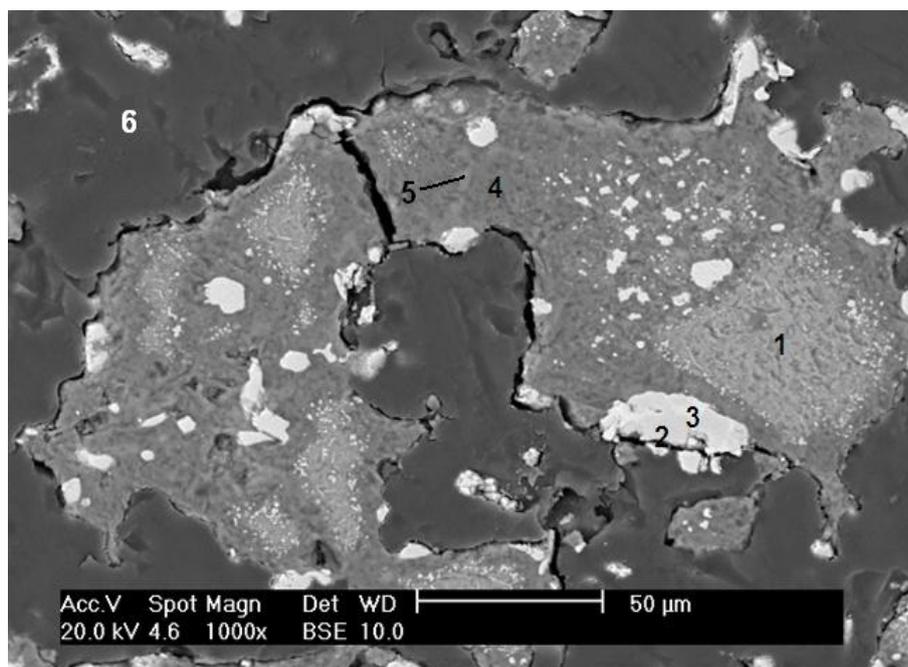


Figura 93. Imagem de elétrons retro-espalhados no centro da pelota 3, após 5 minutos de ensaio. 1000X. Fase branca (metálico), fase cinza (cromita) fase cinza escura (escória), fase preta (resina de embutimento).

Tabela 62. Análise por EDS das fases presentes do centro da pelota 3, com 5 minutos de ensaio. Figura 93.

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Fe
1	Cromita									
2	-	15,07	-	-	0,43	1,08	0,52	-	55,78	27,12
3	-	11,90	-	-	1,39	1,84	0,63	-	9,51	74,74
4	19,11	-	42,70	0,86	31,31	-	-	1,92	3,06	1,06
5	28,14		8,01	12,53	26,23	-		21,62	2,95	0,52
6	Resina de embutimento									

A figura 94 mostra a pelota com 0,92 de fração media de reação, com 10 minutos de ensaio e 1000 vezes de aumento. A microestrutura apresenta nódulos metálicos com 62,02% Cr (indicação 1, tabela 63), alguma formação de fase escória (indicação 2, tabela 63) de óxidos de silício, alumínio, magnésio e cálcio que provem da ganga do minério e do cimento Portland adicionado na composição da pelota. Podem-se observar também pontos metálicos que não tiveram tempo para se coalescerem. A pelota conservou a sua forma original e é porosa pela presença de resina de embutimento (indicação 3, tabela 63).

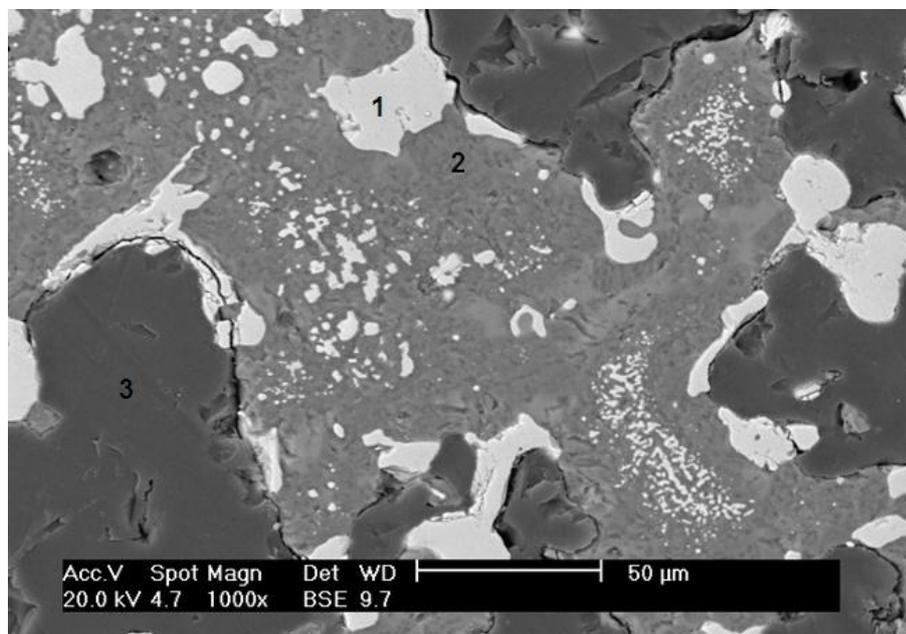


Figura 94. Imagem de elétrons retro-espalhados no centro da pelota 3, após 10 minutos de ensaio, 1000X. Fase branca (metálico), fase cinza (escória) com partículas de cromita reduzida, fase preta (resina de embutimento).

Tabela 63. Análise por EDS das fases presentes do centro da pelota 3, com 10 minutos de ensaio. Figura 94.

Fase	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Fe
1	-	10,62	-	-	0,51	0,78	0,09	-	62,02	25,98
2	12,98	-	9,43	10,92	28,94	-	-	35,26	1,30	1,16
3	Resina de embutimento									

A figura 95 mostra a pelota com 0,99 de fração média de reação, com 30 minutos de ensaio e 1000 vezes de aumento, apresentando um maior coalescimento

da fase metálica com alguns pequenos nódulos metálicos que não coalesceram e permaneceram dispersos na escória. A tabela 64 mostra as análises por EDS, da fase metálica coalescida com 65,88% Cr (indicação 1, tabela 64). A fase cinza de escória é composta de óxidos de cálcio, silício, magnésio e alumínio (indicação 3, tabela 64). A fase mais escura da escória é um silicato de magnésio (indicação 2, tabela 64). Além disso, pode observar-se que a pelota é bastante porosa (indicação 4, tabela 64).

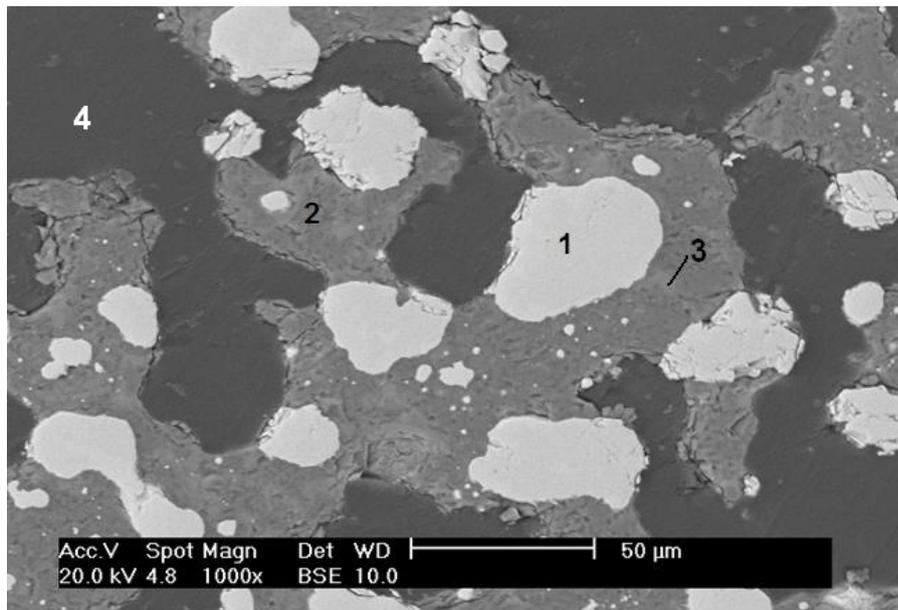


Figura 95. Imagem de elétrons retro-espalhados no centro da pelota 3, após 30 minutos de ensaio. 1000 aumentos. Fase branca (metálico), fase cinza contínua (escória) com pontos metálicos, fase preta (resina de embutimento).

Tabela 64. Análise por EDS do centro da pelota 3, com fração média de reação de 0,98 com 30 minutos de ensaio. Figura 95.

%massa	O	C	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Fe
1	-	10,23	-	-	0,70	0,97	0,61	-	65,88	21,60
2	23,40	-	40,09	1,17	31,30	-	-	2,72	0,79	0,54
3	21,01	-	2,92	13,96	27,77	-	-	33,12	0,63	0,59
4	Resina de embutimento									

Os resultados no forno rotativo de laboratório são semelhantes aos obtidos no forno de indução, obtendo-se os pré-reduzidos de ferro-cromo de alto carbono com fração de reação unitária.

Se comparar as fotomicrografias com 5, 10 e 30 minutos de ensaio (figuras 93 a 95) no forno rotativo, observa-se que com o decorrer do tempo há um enriquecimento de cromo na parte metálica e uma mudança na composição química da escória. Acontecem os mesmos mecanismos de redução já citados

A tabela 65 mostra a recuperação de cromo dos ensaios. Pode-se observar que com 5 e 30 minutos de ensaio têm-se recuperações de 96 e 99% de cromo respectivamente.

Tabela 65. Recuperação (R) de cromo para os diferentes tempos de ensaio no forno rotativo de laboratório.

Ensaio (min)	Massa esc. (gr)	%CrO	CrO esc. (gr)	Cr esc. (gr)	Cromita (gr. Minério)	Cr ₂ O ₃ (gr)	Cr (gr)	Cr (gr na liga)	R (%)
5	37,3154	2,7013	1,0080	0,7708	76,00	31,31	21,42	20,65	96,40
10	37,3154	1,1061	0,4127	0,3156	76,00	31,31	21,42	21,11	98,53
30	37,3154	0,7279	0,2716	0,2077	76,00	31,31	21,42	21,22	99,03

Atualmente para a fabricação do ferro-cromo alto carbono pelo processo convencional tem-se perdas de até 5% Cr na escória, com cerca de 90% de eficiência na recuperação metálica. A escória é classificada como resíduo perigoso. A viabilização de pré-redução, a altas temperaturas, de aglomerados auto-redutores tornaria possível obter uma liga com teor de Cr acima de 60%, baixar os níveis de Cr (<1%) na escória, obter recuperação de cromo maior que 95%, melhorar eficiência e produtividade do processo, reduzir drasticamente o consumo de energia elétrica (energia não gasta por redução) e talvez mudar a classificação, sob ponto de vista ambiental, da escoria produzida.

7.0 CONCLUSÕES

Para as condições e pelos dados experimentais obtidos no presente trabalho, podem-se extrair as seguintes conclusões:

1. O processo de redução nas pelotas 1, 2, 3 e 4 acontece:
 - a) Via intermediários gasosos (CO/cromita) com produção de glóbulos metálicos nucleados na superfície das partículas de cromita, inicialmente rico em ferro;
 - b) Estes crescem, pela redução na superfície da cromita deixando óxidos refratários na periferia da partícula de cromita original;
 - c) 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;
 - d) A escória incipiente dissolve a parte refratária da superfície da cromita, liberando a fase metálica e a escória vai se tornando cada vez mais refratária;
 - e) O nódulo metálico segue crescendo e enriquecendo-se de cromo, reduzindo os óxidos de cromo e eventualmente de ferro dissolvido na escória incipiente;
 - f) O coalescimento da fase metálica é favorecido pela formação de escória e dissolução da ganga refrataria da cromita.
2. Regeneração do gás redutor (Boudouard) pode ser diretamente com C do redutor ou com C dissolvido na fase metálica.
3. O processo de redução da pelota 5 acontece:
 - a) Por reações indireta e direta reduzem as partículas finas de cromita, com formação de nódulos metálicos e fase escória nos primeiros instantes de redução.
 - b) 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.
 - c) A formação de escória encobrindo a cromita prejudica a redução gasosa e portanto a velocidade de redução da cromita, porém facilita o coalescimento da fase metálica.
 - d) O nódulo metálico segue crescendo e enriquecendo-se de cromo, reduzindo aos poucos as partículas grandes de cromita;

4. A pelota auto-redutora apresenta um gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da pelota, mas este tende a desaparecer conforme a reação progride tornando-se uniforme ao final da reação;
5. A auto-redução carbotérmica das pelotas de cromita na faixa de temperatura 1773K (1500°C) a 1873K (1600°C), sofre grande influência da temperatura, com e sem adição de Fe-75%Si. O aumento da temperatura de 1773K (1500°C) para 1873K (1600°C) o tempo de redução diminui conforme segue:
 - a. 8 vezes para pelota sem Fe-75%Si;
 - b. 4 vezes para pelota com 1% de Fe-75%Si;
 - c. 3 vezes para pelota com 2% de Fe-75%Si.
6. Há um efeito significativo de adições de Fe-75%Si em pelotas auto-redutoras de cromita no tempo de redução. O teor benéfico destas adições foi de 2% 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 1500°C.
7. A adição de 2% de Fe-75%Si na composição da pelota contribui com aproximadamente 9% de calor necessário para redução completa, nas temperaturas de 1873K; (1600°C), 1823K (1550°C) e 1773K (1500°C).
8. A evolução da redução pela reação indireta (CO/cromita) é notavelmente mais rápida que a redução pela reação direta (C/cromita e C dissolvido no nódulo metálico/óxido de cromo na escória);
9. Existe redução gasosa nos primeiros estágios de redução, já com o aparecimento da fase incipiente de escória. Esta reação vai sendo prejudicada a medida que aumenta a quantidade de escória.
10. 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);
11. A pelota 3 com 2% de Fe-75%Si apresenta o menor tempo de redução com formação de fase metálica (FeCrAC) e escória, se se comparar com as pelotas 1, 2, 4 e 5.
12. Pelota com adição de 4% Fe-75%Si (pelota 4), não apresenta vantagens tecnológicas, nem econômicas (não há diminuição do tempo de redução),

devido a uma maior formação de escória que prejudica a reação indireta (mais rápida);

13. 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;
14. A redução da pelota auto-redutora, independente da sua composição, acontece de forma não isotérmica apesar de ser ensaiada numa temperatura isotérmica, evidenciando que a transferência de calor é a etapa lenta do processo devido: às reações de redução bastante endotérmicas, ao tamanho das pelotas, as altas temperaturas e por ser um material poroso e refratário.
15. Obteve-se uma resistência a compressão das pelotas (1, 2, 3, 4 e 5) antes de serem reduzidas e após 28 dias de cura de ~4 kgf/pelota;
16. Obteve-se uma alta resistência a compressão das pelotas após redução (150 a 400 kgf/pelota); tornando-as aptas para carga em reatores de fusão.
17. Os resultados mostram um grande potencial do processo de auto-redução na produção de ferro-cromo de alto carbono (FeCrAC).

Dentre as conclusões da possível aplicação na obtenção de **pré-reduzidos tratados em forno rotativo, utilizando-se pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento e contendo 2% de Fe-Si**, tem-se:

- a. As evidências micrográficas, auxiliadas por análises por EDS, mostraram que as reduções de Cr e Fe foram praticamente completas (fração média de reação de 0,99) em 30 minutos de ensaio a 1773K (1500°C);
- b. A coalescência das partículas metálicas, obtidas por redução, depende da capacidade da escória de dissolver os óxidos remanescentes na partícula de cromita reduzida;
- c. 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;
- d. A recuperação do teor metálico é alto (99%) em 30 minutos de ensaio, a 1773K (1500° C).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; IGUCHI, Y. Chromites Reduction Reaction Mechanism in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1173K. *ISIJ International*. v. 47, n. 11, p. 1585-1589, 2007.
2. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Ferro-cromo alto carbono a partir de aglomerados auto-redutores: efeito de Fe-Si. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. ABM. São Paulo. v. 4, n. 1, p. 42-47, 2007.
3. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; RIBEIRO, T. R.; MOURÃO, M. B. Reduction behavior of chromite carbon composite pellets, at temperature of 1873K. In: 3rd International Meeting on Ironmaking and 2nd International Symposium on Iron Ore. ABM, September 22-26, São Luis City, Maranhão State-Brazil, 2008.
4. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; NEIRA, J. B. V. Fabricación de prerreduzidos de ferrocromo utilizando pellets autoreductores de cromita. IV International Congress on Transformation Metallurgy. Transformation mechanisms and social development. December 3-6, Lima, Perú, 2008.
5. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; RIBEIRO, T. R.; MOURÃO, M. B. Pre-reduced ferrochromium from self-reducing pellets of chromite. In: 7th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries. 1st International Seminar on Self-reducing and Cold Bonded Agglomeration. ABM. September 8-9, Sao Paulo City, Sao Paulo State, Brazil, 2008.
6. RIBEIRO, T. R.; ZAMBRANO, A. P.; TAGUSAGAWA, S. Y.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Research on the ferrochromium coalescence in self-reducing pellets. In: 7th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries. 1st International Seminar on Self-reducing and Cold Bonded Agglomeration. ABM. September 8-9, Sao Paulo City, Sao Paulo State, Brazil, 2008.

7. ZAMBRANO, A. P. ; TAKANO, C. ; MOURÃO, M. B. Enhanced reduction of self-reducing pellet of chromites with Fe-Si addition in the reductant. In: 137TH TMS Annual Meeting, 2008, New Orleans. Collected Proceedings (CD), EPD Congress 2008. Warrendale, TMS, p. 449-454, 2008.
8. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Utilization of the self reducing agglomerates for the ferroalloys production (High-carbon ferro-chromium). In: 6th Ironmaking Conference Rosario, 06-08 Nov 2007, Instituto Argentino de Siderurgia IAS, Santa Fé- Argentina, p. 527-536, 2007.
9. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. High Carbon Ferro-Chromium by Self-Reducing Process: Fundamentals. In: International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering - The Frontiers of Technology (ICFT 2007), 2007, Phuket. International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering - The Frontiers of Technology (ICFT 2007). Thailand: Prince of Songkla University, v. 1. p. 257-261, 2007.
10. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Reduction of Self-Reducing Pellet of Chromites using Simultaneously Coke and Fe-Si as Reductants. In: 6th JAPAN-BRAZIL Symposium on Dust Processing—Energy—Environment in Metallurgical Industries. Sapporo, 21-25 Nov 2006, Hokkaido, Japan, p. 1-4, 2006.
11. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; BENEDEUCE, F. N.; IGUCHI, Y. Self-Reducing of Chromites for Ferro-Chromium Production: Influence of the Composition of the Slag. IV International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. Osaka 26-30 November 2006. The Iron and Steel Institute of Japan. Tokyo- Japan, p. 69-72, 2006.
12. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Utilização de pelotas auto-redutoras na produção de ferroligas (ferro-cromo alto carbono) Seminário de Redução de Minério de Ferro e matérias primas - Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Salvador-BA, ABM, p. 482-490, 2007.
13. RIBEIRO, T. R.; ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Estudo do efeito da granulometria de cromita na redução de pelotas auto-redutoras. 63^o Congresso Anual da ABM. Santos-SP, p. 56-67, 2008.
14. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Efeito

sinérgico de Fe-Si e coque de petróleo na redução de aglomerados auto-redutores de cromita. Seminário de Redução de Minério de Ferro e matérias primas - Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Ouro-Preto-MG, ABM, p. 181-189, 2006.

15. ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Redução de pelotas auto-redutoras de cromita. 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro-RJ, ABM, p. 46-55, 2006.
16. ZAMBRANO, A. P. Estudo da redução de pelotas auto-redutoras de cromita, Dissertação de Mestrado 03/05/2006, EPUSP. Orientador Cyro Takano.
17. NETO, F. B. Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (concentrado Jacurici), Tese de Doutorado 5/6/2002, EPUSP. Orientador Cyro Takano.
18. MOURÃO, M. B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutorado, EPUSP, 1988. Orientador José D. T. Capocchi.
19. NASCIMENTO Jr, R.C. Uma Análise Microestrutural sobre Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Doutorado 18/11/94, EPUSP. Orientador José D. Trani Capocchi.
20. MARCHEZE, E. S. Resistência Mecânica a Frio e Crepitação em Pelotas Auto-Redutoras. Dissertação de Mestrado, 24/11/94. EPUSP. Orientador Cyro Takano.
21. MANTOVANI, M.C. Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto-Redutoras de Resíduo de Aciaria Elétrica. Dissertação de Mestrado, 13/09/96, EPUSP. Orientador Cyro Takano.
22. TAKANO, C. Aspectos Fundamentais e Tecnológicos dos Efeitos dos Aglomerantes na Cura de Pelotas Auto-Redutoras. Tese de Livre Docência, 23 a 25/6/97, EPUSP.
23. MANTOVANI, M. C. Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado 12/98, EPUSP. Orientador: Cyro Takano.
24. SANTOS, D. M. Auto-Redução & Fusão-Redução de Pelotas Contendo Óxido de Ferro. Tese de Doutorado, 2002, EPUSP. Orientador Marcelo B. Mourão.

25. BRAGA, R. S. Auto-redução de minérios brasileiros de manganês. Tese de Doutorado. 15/11/2005, EPUSP. Orientador Cyro Takano.
26. Informação disponível em www.nucleoinox.org.br/ acesso em 31 de Agosto de 2009.
27. DAUM, T. et al. The VAI VAINOX technology for stainless Steelmaking, referente applications and future developments. *La Revue de metallurgie-CIT*. October, p. 1248-1266, 1998.
28. Informação disponível em www.worldstainless.org/statistics/crude/. acesso em 9 de Setembro de 2009.
29. Informação disponível em indexmundi.com/minerals/?product = ferrochromium & graph = production acesso em 9 de Setembro de 2009.
30. PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos. Microestrutura e propriedades. Ed. Hemus. São Paulo, 1994.
31. UHLIG, H. H. Corrosion and Corrosion Control. Ed. John Willey & Sons. New York, 1967.
32. Informação disponível em www.atlas-steel.com.au/techinfo/index.html acesso em 30 de junho de 2008.
33. CHIAVERINI, V. Aços carbono e aços liga. Associação Brasileira de Metais, ABM, 1959.
34. ROSENQVIST, T. Fundamentos de Metalurgia Extractiva. Centro regional de ayuda técnica. Agencia para el desarrollo internacional (AID) México, 1981.
35. Informação disponível em www.ferbasa.com.br acesso em 30 de Junho de 2007.
36. RANGANATHAN, S.; GODIWALLA, K.M. Effect of the preheat, bed porosity, and charge control on thermal response of submerged arc furnace producing ferrochromium. *Ironmaking and Steelmaking*. v. 28, n. 3, p. 273-278, 2001.
37. URQUHART, R. M. The production of high-carbon ferrochromium in a submerged-arc furnace. National Institute for Metallurgy. Johannesburg, R.S.A. *Minerals Science Engineering*. v. 4, n. 4, p. 48-65, 1972.
38. O'SHAUGHNESSY, D.P.; SCIARONE, S. The operation and control of a submerged-arc furnace to produce high carbon ferrochrome from pre-reduced pellets. *Infacon 80, Second International FerroAlloys Congress; Lausanne; Switzerland; 12-16 oct. 1980*, p. 370-380, 1981.

39. HAMADA, T.; TAKADA, Y.; KATAYAMA, H.; et al. Development of a new smelting reduction process for the production of ferroalloys. *Steelmaking Proceedings*, Washington, D. C; USA; 6-9 Apr. v. 69, p. 19-25, 1986.
40. OTANI, Y.; ICHIKAWA, K. Manufacture and use of prereduced chromium-ore pellets. *Proceedings of Infacon 74*. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, p. 31-37, 1975.
41. NEUSCHÜTZ, D. Kinetics aspects of chromite ore reduction with coal at 1200 to 1550°C. *Infacon 6*. Proceedings of the 6th International ferroalloys congress, Cape Town, Johannesburg, v. 1, p. 65-70, 1992.
42. OHTA, T; HAGA, H; SASAKI, K; MORITAMA, N. Desarrollo técnico de la producción de acero inoxidable e ferrocromo en Japón. *ILAFSA (Seminario de ferroaleaciones)* p. Y/1 – y/16, 1975.
43. NIAYESH, M.J.; FLETCHER, G. W. An assessment of smelting reduction processes in the production of Fe-Cr-C alloys Council for Mineral Technology (Mintek).
44. CONTRUCCI, M. A.; COSTA, P. H. C.; CAMARGO, L. M. A.; MÁRCHEZE, E. S.; JACOMINI, N.; GONZALES, E. L.; TAKANO, C.; D'ABREU, J. C. The production of high-carbon ferro-chromium by the tecnored process. *XVth CMMI Congress*. Johannesburg. SAIMM, v. 2, p. 1-4, 1994.
45. CONTRUCCI, M. A.; COSTA, P. H. C.; CAMARGO, L. M. A.; MÁRCHEZE, E. S.; JACOMINI, N.; GONZALES, E. L.; TAKANO, C.; D'ABREU, J. C. O processo Tecnored para produção e fusão de metais e ligas. *Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM*, São Paulo, Outubro de 1994.
46. RANKIN, W. J. Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide *Trans. Inst. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall)* p. C107-13, 1979.
47. TURKDOGAN, E. T. Physical chemistry of high temperature technology. *Academic Press-New York*, p. 1-26, 1980.
48. HINO, M.; HIGUCHI, K.; NAGASAKA, T.; BAN-YA, S. Phase equilibria and thermodynamics of $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ spinel structure solution saturated with $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$. *ISIJ International*, v. 35, n. 7, p. 851-858, 1995.

49. HINO, M.; HIGUCHI, K.; NAGASAKA, T.; BAN-YA, S. Thermodynamic estimation on the reduction behavior of Iron-Chromium ore with carbon. *Metallurgical and Transactions B*, v. 29B, p. 351-360, 1988.
50. AKYÜZLÜ, M.; ERIC, R. H. Slag-metal equilibrium in the smelting of high carbon ferrochromium. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. v. 92, n. 4, p. 101-110, 1994.
51. BARCZA, N. A.; JOCHENS, P. R.; HOWAT, D. D. The mechanism and kinetics of Transvaal chromite ores. In: *Electric Furnace Conference Proceedings*, p. 88-93, 1971.
52. DING, Y. L.; WARNER, N. A. Kinetics and mechanism of reduction of carbon-chromite composite pellets. *Ironmaking and Steelmaking*. v. 24, n. 3, p. 224-230, 1997.
53. DING, Y.L.; WARNER, N.A.; MERCHANT, A.J. Reduction of chromite with CaO-SiO₂ fluxes. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. v. 26, n. 55-63, 1997.
54. LEKATOU, A.; WALKER, R. D. Solid State Reduction of Chromite Concentrate: Melting of Prereduced Chromite. *Ironmaking and Steelmaking*. v. 22, n. 5, p. 378-92, 1995.
55. NAFZIGER, R.H.; TRESS, J.E.; PAIGE, J. I. Carbothermic reduction of domestic chromites. *Metallurgical Transactions B*. v. 10B, p. 5-14, 1979.
56. KATAYAMA, H. G.; TOKUDA, M. The reduction behavior of synthetic chromites by carbon. *Transactions ISIJ*, v. 20, p. 154-162, 1980.
57. KATAYAMA, H. G. Reduction and desulphurization of chromium ore pellet containing carbonaceous material in the flowing atmosphere of H₂-CO. *Transactions ISIJ*. v. 27, p. 545-551, 1987.
58. ARVANITIDIS, I.; ARTIN, C.; CLAESON, P.; JACOBSSON, H.; JOHANSSON, P.; RASSMUS, J.; SWARTLING, D. Study of kinetics of reduction of iron chromate by hydrogen mixtures. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. v. 25, p. 141-147, 1997.
59. READ, P. J.; REEVE, D. A.; WALSH, J. H.; REHDER, J. E. Reduction of chromite in methane-hydrogen mixtures-chromium sesquioxide. *Canadian Metallurgical Quarterly*. v. 13, n. 4, p. 587-595, 1974.
60. QAYYUM, M. A.; REEVE, D. A. Reduction of chromites in methane-hydrogen mixtures. *Canadian Metallurgical Quarterly*. v. 15, n. 3, p. 193-200, 1976.

61. NUNNINGTON, R. C.; BARCZA, N. A. Prereduction of fluxed chromite pellets under oxidizing conditions. Proceedings of 5th INFACON, New Orleans/Louisiana-EUA, 23-26 Apr. The ferroalloys association of US, Arlington, p. 55-68, 1989.
62. VARSALIS, H. G.; LEKATOU, A. Pelletizing, sintering and smelting of Greek chromite ores and concentrates. Ironmaking and Steelmaking. v. 20, n. 1, p. 142-53, 1993.
63. RANKIN, W. J. Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide Trans. Inst. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall) p. C107-13, 1979.
64. NAFZIGER, R. H.; SANKER, P. E.; TRESS, J. E.; Mc CUNE, R. A. Pre-reduction and smelting of domestic (US) chromites from Montana and California. Ironmaking and Steelmaking. v. 9, n. 6, p. 267-278, 1982.
65. KUOROKI, S.; KANERO, K.; SANO, N. Reduction of chromite-hematite mixtures by carbon. Transactions of the ISIJ, v. 22, n. 3, p. B37, 1982.
66. FINN, C. W. P.; KUCUKKARAGOZ, C. S. Reaction mechanism for the prereduction of winterveld chrome spinels. Proceedings of the 2nd International Ferroalloys Congress, Laussane-Switzerland 13-16 October, INFACON 80. v. 1, p. 149-230, 1980.
67. SOYKAN, O.; ERIC, R. H.; KING, R. P. The Reduction Mechanism of a Natural Chromite at 1416°C. Metallurgical and Transactions B, v. 22B, p. 53-63, 1991.
68. VAN DEVENTER, J. S. J. The effect of additives on the reduction of chromite by graphite: isothermal kinetic study. Thermochemica Acta, v. 127, p. 25-35, Elsevier; Science BV, Amsterdam, 1988.
69. BARNES, A. R.; FINN, C. W. P.; ALGIE, S. H. The prereduction and smelting of chromite concentrate of low chromium-to-iron ratio. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. v. 83, n. 3, p. 49-54, 1983.
70. FERNANDES, T. R. C.; LEE, W. E.; MITCHELL, T. E. Microstructural aspects of reduction of Zimbabwe chromite to high carbon ferro-chromium. Transactions Institute Mineral and Metallurgy. v. 103, p. 117-187, IMM, 1994.
71. SUNDARMURTI, N. S.; SHAH, K.; GADGEEL, V. L.; SESHADRI, V. Effect of lime addition on rate of reduction of chromite by graphite. Transactions ISIJ, v. 22, p. 925-933, 1982. Transactions Institute Mineral and Metallurgy. v. 92, p. C172-174, IMM, 1983.

72. LEKATOU, A.; WALKER, R. D. Mechanism of Solid State reduction of Chromite Concentrate. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 22, n. 5, p. 393-04, 1995.
73. LEKATOU, A.; WALKER, R. D. Effect of SiO₂ addition on Solid State Reduction of Chromite Concentrate. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 24, n. 2, p. 133-143, 1997.
74. DAWSON, N. F.; EDWARDS, R. I. Factors affecting the reduction of chromite. In: *Proceedings of 4th INFACON*, Rio de Janeiro, ABRAFE, São Paulo, 31 August –3 Sept, 1986.
75. WEBER, P.; ERIC, R. H. The reduction mechanism of chromite in the presence of a silica flux. *Metallurgical Transactions B*, v. 24B, p. 987-995, 1993.
76. DING, Y. L.; WARNER, N. A. Catalitic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime. *Termochimica Acta*, v. 292, n. 1-2, p. 85-94, Elsevier Science BV, Amsterdam, 1997.
77. NEUSCHÜTZ, D.; JANßEN, P.; FRIEDRICH, G.; WIECHOWSKI, A. Effect of flux additions on the kinetics of chromite ore reduction with carbon. In *Proceedings of the 7th INFACON*, Trondheim, p. 371-381, FFF, Trondheim, June 1995.
78. NIAYESH, M. J.; DIPPENAAR. The solid-state reduction of chromite. *South African Institute of Mining and Metallurgy*. v. 1, p. 57-63, 1992.
79. JANSSON, A.; BRABIE, V.; FABO, E.; JANSSON, S. Slag formation and its role in the ferrochromium production. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. v. 31, p. 314-320, 2002.
80. DING, Y. L.; WARNER, N. A.; MERCHANT, A. J. Mathematical modeling of the reduction of carbon-chromite composite pellets. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. v. 26, n. 1-8, 1997.
81. MOURÃO, M. B.; CAPOCCHI, J. D. T. Cinética de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. In *XLIV Congresso da ABM. Anais*. São Paulo, v. 1, p. 147-167, 1989.