ADOLFO PILLIHUAMAN ZAMBRANO

**ESTUDO DA REDUÇÃO DE PELOTAS AUTO-
REDUTORAS DE CROMITA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.**

São Paulo

2006

ADOLFO PILLIHUAMAN ZAMBRANO

ESTUDO DA REDUÇÃO DE PELOTAS AUTO- REDUTORAS DE CROMITA

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia.**

**Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

Orientador:

Professor Livre Docente

Dr. Cyro Takano

Professor Associado do Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

SÃO PAULO

2006

Aos meus pais Victor Pillihuaman e Nery Zambrano.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Cyro Takano pelo ensinamento, ajuda, compreensão e amizade.

Ao professor Dr. Marcelo B. Mourão pelas importantes sugestões, discussões técnicas e ensinamentos.

Aos mestres que tive em toda minha vida, na creche, na escola e na graduação, os quais sempre se mostraram dispostos a ajudar e incentivar e cujos ensinamentos formaram a base para que eu conseguisse realizar e concluir esta Tese de Mestrado.

A amigo Alberto Anduze Nogueira por toda a ajuda prestada e pelas valiosas sugestões e discussões.

Aos amigos da pós-graduação Karin, Percy, Maria C., Pascual, Hilda, Carlos S, Clara S., pelo incentivo, amizade, conselho e recebimento em São Paulo.

Aos técnicos Danilo, Livio, Rubens e Claudio pela ajuda na parte experimental.

A Clarice e a Vinicius pela colaboração no MEV.

A todos os funcionários da secretaria pela ajuda desde o primeiro dia que cheguei no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

A Clélia e o Gilberto, funcionários da biblioteca, pela preciosa colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

A todos meus amigos de Lima, em especial os de graduação (UNMSM).

A CAPES pela ajuda financeira para a realização desta pesquisa.

A empresa UNIMETAL pela doação do coque de petróleo e ao IPT na pessoa de Flavio Beneduce e João Batista pela doação do ferro-silício e o minério de cromita.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estuda-se o comportamento de redução para a obtenção da liga FeCrAC a partir da pelota auto-redutora feita de minério de cromita, coque de petróleo, ferro-silício, cal hidratada, sílica e cimento portland ARI. As principais variáveis consideradas são: teor de redutor na composição da pelota, quantidade do redutor, temperatura e tempo.

Inicialmente os materiais (cromita, ferro-silício, coque de petróleo, cal hidratada, sílica e cimento Portland ARI), foram caracterizados por: análise química e análise granulométrica. Após a caracterização os materiais (cromita, ferro-silício, coque de petróleo e cimento Portland ARI) foram aglomerados na forma de pelotas juntamente com cal hidratada e sílica para ajuste da basicidade quaternária da escória.

A redução das pelotas foi feita num forno de indução que pode atingir temperaturas de até 1973K (1700°C). Todos os experimentos de redução foram realizados no aparato experimental utilizando-se cadinhos de grafite nas temperaturas de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C).

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

O efeito do aumento da temperatura na redução da cromita é significativo. Houve aumento na velocidade de redução de 4 a 6 vezes com o aumento de 1773K (1500°C) para 1873K (1600°C).

Os resultados indicam um efeito marcante de pequenas adições de Fe-Si na velocidade de redução da cromita. Na temperatura de 1773K (1500°C) as adições até ~2% de Fe-Si são benéficas e para adições maiores praticamente não há vantagens técnicas e econômicas. Os tempos necessários para atingir a fração unitária de redução foram 12, 7,5 e 5 minutos para adições de Fe-Si de 0, ~1%, e ~2%, respectivamente; a temperatura de 1823K (1550°C).

À temperatura de 1873K (1600°C) as adições de Fe-Si na pelota apresentam também efeitos significativos na velocidade de redução, porém adições de ~1%, e

~2% mostraram os mesmos resultados, indicando que o teor ótimo de adição de Fe-Si na pelota deve estar em torno de 1%.

Verificou-se que a utilização de pelotas auto-redutoras contendo 26% em excesso, sobre o estequiométrico, de coque de petróleo aumentou o rendimento de recuperação de Cr de 96% para 98%.

O rendimento e a eficiência do processo de auto-redução supera aos processos convencionais de produção de FeCrAC, obtendo-se altas recuperações de cromo na faixa de 96% até 98% para Cr.

ABSTRACT

The reduction behaviors, at high temperature, of the self-reducing pellets of chromites for production of high carbon ferro-chromium are studied in this work. The influences of the temperature, of the excess of reductant and the small addition of the Fe-Si were analyzed.

The materials used (chromites, petroleum coke, Portland cement, hydrated lime and silica) were characterized chemically and by size distribution. The composite pellets (self-reducing) were produced aiming a quaternary basicity of 0.91. The reductant was calculated considering a stoichiometry of reduction and dissolution of 4wt%C in the final metallic phase.

The reduction experiments were made in a special system, in argon atmosphere, heated by induction and at temperatures of 1773, 1823 and 1873K. The dried pellets were placed into a pre-heated graphite crucible and left there along up to no gas evolution was observed.

The results of the reacted fraction with time were plotted and the obtained product (metallic and slag phases) after experiments were analyzed by optical and by electron micrograph. The chemical estimations were made by micro-analysis (EDS)

The effect of increasing the temperature of reduction was sensitive, such that, the reduction rate increased 4 to 6 times with increase of temperature from 1773 to 1873.

The small additions, up to 2% of Fe-Si, for substituting the equivalent fixed carbon of the petroleum coke showed to improve substantially the reduction rate, almost doubling it in comparison with pellets without any addition.

The use of excess of 26%, over the stoichiometry, of the petroleum coke decreased around 50% of the chromium content in the slag, with relation to pellet without excess.

The chromium recovery yield reached 98%. This result coupled with very high reduction rate of self-reducing pellets show the potential for self-reducing processes for ferro-chromium production.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 OBJETIVOS	2
3.0 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	3
3.1 Produção mundial e brasileira de aço inoxidável	3
3.2 Ferro-cromo	4
3.2.1 Tipos	4
3.2.2 Aplicações	8
3.3 Processos	10
3.4 Forno Elétrico de Arco Submerso	15
3.4.1 Variáveis de controle do forno	17
3.5 Processos industriais que utilizam pré-redução de pelotas ou briquetes auto-redutores de cromita	18
3.6 Processos Alternativos	22
3.6.1 Processo Tecnored para produção de ferro-cromo	22
3.6.2 Pesquisas da EPUSP	26
3.7 Análise termodinâmica da redução carbotérmica da cromita	27
3.7.1 Análise considerando atividades dos elementos envolvidos unitárias	32
3.7.2 Análise considerando atividade da cromita não unitária	34
3.7.3 Equilíbrio metal-escória na produção de FeCrAC	40
Fases presentes na liga FeCrAC	48
3.8 Variáveis no processo da redução em pelotas e briquetes auto-redutores de cromita.	52
3.8.1 Efeito da temperatura	52
3.8.2 Efeito do redutor	53
3.8.2.1 Redutor Sólido	53

3.8.2.2	Quantidade e tamanho do redutor	54
3.8.3	Efeito da cromita	54
3.8.3.1	Relação Cr/Fe	54
	Granulometria	55
3.8.4	Efeito da adição de fluxantes	56
3.8.5	Efeito da composição da escória	59
4.0	MATERIAIS E METODOS	60
4.1	Materiais	60
4.1.1	Material a ser reduzido	60
4.1.2	Redutores	62
4.1.3	Aglomerante	63
4.1.4	Fluxantes	64
4.1.5	Gás Argônio	64
4.1.6	Cadinho de grafita	64
4.2	Métodos	65
4.2.1	Pelotas auto-redutoras	65
4.2.2	Procedimento de análise dos resultados	67
4.3	Equipamentos	69
4.3.1	Ensaio de redução	69
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	Ensaio de redução	74
5.1.1	Redutibilidade das pelotas	74
5.1.2	Fração de material reagido	75
5.1.2.1	Influência da temperatura	75
5.1.2.2	Influência do tipo de redutor	77
5.1.2.3	Influência da quantidade do redutor	81
5.1.2	Formação de fase líquida de FeCrAC	83
5.2	Análise Microestrutural	84
5.2.1	Produtos de reação	84
5.3	Eficiência do processo	97
6.0	CONCLUSÕES	99

7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
8.0	ANEXOS:	107
	Anexo A	107
	Anexo B	110
	Anexo C	119
	Anexo D	131

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Produção de aço inoxidável no Brasil de 1999 a 2005.	3
Figura 2 Evolução da produção mundial de aço inoxidável de 2001 a 2004	4
Figura 3 Produção mundial estimada de aço inoxidável de 2001 a 2004	4
Figura 4 Solubilidade do carbono em ferro-liga (aproximada).	13
Figura 5 Fluxograma da produção silicotérmica do ferro-cromo.	14
Figura 6 Esquema do forno elétrico de arco submerso.	16
Figura 7 Economia de energia elétrica com o pré-aquecimento da carga para diversas temperaturas.	20
Figura 8 Influências da carga pré-reduzida e do pré-aquecimento da carga no consumo de energia elétrica para produção de Fe-Cr.	21
Figura 9 Economia de energia elétrica com carga pré-reduzida e com pré-aquecimento da carga na produção de Fe-Cr.	21
Figura 10 Esquema do forno Tecnoired.	24
Figura 11 Componentes típicos dos minérios de ferro-cromo (cromita) existentes no mundo, em %molar.	31
Figura 12 Variações da relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ fornecidas pela reação numero 12 da tabela 8 (reação de Boudouard) em função da temperatura.	32
Figura 13 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 $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério igual a 1.	33
Figura 14 Atividade do $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ na estrutura complexa da célula unitária da cromita de $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ em uma solução sólida saturada de $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ a 1573K (1300°C).	35
Figura 15 Variação do coeficiente de atividade do $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita do Vale do Jacurici com a temperatura.	37
Figura 16 Variação da atividade do $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério de cromita com a temperatura.	38
Figura 17 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 $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ no minério igual a 0,165	39
Figura 18 Efeito do silício no carbono, aproximadamente para a relação Cr/Fe de: a) 1,1; b) 1,3 e c) 1,7.	41
Figura 19 Efeito do teor da sílica na escória e da temperatura no teor de silício do metal, para relação Cr/Fe de 1,3.	42
Figura 20 Efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da escoria no silício do metal, para relação Cr/Fe 1,3.	43
Figura 21 Efeito da relação MgO/CaO na distribuição de silício entre metal e	

	escória para 25%Al ₂ O ₃ e 39,3%SiO ₂ .	44
Figura 22	Efeitos da basicidade e temperatura no teor de cromo das escórias.	45
Figura 23	Variação em escala logarítmica da partição do teor de cromo com a partição do teor de ferro, entre escória () e metal.	47
Figura 24	Efeito do FeO no teor de cromo nas escórias.	48
Figura 25	Isotermas em °C, teor de carbono 4%.	49
Figura 26	Isotermas em °C, teor de carbono 5%.	49
Figura 27	Isotermas em °C, teor de carbono 6%.	49
Figura 28	Isotermas em °C, teor de carbono 7%.	50
Figura 29	Isotermas em °C, teor de carbono 8%.	50
Figura 30	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 31	Efeito do tipo de redutor sólido na velocidade de redução de cromita americana (mistura solta / High Plateau- Califórnia).	53
Figura 32	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).	55
Figura 33	Comparação da velocidade de redução carbotérmica de cromita em briquetes auto-redutores sem (a) e com (b) adição de fluoretos – 10%NaF + CaF ₂ .	56
Figura 34	Efeito da adição de SiO ₂ em briquetes auto-redutores de cromita grega na velocidade de redução a 1673K (1400°C).	58
Figura 35	Imagem de elétrons retroespalhados da cromita utilizada no presente trabalho.	61
Figura 36	(a) Esquema do cadinho, (b) Cadinho de grafita (vista de topo)	65
Figura 37	Vista frontal do misturador Turbula utilizado para homogeneização da composição da maioria das pelotas.	66
Figura 38	Representação esquemática do cálculo da fração de reação. (a) área total de reação formada devido a evolução do gás gerado por uma pelota. (b) área parcial destacada após 20s de reação. (c) área parcial destacada após 60s de reação.	68
Figura 39	Representação esquemática do forno de indução, ensaio de redução.	70
Figura 40	Vista do forno de redução e do conjunto de equipamentos auxiliares para seu funcionamento: (A) (1) forno de indução, (2) transformador de voltagem, (3) controlador da potencia. (B) Torre de refrigeração	71
Figura 41	Representação esquemática do sistema de resfriamento dos gases e despoeiramento.	73
Figura 42	Comparação da redução da pelota 1 (12,44% coque de petróleo - sem FeSi) a diferentes temperaturas.	75

Figura 43	Comparação da redução da pelota 2 (11,5% coque de petróleo – 0,93% FeSi) a diferentes temperaturas	76
Figura 44	Comparação da redução da pelota 3 (11,16% coque de petróleo – 1,91% FeSi) a diferentes temperaturas	77
Figura 45	Comparação das reduções das pelotas 1, 2, e 3 a temperatura de 1773K (1500°C).	78
Figura 46	Comparação das reduções das pelotas 1, 2, e 3 a temperatura de 1823K (1550°C).	79
Figura 47	Comparação das reduções das pelotas 1, 2, e 3 a temperatura de 1873K (1600°C).	80
Figura 48	Comparação do teor de CrO nas escórias das pelotas 1 e 4 a temperatura de 1873K (1600°C).	80
Figura 49	Comparação do teor de FeO nas escórias das pelotas 1 e 4 a temperatura de 1873K (1600°C).	81
Figura 50	Comparação do teor de CrO nas escórias das pelotas 2 e 5 a temperatura de 1873K (1600°C).	82
Figura 51	Comparação do teor de FeO nas escórias das pelotas 2 e 5 a temperatura de 1873K (1600°C).	82
Figura 52	Pelota 1 feita de minério de cromo com 12,44% coque de petróleo sem Fe-Si, 5 min a 1873K (1600°C).	83
Figura 53	Pelota 2 feita de minério de cromo com 11,5% coque de petróleo e 0,93% Fe-Si, 2,5 min a 1873K (1600°C).	83
Figura 54	Imagem de elétrons retroespalhados, 40x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1773K (1500°C).	85
Figura 55	Imagem de elétrons retroespalhados, 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1773K (1500°C)	85
Figura 56	Imagem de elétrons retroespalhados, 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1773K (1500°C).	85
Figura 57	Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Detalhe da Fig 57.	86
Figura 58	Imagem de elétrons retroespalhados, 40x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1823K (1550°C)	87
Figura 59	Imagem de elétrons retroespalhados, 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo a 1823K (1550°C).	87
Figura 60	Imagem de elétrons retroespalhados, 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1823K (1550°C).	88
Figura 61	Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo). Temperatura 1823K (1550°C).	88
Figura 62	Imagem de elétrons retroespalhados, 50x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).	90

Figura 63	Imagem de elétrons retroespalhados, 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).	90
Figura 64	Imagem de elétrons retroespalhados, 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).	90
Figura 65	Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo). Temperatura 1873K (1600°C).	91
Figura 66	Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93% de FeSi (75%Si)) Temperatura 1773K (1500°C).	93
Figura 67	Imagem de elétrons retroespalhados, 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93% de FeSi (75%Si)). Temperatura 1823K (1550°C).	94
Figura 68	Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Detalhe da figura 68.	94
Figura 69	Imagem de elétrons retroespalhados. 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93% de FeSi (75%Si)), 1873K (1600°C).	95
Figura 70	Imagem de elétrons retroespalhados. 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93% de FeSi (75%Si)), 1873K (1600°C).	95
Figura 71	Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Detalhe da figura 71.	96

LISTA DE TABELAS

	Pag
Tabela 1 Especificação de Fe-Cr-AC, conforme produtor	6
Tabela 2 Especificação de Fe-Cr-BC, conforme produtor	7
Tabela 3 Especificação de Fe-Cr-MC, conforme produtor	8
Tabela 4 Composição química de minério e escória	12
Tabela 5 Produção de ferro-cromo: composições das matérias primas	25
Tabela 6 Composição do ferro-cromo produzido pelo Tecnored	25
Tabela 7 Energias livres de formação dos principais elementos envolvidos	28
Tabela 8 Possíveis reações químicas durante a pré-redução carbotérmica da cromita	29
Tabela 9 Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita com atividade unitária em relação as temperaturas mínimas para a redução do espinélio na cromita brasileira.	40
Tabela 10 Composição química da cromita analisadas pela FERBASA e pela empresa OUTOKUMPU.	60
Tabela 11 Análise granulométrica da cromita.	61
Tabela 12 Composições químicas de partículas identificadas na figura 35.	62
Tabela 13 Composição química do coque de petróleo (análise imediata).	62
Tabela 14 Análise granulométrica do coque de petróleo.	62
Tabela 15 Composição química do Fe-Si, analisado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).	63
Tabela 16 Análise granulométrica do Fe-Si (75%Si).	63
Tabela 17 Composição química do Cimento Portland ARI.	63
Tabela 18 Composição química da cal hidratada	64
Tabela 19 Composição química das pelotas auto-redutoras.	65
Tabela 20 Composição química da fase metálica da pelota 1. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 53.	87
Tabela 21 Composição química da fase escória da pelota 1. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 53.	87
Tabela 22 Composição química da fase metálica da pelota 1. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 54.	89
Tabela 23 Composição química da fase escória da pelota 1. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 54.	89
Tabela 24 Composição química da fase metálica da pelota 1. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 55.	91

Tabela 25	Composições química da fase escória da pelota 1. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 55.	91
Tabela 26	Composição química da fase metálica da pelota 2. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 56.	93
Tabela 27	Composição química da fase escoria da pelota 2. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 56.	93
Tabela 28	Composição química da fase metálica da pelota 2. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 58.	95
Tabela 29	Composição química da fase escória da pelota 2. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 58.	95
Tabela 30	Composição química da fase metálica da pelota 2. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 60.	96
Tabela 31	Composição química da fase escória da pelota 2. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 60.	96
Tabela 32	Recuperação de cromo para as diferentes pelotas auto-redutoras.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fe-Cr	Liga ferro-cromo.
Fe-Cr-Ni	Liga ferro-cromo-níquel.
Fe-Cr AC	Liga ferro-cromo alto carbono.
Fe-Cr BC	Liga ferro-cromo baixo carbono.
Fe-Cr MC	Liga ferro-cromo médio carbono.
AOD	Argon oxygen descarburization.
MeO	Óxido de um metal qualquer.
MeC	Carbeto metálico.
Fe-Cr-Si	Liga ferro-cromo-silício.
Fe-Cr-Si BC	Liga ferro-cromo-silício baixo carbono.
SAF	Forno de arco submerso.
Fe-Mn	Liga ferro-manganês.
Me	Metal.
R	Constante universal dos gases.
T	Temperatura (K).
Fe-Cr-Si-C	Liga ferro-cromo-silício-carbono.
CF	Carbono fixo.
V	Voláteis.
U	Umidade.
CZ	Cinzas.
LCT	Laboratório de caracterização tecnológica.
FeSi	Liga ferro-silício.
EDS	Electrons diffraction spectrum.
ARI	Alta resistencia inicial.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG°	Energia livre.
K	Constante de equilíbrio.
a_c	Atividade de carbono.
p_{CO}	Pressão parcial do gas CO
p_{CO_2}	Pressão parcial do gás CO ₂
γ	Coefficiente de atividade Raoultiano.
N	Fração molar do componente.
α (bcc)	Fase alfa (cúbica de corpo centrado)
γ (fcc)	Fase gamma (cúbica de caras centradas)
$\sim$	Aproximadamente.
Δ	Variação.
K	Kelvin
$^\circ C$	Graus Celcius.
200x	200 vezes de aumento.
500x	500 vezes de aumento.
kWh	Kilowatt-hora.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda de cromo para a produção de aço inoxidável mudou grandemente o panorama quanto ao grau dos minérios metalúrgicos. Até meados da década de '60 a única qualidade geralmente aceita para a produção de ferro-cromo era o minério com altos teores de cromo contido. Na atualidade os produtores foram obrigados a aceitar minérios de baixo grau, devido a que a exploração dos recursos de cromita não revelaram a existência de minérios de cromo de alta qualidade, em consonância com a demanda do consumo atual.

Os maiores preços da energia elétrica, conjuntamente com as restrições ambientais e maior competitividade, fazem com que a produção de ferroligas em unidades pequenas não seja viável.

Existem diversos métodos para a preparação dos finos, concentrados de minérios de cromo. Estas matérias primas devem ser aglomeradas na forma de pelotas ou briquetes para satisfazer os requerimentos da fusão-redução em fornos elétricos.

Há necessidade de desenvolver novas tecnologias para manter-se competitivo, 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, etc).

Um destes processos é o de auto-redução, utilizando-se aglomerados contendo misturas íntimas de finos de minério e de redutor. Este processo vem sendo estudado de longa data pelo grupo de auto-redução e fusão-redução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP ⁽¹⁻⁸⁾, no qual se insere o presente trabalho.

2.0 - OBJETIVO

- Estudar a redução de pelotas auto-redutoras de cromita sob diferentes ciclos isotérmicos, com o fim de obter a liga ferro-cromo alto carbono, misturando em diferentes composições os redutores coque de petróleo e ferro-silício, e utilizando como ligante o cimento Portland ARI.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Produção mundial e brasileira de aço inoxidável

Aços inoxidáveis são ligas (combinação de dois ou mais elementos químicos, obtidos através de fusão de compostos), contendo: ferro e carbono em baixos teores, cromo (mínimo de 11%) em ligas Fe-Cr, e níquel (máximo 30%) em ligas Fe-Cr-Ni, podendo ainda conter outros elementos como o molibdênio, nióbio, titânio e nitrogênio, dependendo da aplicação ^(13,14) .

A capacidade de produção de aço inoxidável, no Brasil, atualmente gira em torno de ~400 mil toneladas/ano. Nota-se um crescimento acentuado neste setor, principalmente nos anos 2003 e 2004 (figura 1).

Fig. 1 Produção de aço inoxidável no Brasil de 1999 a 2005 ⁽¹³⁾

A produção mundial estimada de 2004 é de 24,350 milhões de toneladas ⁽¹³⁾. A Figura 2 apresenta a evolução da produção mundial de aço inoxidável, desde 2001 a 2004, enquanto a figura 3 mostra a produção mundial estimada de aço inoxidável, destacando-se os maiores países produtores, na qual a produção mundial de aço inoxidável é liderada pela Ásia com uma produção estimada de 11,40 milhões de toneladas, seguida pela Europa Ocidental/África e Américas, respectivamente com 9,65 e 3,00 milhões de toneladas.

Fig. 2 Evolução da produção mundial de aço inoxidável de 2001 a 2004 ⁽³⁵⁾.

Fig. 3 Produção mundial estimada de aço inoxidável de 2001 a 2004 ⁽³⁵⁾.

3.2 – FERRO CROMO

3.2.1 TIPOS

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.

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 (Fe -Cr- AC)

Ferro Cromo Médio carbono (Fe - Cr- MC)

Ferro Cromo Baixo carbono (Fe – Cr – BC)

Para cada uma das famílias mencionadas e seus subtipos apresentou-se as aplicações principais e as composições típicas.

Ferro Cromo Alto Carbono (Fe –Cr – AC)

O Ferro-Cromo de Alto Carbono é o material convencional resultante da utilização de minérios de cromita e controle mais apurado de matérias primas da carga. Sua utilização atual tende a considerá-lo 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 Fe-Cr tipo “charge” (55-60%Cr e 8-9%C max). Neste estudo considera-se Fe-Cr-AC 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 Fe-Cr-AC estão listadas na tabela 1.

Tabela 1. Especificação de Fe-Cr-AC, conforme produtor ⁽³⁴⁾.

Produtor	%Cr	%C max	%Si max	%P max	%S max
Showa Denko	60-65	8	3,0	0,03	0,04
	65-70	6	1,5	0,03	0,04
Japan Metals Chemicals	66-70	5-6,5	3,0	0,04	0,04
Union Carbide	63-71	4,5-6,0	3,0	0,04	0,04
	67-70	5-6	1-2		
Globe	65-70	5	1,5	0,015	0,015
GFE	60-70	4-6	1,5	0,03	0,03
Ferrolegeringar	63-70	4-6	1,5	0,03	0,03
Montedison	60-65	4-6	1	0,03	0,05

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 Baixo carbono (Fe – Cr – BC)

O Ferro Cromo Baixo Carbono surgiu em função dos processos convencionais de produção de aços inoxidáveis. Com o advento do processo AOD sua importância, em termos de mercado, caiu acentuadamente. Porém suas utilizações permanecem em plantas que não usam AOD e para correção de composição 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.

Os tipos de Fe-Cr-BC são diretamente dependentes dos processos utilizados na sua produção. As composições químicas nominais de alguns dos produtores mais importantes estão listadas na tabela 2.

Tabela 2. Especificação de Fe-Cr-BC, conforme produtor ⁽³⁴⁾.

Produtor	%Cr	%Si max	%C max	%P max	%S max
FERBASA	55-60	1	0,1	0,02	0,01
GFE	65-75	1,5	0,015 - 0,5	0,03	0,01
Ferrolegeringar	71-77	0,3-1,5	0,01-1,0	0,025	0,01
Union Carbide	68-72	2,0	0,01 - 0,02		
Globe	67-73	1,0	0,02 - 0,05		
Falck	63-67	3-6	0,05 – 0,025	0,03	0,015
Showa Denko	65-70	1,0	0,1	0,03	0,02
	60-65	1,0	0,03	0,03	0,02

Do ponto de vista de aciaria convencional é importante distinguir ainda dois tipos nesta família de Fe-Cr-BC:

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

Extra baixo: %C menor que 0,02

Como o objetivo da operação convencional de forno elétrico, na produção de inoxidáveis de baixos teores de C, é atingir os teores de Cr com um mínimo de contaminação de C, o teor de Cr na ferro-liga torna-se um ponto importante na composição da carga e adições.

Ferro Cromo Médio carbono (Fe - Cr- MC)

A melhor definição de Ferro Cromo Médio Carbono seria a de um produto intermediário em preço e qualidade entre o Fe-Cr-AC e BC.

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 Fe-Cr-MC 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 Fe-Cr-MC é praticamente inexistente em função, talvez de uma falta de oferta nacional, e, no entanto, seria certamente uma alternativa interessante a considerar para os aciaristas nacionais.

Alguns tipos de Fe-Cr-MC em oferta no mercado internacional estão listados na tabela 3.

Tabela 3. Especificação de Fe-Cr-MC, conforme produtor ⁽³⁴⁾.

Produtor	%Cr	%C max	%Si max	%P max	%S max
GFE	64-74	1,0 – 2,4	1,5	0,03	0,05
Showa Denko	60-65	4	1,0	0,03	0,04
	55-60	4	1,0	0,03	0,04

3.2.2 APLICAÇÕES ⁽⁴⁷⁾

Sem dúvida a maior parte das aplicações de ferroligas com Cr é realizada na indústria do aço. O aço inoxidável consome em torno de 70% da produção de Fe-Cr. O Fe-Cr 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.

A resistência mecânica a temperatura ambiente é pouco afetada pela sua presença em solução sólida; o metal é mais eficiente em solução nas condições de fluência (creep) a temperaturas elevadas. O principal efeito de Cr na resistência mecânica de aços é produzido pela precipitação de carbonetos de Cr tipo $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ e $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$. Estes carbonetos de Cr são mais estáveis que a cementita (carboneto de ferro) e dependendo do teor de Cr da liga e da presença de outros elementos a reação

pode ser controlada. Por exemplo; com $\text{Cr} < 7\%$, o $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ não se forma mas poderá formar com quantidades de Cr em torno de 3%.

Tais reações são básicas para compreender o comportamento de aços ao Cr durante o tratamento de revenimento e obtenção das propriedades finais.

As propriedades de resistência à corrosão em meios oxidantes advém da formação de uma película de Cr_2O_3 na superfície do aço inox, cuja estrutura promove uma baixa densidade de lacunas catiônicas restringindo conseqüentemente a difusão de elementos metálicos para o exterior e de oxigênio e enxofre para o interior do substrato metálico. Deve-se salientar também o efeito benéfico do Cr no desenvolvimento de ligas capazes de suportar ambientes corrosivos provenientes da queima de combustíveis impuros.

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

Baixo Cr: 0,5 a 4% Cr. O Cr promove maior dureza, resistência a 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 teor de Cr.

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

Utilizados na indústria química, acessórios, 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 Fe-Cr e Fe-Cr-Ni nos quais o Cr é o elemento responsável pela resistência à corrosão.

Segundo Chiaverini⁽⁴⁷⁾, 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 cromo entre 11,5% e 18,0%, eles tornam-se martensíticos e endurecem pela têmpera. Dentro desse grupo podem ser ainda considerados três classes:

- a) Baixo carbono, também chamado tipo “turbina”
- b) Médio carbono, também chamado tipo “cutelaria”
- c) Alto carbono, também chamado tipo “resistente ao desgaste”

Os aços inoxidáveis martensíticos são ferromagnéticos, podem ser trabalhados facilmente, tanto a quente como a frio, sobretudo quando o teor de carbono é baixo. Apresentam boa resistência à corrosão quando expostos ao tempo, à ação da água ou de certas substâncias químicas.

Aços inoxidáveis ferríticos:

Neste grupo, o cromo é ainda o principal elemento de liga. O teor deste elemento pode, neste caso, superar o máximo verificado nos aços martensíticos e como o carbono não ultrapassa de 0,35% (valor já considerado excepcional), a austenita fica inteiramente eliminada.

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:

Ainda neste grupo, o cromo é o elemento de liga predominante, seu teor variando de 16% a 26%. Aparece também o níquel, com teores de 6% até o máximo de 22%. Caracterizam-se por conservarem a estrutura austenítica à temperatura ambiente. Apresentam boa trabalhabilidade e elevada ductilidade. Soldam bem. Encruam com grande facilidade. Não são ferro-magnéticos. 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 à resistência à corrosão e à resistência à oxidação a altas temperaturas. São sujeitos, entretanto a prejudicial precipitação de carbonetos nos contornos dos grãos, entre 400°C e 900°C.

3.3 PROCESSOS:

As exigências do mercado para um ferro-cromo de no mínimo 52% de cromo, torna em princípio inaproveitáveis os minérios de baixo teor. Esta dificuldade,

todavia é contornada ao se fazer misturas de minérios de diversos tipos para um ajuste de composição.

Redução Carbotérmica :

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

Isto possibilita escrever uma reação global:

Durante o processo há formação também de carbetos 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 assim produzido apresenta temperatura “*líquidus*” em torno de 1773K (1500°C) e é caracterizado pelo alto teor de carbono. A liga ferro-cromo alto carbono, também chamada como “charge”, é produzida pela redução direta do minério com coque em forno elétrico a arco trifásico.

Muito embora a reação de redução se passe a uma temperatura relativamente baixa 1503K (1230°C), o processo é conduzido numa faixa de temperatura mais alta, entre 1923 - 2023K (1650 – 1750°C), o que assegura uma adequada fluidez da liga e da escória e, conseqüentemente, uma separação satisfatória. Além da temperatura de operação um aspecto muito importante no processo é a composição da escória, que depende fundamentalmente da composição da ganga do minério a qual por sua vez exerce influência também sobre a fluidez da escória afetando o rendimento do

processo. 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⁽³⁴⁾.

% 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 trifásico possui 59-64%Cr, 7,5-8,5%C e 0,5-4,0%Si. O consumo de energia é de aproximadamente 1850 kWh por tonelada de minério e o rendimento em cromo é em torno de 90%.

Redução Metalotérmica :

No entanto, as necessidades do mercado exigem também produtos com baixos teores de carbono na ferro-liga, então o silício e o alumínio, podem ser utilizados como agentes redutores para a produção de metais de baixo teor de carbono.

Redução silicotérmica:

Assim o silício, pode ser utilizado na produção de ferro-cromo de baixo teor de carbono, geralmente na forma de uma liga que é Fe-Cr-Si, com aproximadamente 40% de cromo e de silício.

Esta liga pode ser produzido pela redução carbotérmica de uma mistura de minério de cromo e quartzo de uma maneira similar para produzir ferro-silício. Nesta liga a solubilidade de carbono é pequena, como mostra a figura 4, o teor de silício é maior que 40%.

Fig. 4 Solubilidade do carbono em ferro-liga (aproximada) ⁽⁴⁸⁾

A figura 5 mostra o processo de produção de ferro-cromo baixo carbono. Num forno, se produz Fe-Cr-Si (45%Si). No outro forno se funde minério de cromo com cal, para se ter uma escória rica em Cr_2O_3 (30%Cr). Esta reage de novo com a liga Fe-Cr-Si (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.

Fig. 5 Fluxograma da produção silicotérmica do ferro-cromo ⁽⁴⁸⁾.

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:

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 autógicamente. 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 nele contidos e formação da liga ferro-cromo. Em seguida a liga e a escória são deixados resfriar por 5-6 horas no forno e depois por 3-4 horas numa panela, para logo após 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.

3.4 FORNO ELETRICO DE ARCO SUBMERSO ^(38, 39, 49)

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

Os primeiros fornos de arco, utilizados na produção de ferrocromo 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 sangrados através dos orifícios que estavam nas paredes do forno.

Atualmente os fornos de 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. A resistência elétrica da carga é a principal variável para a geração de calor.

Os fornos são continuamente carregados com minérios de cromita, material carbonoso (redutor) e fluxantes. Esses materiais são misturados, pesados e transportados até a parte de cima do forno os quais caem por gravidade continuamente ou intermitentemente no mesmo. Nas altas temperaturas, na zona de reação, o carbono reage com os óxidos do metal ao formar monóxido e reduzir esses minérios.

A fusão em um forno de arco elétrico 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 a temperatura acima de 2000°C (2273K).

Um forno elétrico de arco submerso típico está esquematizado na figura 6.

Fig. 6 Esquema do forno elétrico de arco submerso ⁽³⁸⁾

A parte de abaixo do forno elétrico de arco submerso é uma carcaça de aço na forma cilíndrica. O interior desta carcaça está alinhado com duas ou mais camadas de blocos de carbono. A carcaça do forno é resfriada com água para evitar superaquecimento do forno e dar maior tempo de vida ao refratário. Normalmente a água de resfriamento e o coletor de fumos estão montados acima da carcaça do forno. Os eletrodos de carbono estão arranjados na formação triangular passando pela carcaça até dentro do forno. Os eletrodos (Soderberg) têm um diâmetro de 76-100 cm.

Os materiais de carga entram pela parte de acima do forno e são mantidos perto da carcaça do forno. A corrente de arco elétrico de três fases vai passando de eletrodo a eletrodo através da carga e a energia elétrica é convertida em calor. A carga funde e reage ao formar o produto metálico. O carbono carregado no forno 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. O metal fundido e a escória são removidos através de um ou mais orifícios que estão na carcaça do forno.

Os fornos de arco submerso são de dois tipos básicos: aberto e fechado.

Os fornos abertos têm um coletor de fumos de 1 m de diâmetro na parte de cima na carcaça do forno. O monóxido de carbono que sobe através da carga do forno queima acima da superfície da carga; isto incrementa o volume do gás. Os fornos abertos tem filtros que são utilizados para o controle das emissões.

Os fornos fechados têm a refrigeração por água dentro da carcaça do forno. O objetivo do forno fechado é de reduzir a infiltração de ar ao forno. O forno fechado 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.

A separação metal e escória acontece pela densidade dos produtos onde a escória fica acima e o metal embaixo, o metal e a escória são removidas em intervalos de um a cinco horas através dos orifícios, sangrando durante 10 a 15 minutos. Em alguns casos o vazamento é contínuo.

3.4.1 VARIÁVEIS DE CONTROLE DO FORNO ⁽³⁹⁾

A operação do forno de 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, alguma mudança no nível da pré-redução necessita um ajuste 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 e é menor com a carga pré-reduzida.

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 fluidificados 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.

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

O ferro-cromo alto carbono tem uma composição típica de 52-55%Cr, 34-37%Fe, 6-8%C, 3-5%Si. É produzido em forno elétrico de arco submerso de três fases.

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.

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)⁽³⁹⁾ para produzir FeCrAC, utiliza finos de minério de cromo misturado com 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 Kawasaki Steel Corporation (Japão), mais conhecido como processo Kawasaki ⁽⁵⁰⁾ 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 é de 70%.

A pré-redução do minério de cromo num forno de leito fluidizado têm três vantagens:

- Finos de minério pode ser utilizado com ou sem aglomeração.
- A temperatura de redução é relativamente baixa 1373K (1100°C), utilizando uma mistura de gases (CH₄, C₃H₈) enriquecido com CO.
- O tempo de redução é curto porque a fluidização dá um bom contato entre os finos de minério de cromo e o gás redutor.

O processo SRC ⁽⁵¹⁾, desenvolvido pela Showa Denko K. K. (SDK) do Japão, consiste na redução no estado sólido para produzir FeCrAC. Neste processo, as pelotas são pré-reduzidas num forno rotativo, utilizando finos de carvão e a carga pré-reduzida é introduzida num forno de arco submerso fechado. O grau de redução é de 70%.

O processo CODIR ⁽⁵²⁾, 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 ferrocromo 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 Japan Metals & Chemicals (NSC/JMC)⁽¹⁵⁾, utiliza um forno rotativo para pré-reduzir as

pelotas de minério de cromo contendo carvão, o grau de redução é 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 a temperatura de 1500K, este fato pode ser observado na figura 7. Portanto só o pré-aquecimento da carga pode economizar da ordem de 880 kWh/t.

Fig. 7 Economia de energia elétrica com o pré-aquecimento da carga para diversas temperaturas ⁽⁵³⁾.

As figuras 8 e 9 mostram os efeitos da carga do forno com pré-reduzidos no consumo e economia de energia elétrica.

Fig. 8 Influências da carga pré-reduzida e do pré-aquecimento da carga no consumo de energia elétrica para produção de Fe-Cr. ⁽⁵³⁾

Fig. 9 Economia de energia elétrica com carga pré-reduzida e com pré-aquecimento da carga na produção de Fe-Cr.⁽⁵³⁾

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 de 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^(11, 16-33, 52). Os resultados desses estudos certamente contribuirão para melhoria dos processos de produção de Fe-Cr.

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, obter altas velocidades de reação, e conseqüentemente, tempos de residência dos aglomerados nos fornos muito curtos. Porém por serem tecnologias relativamente

novas e proprietárias, a bibliografia específica disponível para a produção de ferro-cromo é bastante limitada.

3.6.1 Processo Tecnoled para produção de ferro-cromo ^(36,37)

O processo Tecnoled,^(36,37) é dentre os processos emergentes, o único brasileiro.

O processo presta-se a produção de ferroligas 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/curadores especiais, conferindo-lhes as propriedades mecânicas necessárias para atender as solicitações de manuseio externo e de processo.

Os aglomerados são então carregados em um forno de geometria especial, o forno Tecnoled (figura 10), caracterizado por duas inovações: a alimentação lateral de combustível e a queima secundária.

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 uma 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 pela redução das pelotas, com altas taxas de reação, 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, onde ocorre o superaquecimento do metal e da escória.

Fig. 10 Esquema do forno Tecnoored ⁽³⁶⁾

O processo Tecnoored ao longo de seu desenvolvimento tem diferentes versões: redução-fusão e fusão, no qual em todas as suas versões, o processo, devido a sua alta eficiência energética, simplicidade de operação e dos equipamentos, flexibilidade no uso de matérias primas e alta compatibilidade ambiental vem sendo apontada como alternativa competitiva para produzir metais e ferroligas.

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

Tabela 5. Produção de ferro-cromo: composições das matérias primas ⁽³⁶⁾

material	Cr ₂ O ₃ %	FeO %	C %	Voláteis %	SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	MnO %	S %	Outros %
Cromita	46,69	21,87			2,64	0,29	9,35	8,29	0,52	0	7,25
Fluxante					98					0	2,00
Redutor		4,07	85,33	2,57	4,86	0,48	1,74	0,12		0,5	0,33
Cimento		3,0			18,0	58,0	3,0	6,5		1,4	11,5
Cal hidratada					0,1	71,84	0,62			0,04	27,44
Coque de alto forno		3,49	87,91	1,93	4,17	0,41	1,49	0,1		0,8	

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 ferrocromo produzido pelo Tecnored

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 esta sendo consolidado a nível industrial pela Aços Villares.

Para a fabricação de Fe-CrAC, cujas experiências foram em 1994, é um processo inovador, que ainda falta consolidar o processo e melhorar a recuperação de cromo.

3.6.2 Pesquisas da EPUSP:

O grupo de auto-redução e fusão redução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP vem estudando de longa data o processo de auto-redução em pelotas auto-redutoras misturando minério de ferro e carbono. ^(1 a 7)

Nos trabalhos de auto-redução aplicados à ferro-ligas, destacam-se os seguintes:

Neto, F. B. ⁽⁸⁾ fez um estudo sobre a cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (concentrado Jacurici) nas temperaturas de 1473K (1200°C), 1573K (1300°C) e 1673K (1400°C), determinando o comportamento quanto a redução carbotérmica através de análise termogravimétrica (com análise dos gases de redução por um espectrômetro de massa) e através de ensaios interrompidos, mostrando que na temperatura de 1673K (1400°C) o processo de redução é lento.

Braga, R. S. ⁽⁵⁴⁾ fez um estudo sobre a redução de minérios brasileiros de manganês utilizando pelotas auto-redutoras feitas de minérios de manganês, carvão vegetal e três tipos de aglomerantes como cimento Portland ARI, pó de despoeiramento do FER e uma mistura de aglomerantes que simulam o comportamento do cimento Portland ARI.

As pelotas foram submetidas a ensaios de redução em dois tipos de atmosfera, sendo a primeira numa atmosfera não controlada e em temperaturas de 800 a 950°C, para fabricar monóxido de manganês obtendo-se mais de 94% de conversão de Mn^{+4} para Mn^{+2} , que é utilizado na indústria agropecuária e a segunda foi numa atmosfera controlada e em temperaturas variando entre 800 e 1400°C obtendo-se a liga Fe-Mn

com composição química semelhantes as ferroligas convencionais. Nestes ensaios verificou-se que a reação de redução ocorre rapidamente atingindo altas porcentagens de metalização em menos de 30 minutos.

3.7 - ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REDUÇÃO CARBOTERMICA DA CROMITA

A redução da cromita consiste essencialmente de uma redução no estado sólido de óxidos metálicos a partir de um redutor que essencialmente tem carbono na sua composição química. No trabalho de Rankin⁽¹¹⁾ 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 oxido 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 cromita seria 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 dos principais elementos envolvidos onde⁽¹²⁾
 $\Delta G^\circ = A + BT$ (cal)

$\langle \rangle$ sólido, $\{ \}$ líquido, $()$ gasoso.

Nº	Reação Química	A	B
1	$\langle Cr_2O_3 \rangle = 2\langle Cr \rangle + 3/2(O_2)$	265330	-59,11
2	$\langle Cr_7C_3 \rangle = 7\langle Cr \rangle + 3\langle C \rangle$	36700	8,90
3	$\langle Cr_{23}C_6 \rangle = 23\langle Cr \rangle + 6\langle C \rangle$	74000	18,5
4	$\langle Cr_3C_2 \rangle = 3\langle Cr \rangle + 2\langle C \rangle$	18900	4,22
5	$\langle Fe_3O_4 \rangle = 3\langle Fe \rangle + 2(O_2)$	263430	-73,46
6	$\langle Fe_2O_3 \rangle = 2\langle Fe \rangle + 3/2(O_2)$	194580	-59,91
7	$\langle Fe \rangle = \{ Fe \}$	3000	-1,82
8	$\langle FeO \rangle = \langle Fe \rangle + 1/2(O_2)$	63030	-15,38
9	$\langle Fe_3C \rangle = 3\langle Fe \rangle + \langle C \rangle$	-2685	2,63
10	$\langle FeO.Cr_2O_3 \rangle = \langle Fe \rangle + \langle Cr_2O_3 \rangle + 1/2(O_2)$	75700	-17,35
11	$(CO_2) = \langle C \rangle + (O_2)$	94490	0,13
12	$(CO) = \langle C \rangle + 1/2(O_2)$	27340	20,5

Será adotado para análise termodinâmica imediata, que durante a redução da cromita apenas o mecanismo descrito pelo esquema 1 seja responsável pela redução no estado sólido da cromita, descartando inicialmente o mecanismo de redução pelo carbono descrito no esquema 3, devido a isso só 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 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 acima.

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
12	10-11	$2(\text{CO}) = \langle \text{C} \rangle + (\text{CO}_2)$ (Boudouard)	-39810	40,87
13	7-10-11	$\langle \text{FeO} \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + (\text{CO}_2)$	-4120	4,99
14	9-12	$\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	8550	3,02
	14-12	$\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}) = \{ \text{Fe} \} + \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + (\text{CO}_2)$	11850	1,2
15	1-13-12	$\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}) = \langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr} \rangle + 4(\text{CO}_2)$	72430	5,02
16	2-14-12	$7\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 40(\text{CO}) = 7\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_7\text{C}_3 \rangle + 34(\text{CO}_2)$	194750	262,56
17	3-14-12	$23\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 116(\text{CO}) = 23\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rangle + 104(\text{CO}_2)$	1040170,4	568,8
18	4-14-12	$3\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 20(\text{CO}) = 3\langle \text{Fe} \rangle + 2\langle \text{Cr}_3\text{C}_2 \rangle + 16(\text{CO}_2)$	20250	170,1
19	8-13-12	$3\langle \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 5(\text{CO}) = \langle \text{Fe}_3\text{C} \rangle + 3\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle + 4(\text{CO}_2)$	-11475	47,28
20	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^0 conseguem-se escrever as constantes de equilíbrio para cada reação envolvida na redução da cromita.

Da tabela 8, para a reação (12) de Boudouard tem-se a seguinte constante de equilíbrio:

$$K_{12} = aC(pCO_2 / p^2CO) \quad (16)$$

Onde $\ln(K_{12}) = -\Delta G^0_{12}/1,987T$

K_{12} : constante de equilíbrio da reação 12 da tabela 8 (Boudouard)

aC : atividade do carbono no estado sólido

pCO : pressão parcial do gás CO

pCO_2 : pressão parcial do gás CO_2

ΔG^0_{12} : energia livre padrão da reação 12 da tabela 8, em cal

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

$$K_{12} = pCO_2 / p^2CO \quad (17)$$

Para a reação de numero 14 da tabela 8, de redução de óxido de ferro da cromita, a constante de equilíbrio é a seguinte:

$$K_{14} = aFe(aCr_2O_3)(pCO_2) / aFeO.Cr_2O_3 \quad (18)$$

onde

$$\ln(K_{14}) = -\Delta G^0_{14} / 1,987T$$

K_{14} : constante de equilíbrio da reação 14 da tabela 8.

ΔG^0 : energia livre padrão da reação 14 da tabela 8, em cal.

aFe : atividade do ferro metálico

aCr_2O_3 : atividade do oxido de cromo

$aFeO.Cr_2O_3$: atividade do espinélio da cromita

pCO : pressão parcial do gás CO

pCO_2 : pressão parcial do gás CO_2

Para o caso de um espinélio puro de $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ tem-se que sua atividade pode ser considerada unitária, o que não é verdade segundo Hino^(9,10) que diz que o minério de cromita é composto 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 $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido. Caso for considerado que o Fe_3O_4 , no processo de redução, 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 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ coexistente com $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. As principais cromitas do mundo tem suas composições presentes no plano do pseudoternário do diagrama tetragonal do sistema $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ como mostra a figura 11.

Fig. 11 Componentes típicas dos minérios de ferro-cromo (cromita) existentes no mundo, em %molar^(9,10).

Com relação às atividades dos produtos das reações também não se podem ser consideradas unitárias em toda a faixa de temperatura da redução. Para uma análise imediata 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 necessário a realização do mesmo procedimento feito acima para as reações 12 e 13 da tabela 8, para todas as reações.

3.7.1 ANÁLISE CONSIDERANDO ATIVIDADES DOS ELEMENTOS ENVOLVIDOS UNITÁRIAS

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

Para a reação numero 12 da tabela 8, reação de Boudouard, tem-se que a constante de equilíbrio é da seguinte forma:

$$K_{12} = p\text{CO}_2/p^2\text{CO} \quad (19)$$

Fazendo os cálculos utilizando o ΔG° da reação numero 12 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 12.

Fig. 12 Variações da relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ fornecidas pela reação numero 12 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 (CO₂). 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 CO₂ 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_{CO_2}/p_{CO} necessárias estão descritas na figura 13.

Fig. 13 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 igual a 1. (Os cálculos estão no anexo B)

Na figura 13 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 967K (694°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 $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ necessária para a redução do FeO para Fe. O mesmo foi feito para o óxido de cromo puro $\langle\text{Cr}_2\text{O}_3\rangle$ e verificou-se que este somente poderia ser reduzido a $\langle\text{Cr}\rangle$ 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 1273K (1000°C) o óxido de ferro presente na estrutura da cromita, e esta com atividade unitária, seria reduzida pelo CO através da reação 14, da tabela 8, dando $\langle\text{Fe}\rangle$, uma diferença de aproximadamente 310°C, o que indica que o óxido de ferro na estrutura da cromita está com sua atividade rebaixada. Também a partir da figura 13 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 19) 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 16) da tabela 8, enquanto que a redução da cromita dando $\langle\text{Cr}\rangle$ (reação 20) da tabela 8 puro só ocorre a partir de 1453K (1180°C).

3.7.2 ANÁLISE CONSIDERANDO ATIVIDADE DA CROMITA NÃO UNITÁRIA

Como foi dito anteriormente o minério de cromita é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe_3O_4) livre, mais $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido ^(9,10).

No entanto, a atividade do espinélio de cromita não pode ser considerada unitária e segundo Hino^(9,10), o qual avaliou atividade do $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ em uma estrutura complexa no estado sólido do tipo $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}.\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$

coexistente com $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ e observou um desvio negativo da idealidade, como mostra a figura 14, na temperatura de 1573K (1300°C).

Fig. 14 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 $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ a 1573K (1300°C)⁽¹⁰⁾.

Da figura 14 é possível extrair as atividades dos componentes da estrutura da célula unitária da cromita, isto é, tendo uma célula unitária construída pelo modelo de Soykan^(16,17) é possível tirar o valor de X e achar a atividade $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}(\text{Cr}_x \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ através do gráfico da figura 14 acima.

No trabalho de Hino 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 as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \text{R.T. } \ln(\gamma \text{ FeOCr}_2\text{O}_3) = & -12800N^2\text{MgOCr}_2\text{O}_3 - 92000N^2\text{MgOAl}_2\text{O}_3 - \\ & -74000(N \text{ MgOCr}_2\text{O}_3)(N \text{ MgOAl}_2\text{O}_3) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \text{R.T. } \ln(\gamma \text{ MgOCr}_2\text{O}_3) = & -12800N^2\text{FeOCr}_2\text{O}_3 - 30000N^2\text{MgOAl}_2\text{O}_3 + \\ & 49200(N \text{ FeOCr}_2\text{O}_3)(N \text{ MgOAl}_2\text{O}_3) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \text{R.T. } \ln(\gamma \text{ MgOAl}_2\text{O}_3) = & -92000N^2\text{FeOCr}_2\text{O}_3 - 30000N^2\text{MgOCr}_2\text{O}_3 - \\ & -109200(N \text{ FeOCr}_2\text{O}_3)(N \text{ MgO}.\text{Cr}_2\text{O}_3) \end{aligned} \quad (22)$$

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 ($\gamma\text{FeOCr}_2\text{O}_3$) em diversas temperaturas e, portanto estimar a atividade do FeOCr_2O_3 no minério de cromita em questão.

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

A través 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:

$$N \text{ FeOCr}_2\text{O}_3 = 0,52$$

$$N \text{ MgOCr}_2\text{O}_3 = 0,10$$

$$N \text{ MgOAl}_2\text{O}_3 = 0,38$$

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 $\text{FeO}.\text{Cr}_2\text{O}_3$ em função da temperatura (figura 15).

Fig. 15 Variação do coeficiente de atividade do FeOCr_2O_3 no minério de cromita do Vale do Jacurici com a temperatura. (Os cálculos estão no anexo C)

A partir da figura 15 nota-se 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 varia muito pouco 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:

$$a_{\text{FeOCr}_2\text{O}_3} = \gamma_{\text{FeOCr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{FeOCr}_2\text{O}_3} \quad (23)$$

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 16.

Fig. 16 Variação da atividade do FeO.Cr₂O₃ no minério de cromita com a temperatura. (Os cálculos estão no anexo C)

A partir da figura 16 verifica-se que a atividade do FeO.Cr₂O₃ 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 13, só que agora considerando que atividade da cromita está rebaixada.

Então para a reação de redução da cromita numero 14 da tabela 8, a constante de equilíbrio é a seguinte:

$$K_{14} = a_{\text{Fe}}(a_{\text{Cr}_2\text{O}_3})(p_{\text{CO}_2})/a_{\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3}p_{\text{CO}} \quad (24)$$

Onde:

$$\ln(K_{14}) = -\Delta G_{14}^0 / 1,987T$$

K_{14} : constante de equilíbrio da reação 14, da tabela 8.

ΔG^0 : energia livre padrão da reação 14, da tabela 8 (cal)

a_{Fe} : atividade do ferro metálico

$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: atividade do óxido 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 CO₂

Supondo que a atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 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:

$$K_{14} = p\text{CO}_2 / 0,165p\text{CO} \quad (25)$$

Após realizar o mesmo procedimento para todas as reações de redução da cromita obteve o seguinte gráfico descrito na figura 17.

Fig. 17 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 17, 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 1418K (1145°C) dando $\langle\text{Fe}\rangle$, diferente do valor de 1273K (1000°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 sua 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 1496K (1223°C) dando Cr metálico com atividade unitária, superior as temperaturas de 1398K (1125°C) e 1453K (1180°C) obtidos quando considerado atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ unitária.

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

Tabela 9. Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita com atividade unitária em relação as temperaturas mínimas para a redução do espinélio na cromita brasileira.

Reação	Produto $a_i = 1$	T(°C) mínima $a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$	T(°C) mínima $a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,165$
18	$\text{Fe}; \text{Cr}_3\text{C}_2$	967	1000
14	$\text{Fe}; \text{Cr}_2\text{O}_3$	1002	1145
19	$\text{Fe}_3\text{C}; \text{Cr}_2\text{O}_3$	1012	1150
16	$\text{Fe}; \text{Cr}_7\text{C}_3$	1125	1150
15	$\text{Fe}; \text{Cr}$	1180	1223

3.7.3 EQUILÍBRIO METAL - ESCÓRIA NA PRODUÇÃO DE Fe-Cr-AC

O equilíbrio entre metal e escória a uma determinada temperatura é controlada pelas composições da fase gás e das fases metal e escória.

Na fase metálica Fe-Cr-Si-C um incremento no teor de Cr, origina um incremento na solubilidade do carbono, mas este fato pode ser neutralizado pelo incremento simultâneo do teor de Si.

No sistema óxido de cromo em escórias $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ em equilíbrio com carbono, Maeda e Sano ⁽⁴⁴⁾ pesquisaram que a 1773K (1500°C) e a 1923K (1650°C), sob atmosfera de CO, a escória estava em equilíbrio com Cr_3C_2 . O cromo existente na escória estava na forma de CrO e o íon Cr^{+2} se comportava

anfotéricamente. Em escórias $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, o Al_2O_3 foi observado incrementando o coeficiente de atividade de CrO , desta forma a concentração de equilíbrio de cromo nessa escória decresce incrementando a Al_2O_3 e mantendo constante o teor de CaO/SiO_2 .

Akyüzlü, M e Eric, R. H. ⁽⁴⁵⁾ pesquisaram que na fase metal as concentrações de carbono e silício, são inversamente proporcionais, como mostra a figura 18.

Fig. 18 Efeito do silício no carbono, aproximadamente para a relação Cr/Fe de: a) 1,1; b) 1,3 e c) 1,7. ⁽⁴⁵⁾

Nesta figura, observa-se que a solubilidade de carbono é incrementada na fase metal pelo aumento da relação Cr/Fe e em teores de carbono constante, a solubilidade do silício no metal é incrementado 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 no metal.

O teor de silício na fase metal é diretamente proporcional ao teor de sílica da escória e este fato é mostrada na figura 19.

Fig. 19 Efeito do teor da sílica na escória e da temperatura no teor de silício do metal, para relação Cr/Fe de 1,3 ⁽⁴⁵⁾

Obtém-se um incremento de silício no metal com um incremento de sílica na escória a 1873K (1600°C) porque existe um incremento no valor da constante de equilíbrio pela temperatura que reage a direita.

$$K = (\text{aSi} \cdot \text{pCO}^2) / (\text{aSiO}_2 \cdot \text{aC}^2) \quad (27)$$

O efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na redução da sílica é mostrado na figura 20. 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.

Fig. 20 Efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da escoria no silício do metal, para teor Cr/Fe 1,3. ⁽⁴⁵⁾

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 21; 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.

Fig. 21 Efeito da relação MgO/CaO na distribuição de silício entre metal e escória para 25%Al₂O₃ e 39,3%SiO₂.⁽⁴⁵⁾

A basicidade é um parâmetro químico 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.

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

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 nas escórias é mostrado na figura 22. Para baixas basicidades, na faixa de 0,4 a 0,7, o teor de cromo na escória é bastante sensível a pequena variação de basicidade a 1773K (1500°C) para atmosferas de argônio e monóxido de carbono. Para temperatura de 1873K (1600°C) e atmosferas 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.

Fig. 22 Efeitos da basicidade e temperatura no teor de cromo das escórias ⁽⁴⁵⁾

A figura 23 mostra o comportamento do Fe e Cr na escória e no metal, na qual em escala logarítmica para um conjunto de resultados se aproxima a uma reta.

A reação metal – escória pode ser escrita entre o óxido de ferro e o óxido de cromo, 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 23. 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.

Fig. 23 Variação em escala logarítmica da partição do teor de cromo com a partição do teor de ferro, entre escória () e metal. ⁽⁴⁵⁾

O efeito do FeO no teor de cromo na escória é mostrado na figura 24. 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.

Fig. 24 Efeito do FeO no teor de cromo nas escórias ⁽⁴⁵⁾

FASES PRESENTES NA LIGA Fe-Cr-AC ⁽⁴²⁾

Segundo Wethmar, J. C. M. et al. ⁽⁴²⁾; nas ligas de FeCr-AC com 4%C, 5%C, 6%C, 7%C e 8%C, há um incremento da temperatura “líquidus” com maior porcentagem de carbono. Este fato pode ser visto nas figuras 25 a 29.

Fig. 25 Isotermas em °C, teor de carbono 4% ⁽⁴²⁾

Fig. 26 Isotermas em °C, teor de carbono 5% ⁽⁴²⁾

Fig. 27 Isotermas em °C, teor de carbono 6% ⁽⁴²⁾

Fig. 28 Isothermas em °C, teor de carbono 7% ⁽⁴²⁾

Fig. 29 Isothermas em °C, teor de carbono 8% ⁽⁴²⁾

Nas ligas com altos teores de carbono um incremento no teor de silício, decresce a temperatura “*líquidus*” da liga. Porém em ligas com baixos teores de carbono, adições de até 5%Si, incrementam a temperatura “*líquidus*” da liga e adições maiores a 5%Si decresce a temperatura “*líquidus*” da liga.

Fase primaria $(Cr,Fe)_7C_3$:

Este carbeto $(Cr,Fe)_7C_3$, é um carbeto de cromo com teor acima de 55% Cr, no qual os átomos de cromo podem ser substituídos por átomos de ferro.

Formação da fase $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ com solução sólida de cromo eutético:

Durante o resfriamento nas ligas que não contém silício existe formação de um eutético pseudo-binário envolvendo as fases α (bcc) ou γ (fcc) de cromo com $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$.

Em ligas com 4%C e 5%C a fase α está presente no eutético, em ligas com 7%C e 8%C a fase γ é substituída pela fase α . Porém em teores com 6%C, tem-se a fase α se a relação Cr/Fe é alta e fase γ se a relação Cr/Fe é baixa no eutético.

A mudança da fase α para a fase γ no eutético com $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ depende do teor de carbono e da relação Cr/Fe em ligas sem silício.

Em ligas com 4%C e 5%C, contendo 5%Si, mostra uma reação secundária similar, cristalizando $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ e a fase α .

Formação da fase peritética $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$:

Todas as ligas com 10%Si e aquelas ligas com 6, 7 e 8%C contendo 5%Si, mostra uma reação peritética entre a liga líquida e $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ dando $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$.

Este carbeto $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, é um carbeto de cromo cúbico no qual ~25% de átomos de cromo são substituídos por átomos de ferro. Esta fase contém Si, o incremento depende do incremento do Si presente na liga.

Fases formadas por cristalização do produto fundido

Solução sólida gamma:

As ligas que tem uma reação secundária entre $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ e a fase α , tem-se como resultado um eutético pseudo-binário, fase γ cristalizada em uma subsequente reação ternária.

Segundo Griffing, N. R. et al ⁽⁴³⁾; a fase γ , é um produto da reação peritética.

A fase $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ e a fase γ :

As ligas têm uma reação secundária em que a fase $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ é formada como resultado de uma reação peritética, que sofre uma terceira reação em que a fase γ e $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, cristaliza como resultado de uma reação eutética.

Formação peritética da fase $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$:

As ligas com um teor de 4 e 5 %C mostra uma quarta reação peritectoide, no qual a fase $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ e a fase α reagem e formam a fase $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$.

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^(18,20,21,22,23,24,25), independente do redutor utilizado, como pode ser observado da figura 30.

Fig. 30 Efeito da temperatura na velocidade de redução carbotérmica de pelota auto-redutora de concentrado de cromita sul-africana com grafita. Quantidade estequiométrica de redutor⁽²²⁾.

3.8.2 EFEITO DO REDUTOR

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

3.8.2.1 Redutor sólido

O tipo de redutor sólido também influencia na velocidade de redução⁽²⁴⁾, efeito ligado ao carbono fixo e ao teor de cinzas dos redutores, como mostra a figura 31. Tais efeitos podem variar com o tipo de cromita, tipo de redutor e temperatura⁽²⁴⁾. Nafziger et al.⁽²⁴⁾ mostraram que o carvão desvolatilizado (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.

Fig. 31 Efeito do tipo de redutor sólido na velocidade de redução de cromita americana (mistura solta / High Plateau- Califórnia)⁽²⁴⁾.

3.8.2.2 Quantidade e tamanho do redutor

Um excesso de redutor em relação a quantidade estequiométrica favorece a redução por aumentar a área específicas de contato do redutor com as partículas de minério e do redutor com o produto gasoso de redução^(18,22). Entretanto, excessos de redutor superiores a cerca de menos de 10% pouco influenciam na velocidade de redução no caso da cromita^(18,22). Ding e Warner⁽²²⁾ 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) são indicativos de que a redução é controlada pela reação de Boudouard. Entretanto, este efeito deveria ter sentido, na mesma direção, quando se aumenta o carbono fixo do redutor e a quantidade de redutor acima da estequiométrica, o que geralmente não acontece^(18,22,24), porque a reação de Boudouard é função da REATIVIDADE principalmente (superfície específica, porosidade).

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^(11,21,24,26,27,28). Este efeito é mais pronunciado a baixas temperaturas (até 1473K (1200°C))^(24,27,28). Varsalis e Lekatou⁽²⁶⁾ mencionam que uma baixa relação Cr/Fe favorece a formação do carboneto Fe₃C que agiria também como redutor facilitando as reações de redução.

Granulometria

O tamanho da partícula da cromita tem um efeito marcante na velocidade de redução ^(17,26,29). Como pode ser observada na figura 32, a diminuição do tamanho de partícula da cromita aumenta a velocidade de redução simplesmente por aumentar a superfície de reação. Analisando os dados de Soykan ⁽²⁶⁾ 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.

Fig. 32 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) ⁽²⁶⁾.

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 ^(19,23,31), sendo que a adição de uma mistura eutética NaF-CaF₂ é mais efetiva que a adição de CaF₂ ⁽³¹⁾. Neste caso, o fluxo parece agir como um solvente da camada externa da partícula de cromita parcialmente reduzida (solução sólida de microcromita (Mg,Fe)[Cr,Al]₂O₄+ espinélio) que tem baixa densidade de lacunas sendo o fator limitante da velocidade de redução ^(19,30).

O efeito da adição de fluoretos pode ser visualizado na figura 33. 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 ^(19,23,31).

Fig. 33 Comparação da velocidade de redução carbotérmica de cromita em briquetes auto-redutores sem (a) e com (b) adição de fluoretos – 10%NaF + CaF₂ ⁽³¹⁾.

Van Deventer ⁽²⁹⁾ investigou a adição de K_2CO_3 , Na_2CO_3 e Al_2O_3 em teores de até 15% em aglomerados auto-redutores. 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 SiO_2 ^(19,21,23,29,30). A adição de CaO sempre beneficia a redução carbotérmica da cromita ⁽²⁹⁾, 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 (31), deveria afetar somente os estágios iniciais da redução, prejudicando os estágios subsequentes onde haveria redução do óxido de Cr ⁽²⁹⁾. Tal efeito, contrariamente, é sentido em toda extensão da redução ⁽²⁹⁾.

Ao contrário da adição de CaO, a adição de SiO_2 na mistura cromita+reductor parece ter comportamento diferente dependendo da cromita utilizada. Lekatou e Walker ⁽¹⁹⁾ mostraram que para cromita grega (Skoumtsa), a adição de SiO_2 em teores de até cerca de 10,5%, sempre promove a reação de redução acima de 1573K (1300°C), como pode ser observado na figura 34.

Fig. 34 Efeito da adição de SiO₂ em briquetes auto-redutores de cromita grega na velocidade de redução a 1673K (1400°C) ⁽¹⁹⁾.

Por outro lado, Van Deventer ⁽²⁹⁾, trabalhando com cromita sul-africana (UG2), observou que o efeito benéfico da SiO₂ se limitava a teores inferiores a 5 %.

Enquanto Lekatou e Walker ⁽¹⁹⁾, consideram que o efeito benéfico está ligado a formação de um silicato líquido em torno da partícula parcialmente reduzida de cromita, Van Deventer ⁽²⁹⁾ considera este fato como deletério à redução, creditando o efeito benéfico única e exclusivamente a promoção da reação de Boudouard.

Neuschütz ⁽³²⁾ 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 ⁽³³⁾ mostra que a adição de até 1% de silicato de sódio, usado 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 intervém 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, ⁽⁴¹⁾ 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.

Exemplo:

- Redução indireta da cromita no estado sólido até obter a liga ferro-cromo, é necessário que a temperatura “*líquidus*” da escória esteja acima de 2073K (1800°C) para obter um produto sinterizado de nódulos metálicos (liga Fe-Cr-AC) dentro de uma escória que não coalesce.
- Minério de cromita dissolvida em escória é reduzida até metal, é necessário que a temperatura “*líquidus*” da escória esteja a 1773K (1500°C), para que exista reação metal-escória e reduza separando estas duas fases.
- Uma combinação de redução no estado sólido e dissolução da cromita em escória, é necessário que a temperatura “*líquidus*” da escória esteja a 1973K (1700°C), para se obter um produto reduzido em 90% no estado sólido e levar a fusão para completar a redução e exista uma boa separação das fases de metal e escória.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é dividido em três itens:

- 4.1- Descrição dos materiais envolvidos na fabricação e redução das pelotas contendo cromita.
- 4.2- Métodos: fabricação e composição química das pelotas e procedimento de cálculo para a análise dos resultados.
- 4.3- Equipamentos utilizados nos ensaios de redução.

4.1- Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados na fabricação das pelotas: material a ser reduzido - cromita, finos de coque de petróleo, ferro-silício, cal hidratada, sílica (100% de pureza) e cimento Portland de alta resistência inicial.

Nos ensaios de redução foram utilizados gás argônio e cadinhos de grafita.

4.1.1- Material a ser reduzido

Cromita

O concentrado de cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) foi utilizado para a preparação de pelotas auto-redutoras na qual a composição química e granulometria estão dadas nas tabelas 10 e 11 respectivamente. 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 10. Composição química da cromita analisadas pela FERBASA e pela empresa OUTOKUMPU.

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 11. 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

Na figura 35 é apresentada uma imagem de elétrons retroespalhados da cromita utilizada. Observa-se que há partículas de 3 composições diferentes identificadas como A, B e C com preponderância para as partículas tipo B.

Fig 35 Imagem de elétrons retroespalhados da cromita utilizada no presente trabalho (8).

As composições químicas das partículas mencionadas, analisadas por EDS, estão apresentadas na tabela 12.

Tabela 12. Composições químicas de partículas identificadas na figura 35 ⁽⁸⁾.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe
A	28,94	0,83	3,64	-	0,61	27,09	38,91
B	34,41	8,15	9,59	0,01	0,22	35,30	12,31
C	46,23	20,31	0,69	29,18	0,23	0,69	2,67

4.1.2- Redutores

Coque de petróleo

O coque de petróleo utilizado neste trabalho foi fornecido pela UNIMETAL juntamente com a análise imediata (tabela 13). A análise granulométrica está mostrada na tabela 14. 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 13. Composição química do coque de petróleo (análise imediata)

Componente	C fixo	cinzas	matéria volátil	enxofre
Coque de petróleo (%massa)	88,8	0,4	10,8	0,8

Tabela 14. 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

Ferro-silício

A composição química deste redutor encontra-se na tabela 15 e a granulometria está dada na tabela 16. 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 15. Composição química do Fe-Si, analisado pelo 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 16. Análise granulométrica do Fe-Si (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

4.1.3- Aglomerante

O aglomerante utilizado foi o cimento Portland tipo ARI (Alta Resistência Inicial). A composição química deste cimento é mostrada na tabela 17. 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 17. Composição química do Cimento Portland ARI ⁽⁵⁾

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

4.1.4- Fluxantes

Cal hidratada

A composição química elementar foi dada por análise de EDS, e então convertidos a seus compostos (tabela 18).

Tabela 18. Composição química da cal hidratada

Composto	SiO ₂	CaO	MgO	H ₂ O
% massa	4,04	57,48	31,60	6,9

Sílica

Utilizou-se sílica em pó grau analítico.

4.1.5 - Gás Argônio

O gás argônio tipo N47 foi fornecido pela Oxigênio do Brasil S/A. 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.

4.1.6 – Cadinho de grafita

Os cadinhos para serem usados nos ensaios de redução foram fabricados pela usinagem de tarugos redondos de grafita de elevada pureza, fornecida pela Egyper Carbon. As dimensões destes cadinhos são: diâmetros interno = 40 mm, externo = 60 mm; alturas interna = 50 mm, externa = 70 mm. A figura 36 mostra o cadinho.

Fig. 36 (a) Esquema do cadinho, (b) Cadinho de grafita (vista de topo)

4.2 Métodos

4.2.1 Pelotas auto-redutoras

As temperaturas nas quais realizaram-se os ensaios foram as seguintes:

Ensaio de redução - de 1773 a 1873K. Na maioria desses experimentos, a variação adotada entre as temperaturas de análise foi de $\Delta T = 50K$.

Neste trabalho foram fabricadas diferentes composições de pelotas auto-redutoras de cromita, como mostra a tabela 19.

Tabela 19 Composição química das pelotas auto-redutoras.

Pelota	1	2	3	4	5
Basicidade quaternária	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
$T_{esc.}$ “ <i>liquidus</i> ” estimada ($^{\circ}C$)	1700	1700	1700	1700	1700
Composição química da pelota (% massa)					
Cromita	72,83	72,84	74,67	69,96	69,90
Coque de petróleo	12,44	11,5	11,16	15,66	14,83
Fe-Si (75%Si)	0	0,93	1,91	0	0,89
Cimento ARI	5,44	5,44	5,6	5,46	5,47
SiO ₂ (100% pureza)	5,57	5,57	2,86	5,35	3,57
Cal hidratada	3,71	3,72	3,81	3,57	5,35

O cálculo da porcentagem de coque de petróleo foi baseado na relação $\underline{C}_{\text{fixo}}/O_{\text{red}} = 1$, descontando-se do O_{red} (oxigênio total a reduzir) o reagido com Fe-Si, e considerando 4% de C dissolvido na fase metálica (pelotas 1 a 3).

Para as pelotas 4 e 5 foi considerado excesso de 26% de coque de petróleo.

A homogeneização da mistura para todos os tipos de pelotas foi efetuada em um misturador, marca Turbula, como mostrado na figura 37. A velocidade utilizada foi de 67 rpm e o tempo de mistura de 2400s.

Fig. 37 Vista frontal do misturador Turbula utilizado para homogeneização da composição da maioria das pelotas.

A pelletização foi feita manualmente e o diâmetro médio ficou por volta de 15 mm. Estas pelotas auto-redutoras possuíam cimento portland tipo ARI como aglomerante, a utilização do cimento proporciona que as pelotas sejam curadas a frio.

Na fabricação das pelotas auto-redutoras de cromita, inicialmente, todos os componentes (cromita, Fe-Si, coque de petróleo, sílica, cal hidratada e cimento portland ARI) que irão compor as pelotas tiveram suas massas secadas, pesadas e misturadas de acordo ao balanço de massa que está no anexo A, para se obter a liga desejada FeCrAC.

4.2.2 Procedimento de análise dos resultados

Ensaio de redução isotérmico das pelotas auto-redutoras de cromita a 1500°C (1773K), 1550°C (1823K) e 1600°C (1873K). Antes de as pelotas serem submetidas aos ensaios de redução, elas foram para a estufa por um tempo de 180 min a temperatura de 393K (120°C) para remoção de umidade e logo em seguida foram utilizadas. Assim que a temperatura desejada no cadinho era alcançada e mantida, abria-se a válvula do compartimento que continha a pelota e esta caía diretamente dentro do cadinho. Poucos segundos após, iniciou-se a liberação de gás, decorrente das reações de redução. Não foi realizado nenhum tipo de análise da composição do gás gerado.

O procedimento adotado para calcular a fração de reação dos ensaios, caracterizou-se pelo cálculo da área abaixo da curva registrada pela vazão dos gases gerados durante o período de redução dos diferentes tipos de pelotas. Assim obteve-se a fração, de reação ao dividir a área parcial de cada instante de análise pela área total, formada pela reação da respectiva pelota, como mostrado na equação 32. Antes de efetuar o cálculo da área formada pela vazão de gases gerados durante a redução, subtraiu-se o valor da vazão de gás Ar, que era purgado no interior do forno. A figura 38 mostra a área formada durante a evolução gasosa de uma pelota, durante o experimento de auto-redução, já descontado o gás inerte que fora purgado, para diferentes frações de reação, ilustrando o procedimento de cálculo descrito pela equação 32.

$$fr = \frac{\int_0^{tp} Vg dt}{\int_0^{tr} Vg dt} \quad (32)$$

Onde: fr = Fração de reação

Vg = Vazão de gás (l /min)

tp = Tempo parcial de reação (s)

tr = Tempo total de reação (s)

(a)

(b)

(c)

u.a. = unidade de área

Fig. 38 Representação esquemática do cálculo da fração de reação. (a) área total de reação formada devido a evolução do gás gerado por uma pelota. (b) área parcial destacada após 20s de reação. (c) área parcial destacada após 60s de reação.

A figura 38 representa a evolução dos gases gerados durante todo o período de reação de uma pelota auto-redutora feita de finos de cromita, coque de petróleo como redutor, cimento portland ARI como aglomerante, cal hidratada e sílica pura como fluxantes, ensaiada a uma temperatura de 1873K (1600°C), que apresentou um tempo total de reação de 110s. A partir do registro da vazão dos gases gerados ao longo do tempo de reação calculou-se, por integração numérica, a área total formada. Posteriormente dividiu-se o tempo total de reação da pelota em vários segmentos de análise. Na figura 38b é destacada a representação da área descrita pela evolução dos gases, até 20s de reação da pelota, que foi dividida pela área total. A fração reagida para o tempo de 20s de reação foi de 6,61227 u.a., de acordo com a equação 32. Este procedimento é novamente ilustrado na figura 38c para 60s de reação da mesma pelota, e a fração de reação calculada foi de 0,78.

As amostras desses ensaios foram embutidas em araldite a vácuo e preparadas metalograficamente pelo procedimento usual (lixa de 400-600-1000-1200# e polimento com pasta de diamante 3 e 1 μ m).

4.3 - Equipamentos

4.3.1 - Ensaios de redução

O equipamento utilizado para os ensaios de redução é formado por um conjunto de periféricos como segue: forno de indução, controlador da potência induzida, torre de refrigeração. A figura 39 mostra a representação esquemática do sistema com forno de indução e a figura 40 a vista parcial da maioria destes equipamentos.

1. Suporte de fixação do forno	12. Tubo de grafita
2. Entrada de Ar	13. Tampa superior de latão
3. Base de latão do forno	13.a. duto guia de termopar
4. Tubo de sílica fundida	13.b. saída dos gases gerados
5. Tubo refratário de sustentação do forno	13.c. visor e entrada das pelotas
6. Manta isolante de grafita	13.d. duto de conexão
do transdutor de pressão
7. Sceptor	13.e. duto para leitura com
pirômetro
8. Cadinho de trabalho	14. Pelota
9. Bobina de indução	
10. Termopar	
11. Poço de pirômetro.	

Fig. 39 Representação esquemática do forno de indução, ensaio de redução.

Fig. 40 Vista do forno de redução e do conjunto de equipamentos auxiliares para seu funcionamento: (A) (1) forno de indução, (2) transformador de voltagem, (3) controlador da potencia. (B) Torre de refrigeração.

Forno de indução, controlador de potencia e torre de refrigeração

O forno de indução (figura 39 e 40) constitui-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. O isolamento térmico é feito através de uma manta de grafita, posta de modo que dê três voltas completas ladeando a parede interna do tubo de sílica. 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 39 item 5).

O sistema de vedação é formado por duas tampas de latão chanfradas, que servem de tampas superior, e inferior além de borracha de vedação que se encaixam nas extremidades do tubo de sílica fundida. Na tampa inferior há um mecanismo que permite a entrada de gás argônio para o interior do forno controlada por um rotâmetro mecânico (figura 38 item 2). Na tampa superior há vários dutos soldados a

ela com finalidades diversas como descrito na figura 39 itens de 13a até 13e. O termopar utilizado nos experimentos foi do tipo B (Pt / Pt-Rh 30%).

A torre de refrigeração (Danfrio S. A.), figura 40B, resfria a água que passa internamente a bobina de indução, do controlador da potencia e também da tampa superior do forno. O controlador da potencia (Inductotherm-figura 40A item 3) induz uma potencia máxima nominal de 30kW e uma frequência de 10 kHz. O transformador (figura 40A 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 do próprio experimento, para que a temperatura não extrapole a margem de erro admitida, que neste trabalho é de $\pm 5K$.

Sistema de aquisição de dados

Um microcomputador contendo o software (Labtec) foi acoplado ao termopar. Assim, a partir do sinal elétrico enviado por este o software converte os correspondentes valores de temperatura do cadinho, vazão da mistura dos gases, registrando em arquivos com informações a cada segundo de operação.

Sistema de resfriamento e despoeiramento

Os gases gerados pela reação de redução da pelota, durante o processo de redução, acrescido do gás Ar injetado pela base do forno, formavam uma mistura gasosa que era conduzida a um sistema de resfriamento e despoeiramento. A figura 41 mostra a representação do conjunto de equipamentos que compõem este sistema. Primeiramente, a mistura gasosa oriunda do interior do forno passava por um resfriador de cobre. Em seguida, a mistura gasosa era conduzida a um recipiente contendo sílica gel para remoção da umidade. Posteriormente, essa mistura gasosa passava em outro filtro contendo carvão ativado, e finalmente, depois dessa sequência de limpeza, é que essa mistura gasosa era conduzida aos equipamentos destinados a medição da vazão. Esta sequência de limpeza da mistura gasosa era

realizada para evitar que os equipamentos ficassem entupidos pelas partículas sólidas, prejudicando, assim a correta leitura da vazão, além de atuar, aumentando a pressão interna do forno.

Todo o sistema de resfriamento e despoeiramento foi vedado para evitar a perda da mistura gasosa para a atmosfera, antes de sua leitura pelo medidor de vazão de gás digital.

Legenda:

- A: Entrada da mistura gasosa oriunda do interior do forno;
- B: Saída do gás resfriado e quase sem partículas sólidas para a leitura da vazão;
- C: Estanque de água, contendo a espiral de cobre para resfriar;
- D: Recipiente contendo sílica gel;
- E: Recipiente contendo carvão ativado;

Figura 41 Representação esquemática do sistema de resfriamento dos gases e despoeiramento.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados encontrados para a redução carbotérmica de pelotas auto-redutoras.

Este capítulo refere-se aos resultados obtidos através de ensaios de redução das pelotas auto-redutoras; as temperaturas isotérmicas de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C) com uma temperatura “*líquidus*” da escória de 1973K (1700°C), segundo os cálculos estimados teóricos. Em cada uma das partes são abordadas respectivamente:

Características da pelota durante a redução

Análise micrográfica dos produtos de reação.

5.1. Ensaios de redução

Todos os tipos de pelotas descritos na tabela 19 (pagina 65), foram submetidos a ensaios de redução.

Assim que as pelotas entravam ao cadinho, demoravam poucos segundos para começarem a reagir. O tempo para iniciar a ignição da reação tornava-se menor a medida que os ensaios realizavam-se em temperaturas maiores para todos os tipos de pelotas ensaiadas. Entretanto, o tempo em que as pelotas levavam para iniciar a reação não foi cronometrado.

O início da reação de redução de todas as pelotas foi considerado aquele no qual se registrava uma vazão de gás de saída superior àquela de entrada. O término da reação de redução da pelota foi considerado o instante no qual a vazão do gás de saída novamente era igual àquela que estava sendo purgada no interior do forno.

5.1.1 Redutibilidade das pelotas

A temperatura foi a principal variável no processo de redução de todos os tipos de pelotas utilizadas. A influência da temperatura no processo de redução das pelotas é analisada através da redução das pelotas utilizando-se curvas de fração de material reagido, ambas ao longo do período de reação de cada pelota. As curvas de redutibilidade das pelotas, utilizando-se a fração de material reagido ao longo do período de reação são derivadas das curvas de evolução gasosa (equação 32), e

permitem uma análise de caráter mais exploratório dos fenômenos envolvidos no processamento de tais pelotas.

5.1.2 Fração de material reagido

5.1.2.1 Influência da temperatura.

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

As figuras 42 a 45 mostram as reduções das pelotas auto-redutoras. Na figura 42 pode observar-se a redução da pelota 1 submetida a diversas temperaturas.

Fig. 42 Comparação da redução da pelota 1 (12,44% coque de petróleo - sem FeSi) a diferentes temperaturas.

Nesta figura 42, percebe-se como ocorreu a redução da pelota auto-redutora em que mostra uma diminuição do tempo para completar a reação de maneira significativa, com o aumento da temperatura, já que a 1773K (1500°C) o tempo para atingir a fração unitária de reação é de ~22 min, a 1873K (1550°C) este tempo é a

metade (~ 9 min) e a 1873K (1600°C) o tempo para redução completa é 4 vezes menor (~ 5 min).

Na figura 43 pode observar-se a redução da pelota 2 submetida a diversas temperaturas.

Fig. 43 Comparação da redução da pelota 2 (11,5% coque de petróleo – 0,93% FeSi) a diferentes temperaturas

Nesta figura 43, percebe-se também que ocorreu a redução da pelota auto-redutora com uma diminuição do tempo para atingir a fração unitária de reação de forma sensível, com o aumento da temperatura. A 1773K (1500°C) o tempo para atingir a fração unitária de reação é de ~ 15 min; a 1873K (1550°C) este tempo diminui para metade da anterior (~ 7 min); e a 1873K (1600°C) a velocidade de reação é 6 vezes mais rápida já que o tempo é de $\sim 2,5$ min.

Comportamentos semelhantes são verificadas com a pelota 3, como mostrada na figura 44.

Fig. 44 Comparação da redução da pelota 3 (11,16% coque de petróleo – 1,91% FeSi) a diferentes temperaturas.

5.1.2.2 Influência do tipo de redutor

A composição do redutor foi outra variável no processo de redução das pelotas 1, 2, e 3. A influência da composição no processo de redução das pelotas é analisada através da redução das pelotas utilizando-se curvas de fração de material reagido ao longo do período de reação de cada pelota. As curvas de redutibilidade das pelotas, utilizando-se a fração de material reagido ao longo do período de reação, são derivadas das curvas de evolução gasosa (equação 32).

Nesta análise comparativa utilizaram-se as mesmas pelotas da análise anterior de composições diversas, que continham pesos semelhantes. As figuras 45 a 47 mostram as reduções para pelotas auto-redutoras.

Na figura 45 podem-se observar as reduções das pelotas 1, 2, e 3 submetidas na temperatura isotérmica de 1773K (1500°C).

Fig. 45 Comparação das reduções das pelotas 1, 2, e 3 a temperatura de 1773K (1500°C).

Nesta figura 45, percebe-se a influência do tipo de redutor na redução das pelotas auto-redutoras.

Verifica-se um efeito marcante de pequenas adições de Fe-Si na velocidade de redução da cromita (figura 45). A temperatura de 1773K (1500°C) as adições até ~2% de Fe-Si são benéficas e para adições maiores praticamente não há vantagens técnicas e econômicas.

Na figura 46 podem-se observar as reduções das pelotas 1, 2, e 3 submetidas na temperatura isotérmica de 1823K (1550°C).

Fig. 46 Comparação das reduções das pelotas 1, 2, e 3 a temperatura de 1823K (1550°C).

A temperatura de 1823K (1550°C) as pequenas adições de Fe-Si, até ~2%, apresentam efeitos sinérgicos com o coque de petróleo bastante significativos (figura 46). Os tempos necessários para atingir a fração unitária de redução foram 9, 7,5, e 5 minutos para adição de Fe-Si de 0, ~1%, e ~2% respectivamente.

Na figura 47 pode observar-se a redução da pelota 1, 2, e 3 submetida na temperatura isotérmica de 1873K (1600°C).

Fig. 47 Comparação das reduções das pelotas 1, 2, e 3 a temperatura de 1873K (1600°C).

Com o aumento de temperatura para 1873K (1600°C) as adições de Fe-Si na pelota apresentam também, efeitos significativos na velocidade de redução (Fig 47), porém adições de ~1%, e ~2% mostraram os mesmos resultados, indicando que o teor ótimo de adição de Fe-Si na pelota deve estar em torno de 1%.

O aspecto benéfico da adição de Fe-Si, substituindo parcialmente o redutor carbonáceo, na velocidade de reação de redução da cromita deve estar associado a reação exotérmica da mesma. O aumento de temperatura em microrregiões no interior da pelota deve favorecer a reação carbotérmica.

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. Este fenômeno pode explicar porque adição acima de 1 a 2 % de Fe-Si (75% Si) na pelota não melhora mais esta velocidade de redução.

Com o aumento da temperatura de 1773K (1500°C) para 1873K (1600°C) a velocidade de reação também aumenta praticamente 4 vezes mais, numa pelota sem adição de Fe-Si (Fig. 42). Com este aumento de velocidade, mesmo com quantidades

mais baixas de SiO_2 formado deve neutralizar o efeito benéfico. Isso pode explicar porque adições maiores que $\sim 1\%$ Fe-Si não aumentaram mais a velocidade de reação de redução da cromita (Fig. 47)

5.1.2.3 Influência da quantidade de redutor

A influência da quantidade de redutor foi outra variável analisada nas pelotas auto-redutoras 1, 2, 4 e 5 para observar a quantidade de Cr e Fe existente na escória na forma de CrO e FeO.

A influência da quantidade de redutor é analisada através da redução das pelotas utilizando-se as análises da composição química das escórias feitas por EDS.

. As figuras 48 a 51 mostram as influências da quantidade de redutor nas pelotas auto-redutoras.

Fig. 48 Comparação do teor de CrO nas escórias das pelotas 1 e 4 a temperatura de 1873K (1600°C).

Embora os resultados mostrados nas figuras 48 a 51 sejam de estimativas feitas através de determinação de análise por EDS verifica-se uma boa coerência e indicam:

- a) Excelentes rendimentos de recuperações metálicas; e
- b) Que a quantidade de redutor utilizada na pelota é compatível.

Nas figuras 48 e 49, verificam-se que as perdas, principalmente de Cr, nas escórias diminuíram sensivelmente com a utilização de excesso de 26% de redutor na pelota em comparação ao estequiométrico (pelota1)

Fig. 49 Comparação do teor de FeO nas escórias das pelotas 1 e 4 a temperatura de 1873K (1600°C).

Fig. 50 Comparação do teor de CrO nas escórias das pelotas 2 e 5 a temperatura de 1873K (1600°C).

A figura 50 confirma os melhores resultados obtidos com a utilização de excesso de 26%, de coque de petróleo. Houve diminuição significativa da perda de Cr na escória (pelota 5 comparada à pelota 2).

Fig. 51 Comparação do teor de FeO nas escórias das pelotas 2 e 5 a temperatura de 1873K (1600°C).

5.1.2 Formação de fase líquida de FeCrAC

Fig. 52 Pelota 1 feita de minério de cromo com 12,44% coque de petróleo sem Fe-Si, 5 min a 1873K .

Fig. 53 Pelota 2 feita de minério de cromo com 11,5% coque de petróleo e 0,93% Fe-Si, 2,5 min a 1873K.

Observando as pelotas auto-redutoras 1 e 2 macroscopicamente (figuras 52 e 53), vê-se formação de fase líquida, no interior da pelota (pontos metalizados), durante a reação de redução, na temperatura de 1873K (1600°C) mas conserva quase a forma original da pelota, havendo redução em 5 min e 2,5 min respectivamente.

5.2 Análise Microestrutural

As pelotas completamente reduzidas foram analisadas metalograficamente.

5.2.1 Produtos de reação

A análise dos produtos de reação foi feita em cada um dos três grupos de pelotas auto-redutoras utilizadas neste trabalho (pelotas 1, 2, e 3), mas como se viu anteriormente o fato de obter a mesma fração de reação nas pelotas 2, e 3, as análises se restringiram as pelotas 1 e 2.

Todos os produtos de reação, descritos nesta análise, foram obtidos através de ensaios isotérmicos realizados nas temperaturas de 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) e 1873K (1600°C).

As figuras 54 a 57 com aumentos de 40, 100, 200 e 500 vezes, respectivamente, mostram a redução da pelota 1 contendo na sua composição 12,44% coque de petróleo, sem a adição de Fe-Si (75%Si), realizada a temperatura de 1773K (1500°C).

Fig. 54 Imagem de elétrons retroespalhados, 40x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1773K (1500°C).

Fig. 55 Imagem de elétrons retroespalhados, 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1773K (1500°C).

As figuras 54 e 55 mostram a pelota reduzida, conservando basicamente a forma original da pelota. Aqui pode observar-se nódulos metalizados dentro da pelota, onde houve redução cromita/CO e cromita/C.

Fig. 56 Imagem de elétrons retroespalhados, 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1773K (1500°C).

Fig. 57 Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Detalhe da Fig 56

As figuras 56 e 57 mostram a fase metálica coalescida (partículas brancas e grandes) numa matriz de escória contendo ainda partículas pequenas de fase metálica (provavelmente remanescente na partícula de cromita que não se dissolveu na escória).

As análise por EDS das fases presentes no metal, indicadas na figura 57, estão na tabela 20. No metal (partícula grande) estão presentes uma matriz rica em Cr (72%Cr) e uma fase mais clara rica em Fe (73%Fe). O teor de carbono na fase rica em cromo é maior, como era de se esperar.

Na escória formada também as análises foram feitas por EDS na tentativa de identificar as fases mais claras (indicação 4, figura 57) e fases mais escuras (indicação 3). Na fase escura predomina as presenças de Si e Mg, indicando um silicato de magnésio com pequenas concentrações de óxido de cálcio e de óxido de alumínio. A fase mais clara é mais complexa e contém óxidos de cálcio, de silício, de alumínio e de magnésio, e esta é contínua.

Tabela 20. Composição química da fase metálica da pelota 1. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 57.

%massa	C	Si	P	S	Cr	Fe
Geral	4,19	0,66	1,08	0,57	62,06	31,44
1	4,94	0,56	1,01	0,50	72,08	20,91
2	2,04	0,94	1,29	0,49	22,10	73,13
5	2,11	1,28	1,28	0,64	19,92	74,77

Tabela 21. Composições química da fase escória da pelota 1. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 57.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	20,21	40,03	0,39	34,96	2,22	1,71	0,47
4	19,05	6,23	9,75	30,84	32,12	1,45	0,57

As figuras 58 a 61 com aumentos de 40, 100, 200 e 500 vezes, respectivamente, mostra a redução da pelota 1 contendo na sua composição 12,44% coque de petróleo, sem a adição de FeSi (75%Si), realizada a temperatura de 1823K (1550°C).

Fig. 58 Imagem de elétrons retroespalhados, 40x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1823K (1550°C).

Fig. 59 Imagem de elétrons retroespalhados, 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo) a 1823K (1550°C).

Fig. 60 Imagem de elétrons retroespalhados, 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1823K (1550°C).

Fig. 61 Imagem de elétrons retroespalhados. 500x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1823K (1550°C).

Na figura 61 pode observar-se a presença de duas fases coalescidas que são: a metálica e a escória. A figura mostra também partículas de cromita completamente reduzidas de fase metálica numa matriz de escória, mas que não coalesceu. A tabela 22 mostra a composição das fases indicadas na figura 61.

Tabela 22. Composição química da fase metálica da pelota 1. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 61.

%massa	C	Si	P	S	Cr	Fe
Geral	4,39	0,61	1,07	0,57	58,36	35,00
1	4,54	0,62	0,93	0,37	69,22	24,32
2	2,11	0,85	1,75	0,42	13,27	81,59
5	5,54	1,39	1,16	0,60	15,92	78,39

As composições (tabelas 22 e 23) e estruturas das fases presentes tanto no metal como na escória (Figura 61) são semelhantes às obtidas à temperatura de 1773K (1500°C).

Tabela 23. Composições química da fase escória da pelota 1. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 61.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	16,87	6,27	9,90	31,38	33,64	1,43	0,51
4	20,22	39,80	0,44	35,18	2,29	1,47	0,59

As figuras 62 a 65 com aumentos de 50, 100, 200 e 500 vezes, respectivamente, mostra a redução da pelota 1 contendo na sua composição 12,44% coque de petróleo, sem a adição de FeSi (75%Si), realizado na temperatura de 1873K (1600°C).

Fig. 62 Imagem de elétrons retroespalhados. 50x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).

Fig. 63 Imagem de elétrons retroespalhados. 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).

Fig. 64 Imagem de elétrons retroespalhados. 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).

Fig. 65 Imagem de elétrons retroespalhados. 500x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 1 (12,44% coque de petróleo), a 1873K (1600°C).

Novamente os ensaios realizados a 1873K (1600°C) mostram aspectos semelhantes na microestrutura (Figura 65), fases presentes e na composição das fases (tabelas 24 e 25) às obtidas às temperaturas de 1773K (1500°C) e 1823K (1550°C).

Tabela 24. Composição química da fase metálica da pelota 1. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 65.

%massa	C	Si	P	S	Cr	Fe
Geral	3,97	0,59	1,21	0,52	63,78	29,93
1	2,55	1,10	1,71	0,54	18,86	75,25
2	4,76	0,77	1,36	0,54	72,27	20,30
5	3,43	0,64	1,20	0,52	20,74	73,48

Tabela 25. Composições química da fase escória da pelota 1. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 65.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	14,80	4,32	9,63	31,57	37,89	1,36	0,42
4	17,82	40,31	0,37	36,31	2,19	2,33	0,67

As figuras 66 a 71 mostram as micrografias após a redução completa de pelotas auto-redutoras de composição 2, contendo 0,93% Fe-Si (75%Si). As estruturas, as fases presentes e as composições das fases também são semelhantes às obtidas sem adição de Fe-Si. As pequenas diferenças são:

- a) A composição de fase metálica contém teores mais elevados de silício porém está concentrado na fase rica em ferro (fase mais clara) (tabelas 26,28 e 30);
- b) Como com a adição de 0,93% Fe-Si a redução ocorreu com o dobro da velocidade em relação aos ensaios sem adição de Fe-Si, o coalescimento da fase metálica foi menor (Figuras 66 a 71).

Todas as micrografias mostram que o coalescimento da fase metálica não foi total, para os tempos e temperaturas adotadas nos ensaios. Há presença em todas elas de partículas de cromita pré-reduzidas que não se dissolveram e ficaram retidas na escória. A composição da partícula 6 da figura 66 e tabela 27 indica que se trata de partícula pré-reduzida originária da cromita do tipo B (rica em cromo) (figura 35).

A partir da composição da fase continua da escória (fase mais clara da escória formada) obtida por EDS, pode-se estimar a temperatura “líquidus” da mesma e verificou-se que tanto para pelotas de composição 1 ou 2 ela se situou na faixa de 1773 a 1823K (1500 a 1550°C).

Fig. 66 Imagem de elétrons retroespalhados. 500x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93% de FeSi (75%Si)), a 1773K (1500°C)

As composições químicas da fase metálica e da escória indicados na figura 66 estão apresentadas nas tabelas 26 e 27.

Tabela 26. Composição química da fase metálica da pelota 2. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 66.

%massa	C	Si	P	S	Cr	Fe
Geral	4,39	1,19	0,96	0,37	57,54	35,56
1	4,74	0,62	0,84	0,33	71,20	22,29
2	1,68	3,37	1,20	0,39	18,79	74,57

Tabela 27. Composições química da fase escoria da pelota 2. Temperatura de 1773K (1500°C). Figura 66.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	19,41	4,48	12,53	31,48	30,77	0,98	0,35
4	19,82	8,75	12,24	31,81	25,56	1,38	0,44
5	22,65	40,44	0,51	33,73	1,33	0,90	0,43
6	12,29	16,82	13,17	0,68	0,41	41,81	14,83

Fig. 67 Imagem de elétrons retroespalhados. 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93% de Fe-Si (75%Si)). Temperatura 1823K (1550°C)

Fig. 68 Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Detalhe da Fig 67.

As composições químicas das fases metálicas e da escória indicadas na figura 68 estão apresentadas nas tabelas 28 e 29.

Tabela 28. Composição química da fase metálica da pelota 2. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 68.

%massa	C	Si	P	S	Cr	Fe
Geral	4,61	0,54	0,90	0,38	65,38	28,19
1	3,83	0,41	0,86	0,27	74,90	19,72
2	1,68	1,90	1,10	0,41	20,76	74,15
5	2,20	1,84	2,08	0,46	24,75	68,68

Tabela 29. Composições químicas da fase escória da pelota 2. Temperatura de 1823K (1550°C). Figura 68.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	23,09	39,74	0,88	33,23	1,37	1,41	0,28
4	20,83	6,96	11,80	31,16	27,27	1,58	0,39

Fig. 69 Imagem de elétrons retroespalhados. 100x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93 % de FeSi (75%Si)), 1873K (1600°C).

Fig. 70 Imagem de elétrons retroespalhados. 200x. Microestrutura de um produto de reação após o ensaio de redução com pelota 2 (11,5% coque de petróleo e 0,93 % de FeSi (75%Si)), 1873K (1600°C).

Fig. 71 Imagem de elétrons retroespalhados, 500x. Detalhe da Fig 70.

As composições químicas da fase metálica e da escória indicadas na figura 71 estão apresentadas nas tabelas 30 e 31.

Tabela 30. Composição química da fase metálica da pelota 2. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 71.

% massa	C	Si	P	S	Cr	Fe
geral	3,67	0,69	1,22	0,54	65,35	28,53
1	3,21	1,44	1,59	0,53	18,44	74,79
2	4,94	0,74	1,43	0,54	66,26	26,09
5	3,29	1,95	1,53	0,54	18,59	74,10

Tabela 31. Composições química da fase escória da pelota 2. Temperatura de 1873K (1600°C). Figura 71.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	17,34	4,69	13,55	31,93	30,53	1,43	0,52
4	18,36	40,72	0,42	36,29	1,49	1,93	0,78

5.3 Eficiência do processo

De acordo as estimativas feitas no anexo D e com os resultados obtidos das análises por EDS se obtém altas recuperações de cromo, como mostra a tabela 32, a partir do minério de cromo para produzir a liga Fe-CrAC para as diferentes composições de pelotas auto-redutoras.

Tabela 32. Recuperação de cromo para as diferentes pelotas auto-redutoras, 1873K (1600°C).

Pelota	Massa (gr) esc.	Cr (gr) esc.	Cromita (gr) minério	Cr ₂ O ₃ (gr)	Cr (gr)	Cr (gr, na liga)	t (min)	Recuperação (%)
1	42,28	0,78	72,83	30,01	20,53	19,75	5	96,2
2	42,29	0,71	72,84	30,01	20,53	19,82	2,5	96,54
3	40,52	0,81	74,67	30,76	21,05	20,23	2,5	96,13
4	40,83	0,28	69,96	28,82	19,72	19,44	5	98,59
5	40,69	0,28	69,90	28,80	19,70	19,42	2,5	98,57

A tabela 32 mostra recuperações de ~96% para pelotas 1, 2 e 3 na temperatura de 1873K (1600°C).

Ao observar-se novamente a fig 47 (pág 79), na temperatura de 1873K (1600°C), vê-se que nas pelotas 2 e 3, o efeito benéfico da adição de Fe-Si, substituindo parcialmente o redutor carbonáceo, na velocidade de reação de redução, pelota 1 (5 min), pelotas 2 e 3 (2,5 min).

Ao comparar estas recuperações das pelotas 1, 2 e 3 com os processos convencionais: carbotérmica (90% para Cr), silicotérmica (81% para Cr) e aluminotérmico (79,2% para Cr), vê-se que o processo de auto-redução permite recuperações de Cr bem melhores.

O processo metalotérmico (silicotérmico e aluminotérmico), acarreta grandes volumes de escória o que resulta em perdas maiores de cromo.

As pelotas 4 e 6 mostram recuperações de ~98% na temperatura de 1873K (1600°C). Ao se observar à tabela 19 (pág 65), vê-se que as pelotas 5 e 6 tem um excesso de coque de petróleo, o que conduziu a uma melhor recuperação (98,5% de Cr), em comparação às pelotas 1 e 2 (~96,5% de Cr).

6.0 CONCLUSÕES

Pelos dados experimentais do presente trabalho podem-se extrair as seguintes conclusões:

1. A auto-redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras de cromita na faixa de temperatura 1773K (1500°C) a 1873K (1600°C), sofre grande influência da temperatura, com e sem adição de Fe-Si. O aumento da temperatura de 1773K (1500°C) para 1873K (1600°C) a velocidade de reação de redução aumenta praticamente:
 - a) 4 vezes para pelota sem Fe-Si;
 - b) 6 vezes para pelota com ~1% de Fe-Si.
2. Há um efeito marcante de pequenas adições de Fe-Si em pelotas auto-redutoras de cromita na velocidade de reação de redução. Os teores benéficos de adições de Fe-Si situam-se em:
 - a) À temperatura de 1773K (1500°C) o teor é de ~2%;
 - b) À temperatura de 1823K (1550°C) o teor é de ~1 a ~2%;
 - c) À temperatura de 1873K (1600°C) o teor é de ~1%.
3. Na temperatura de 1873K (1600°C), com pelotas auto-redutoras de cromita, apresenta tendência de formação de material líquido no interior da pelota, durante a reação, mas conserva quase a forma original da pelota.
4. A utilização de coque de petróleo com excesso de 26% sobre o estequiométrico diminuiu em ~50% o teor de Cr na escória e conseqüentemente, com essa pelota, obteve-se recuperação ~98% de Cr.
5. As conclusões acima mostram que o processo de auto-redução apresenta grande potencial para a produção de FeCrAC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. MOURÃO, M. B. Análise do Processo de Redução de Minério de Ferro por Carbono na Forma de Pelotas Auto-Redutoras. Doutorado, EPUSP, 1988. Orientador: José D. T. Capocchi
2. NASCIMENTO Jr, R.C. - Uma Análise Microestrutural sobre Pelotas Auto-Redutoras. Doutorado defendido em 18/11/94, EPUSP. Orientador: José D. Trani Capocchi
3. MARCHEZE, E. S. - Resistência Mecânica a Frio e Crepitação em Pelotas Auto-Redutoras. Mestrado, 24/11/94. EPUSP. Orientador: Cyro Takano.
4. MANTOVANI, M.C. Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto-Redutoras de Resíduo de Aciaria Elétrica. Mestrado, 13/09/96, EPUSP. Orientador: Cyro Takano
5. TAKANO, C. Aspectos Fundamentais e Tecnológicos dos Efeitos dos Aglomerantes na Cura de Pelotas Auto-Redutoras. Livre Docência, 23 a 25/6/97, EPUSP.
6. MANTOVANI, M.C. Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-redutoras. Doutorado 12/98, EPUSP. Orientador: Cyro Takano
7. SANTOS, Dener Martins - Auto-Redução & Fusão-Redução de Pelotas Contendo Óxido de Ferro, Doutorado, 2002, EPUSP. Orientador: Marcelo Breda Mourão
8. BENEDUCE NETO, Flavio. “Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (concentrado de Jacurici)”, Doutorado 5/6/2002, EPUSP. Orientador Cyro Takano
9. 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, Vol. 35 (1995), N°7, pp 851-858.

10. 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, Volume 29B, April 1988 pp 351-360.
11. RANKIN, W. J. "Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide" Trans. Inst. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall) – June 1979 pp. C107-13.
12. TURKDOGAN, E. T. "Physical chemistry of high temperature technology". Academic Press-New York, pp. 1-26, 1980.
13. Informação disponível em www.nucleoinox.gov.br/ acesso em 10 de março de 2006
14. DAUM, T. et al. The VAI VAINOX technology for stainless Steelmaking, referente applications and future developments. *La Revue de metallurgie-CIT*. Outubro, pp. 1248-1266, 1998.
15. OHTA, T; HAGA, H; SASAKI, K; MORITAMA, N. "Desarrollo técnico de la producción de acero inoxidable e ferrocromo em Japón " ILAFA (Seminario de ferroaleaciones) pp. Y/1 – y/16, 1975.
16. SOYKAN, O; ERIC, R. H; KING, R.P. "The Reduction Mechanism of a Natural Chromite at 1416°C". Met. Trans. B, 22B, pp. 53-63, 1991.
17. SOYKAN, O; ERIC, R. H; KING, R.P. "Kinetics of the Reduction of Bushveld Complex Chromite Ore at 1416°C" . Met. Trans. B, 24B, pp. 801-10, 1991
18. LEKATOU, A; WALKER, R. D. "Solid State Reduction of Chromite Concentrate: Melting of Prereduced Chromite" Ironmaking and Steelmaking, 22 N°5, pp. 378-92, Inst. of Mat., London, 1995.
19. LEKATOU, A; WALKER, R. D. "Effect of SiO₂ addition on Solid State Reduction of Chromite Concentrate" Ironmaking and Steelmaking, 24, N°2, pp 133-43, 1997.
20. LEKATOU, A; WALKER, R. D. "Mechanism of Solid State reduction of Chromite Concentrate" Ironmaking and Steelmaking, 22, N° 5, pp. 393-04, 1995.

21. BARCZA, N.A.; JOCHENS, P.R.; HOWAT, D.D.. "The mechanism and kinetics of Transvaal chromite ores". In: Electric Furnace Conference Proceedings, pp. 88-93, 1971.
22. DING, Y.L.; WARNER, N.A.; "Kinetics and mechanism of reduction of carbon-chromite composite pellets". Ironmaking and Steelmaking, 24(3):224-230, Inst. Of Mat., London, 1997.
23. DING, Y.L.; WARNER, N.A.; MERCHANT, A.J.. "Reduction of chromite with CaO-SiO₂ fluxes". Scandinavian Journal of Metallurgy, 26: 55-63, Munksgaard Int. Publ. Ltd, Copenhagen, 1997.
24. NAFZIGER, R.H.; TRESS, J.E.; PAIGE, J. I... "Carbothermic reduction of domestic chromites". Metallurgical Transactions B 10B:5-14, TMS-ASM, Warrendale, Mar. 1979.;
25. KATAYAMA, H.G.; TOKUDA, M.. "The reduction behavior of synthetic chromites by carbon ". Transaction ISIJ, 20:154-162, ISIJ, Tokyo, 1980.
26. VARSALIS, H. G.; LEKATOU, A.. "Pelletizing, sintering, smelting of Greek chromite ores and concentrates". Ironmaking and Steelmaking, 20(1):42-53, Inst. Of Mat., London, 1993.
27. 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, 9(6):267-278, Inst. Of Mat., London, 1982.
28. KUOROKI, S.; KANERO, K.; SANO, N.. "Reduction of chromite-hematite mixtures by carbon". Transactions of the ISIJ, 22(3):B37, ISIJ, Tokyo, 1982.
29. VAN DEVENTER, J.S.J.. "The effect of additives on the reduction of chromite by graphite: na isothermal kinetic study". Thermochemica Acta, 127:25-35, Elsevier; Science BV, Amsterdam, 1988.
30. WEBER, P.; ERIC, R.H.. "The reduction mechanism of chromite in the presence of a silica flux". Metallurgical Transactions B, 24B:987-995, TMS-ASM, Warrendale, Dec. 1993
31. 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.

32. 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, pp 371-381, FFF, Trondheim, June 1995.
33. NIAYESH, M.J.; DIPENAAR, R.J.. “The solid state reduction of chromite”.
In Proceedings of the 6th INFACON, Capetown, pp.57-63, SAIMM, 1992.
34. MINISTERIO DA AERONAUTICA, CENTRO TECNICO AEROESPACIAL CTA, CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO CEPED.. “Projeto CROMO, 1978.
35. Informação disponível em www.worldsteel.org/. Acesso em 10 de março de 2006.
36. 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 Tecnoled para produção e fusão de metais e ligas” Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, São Paulo, Outubro de 1994.
37. 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,. Vol 2, pp 1-4, SAIMM, 1994.
38. 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 Vol 28 N° 3, pp 273-278, 2001.
39. O’SHAUGHNESSY, D.P.; SCJARONE, 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, pp 370-380, 1981.
40. TUOVINEN, H.; KROGERUS, H.; HONKALA, R.; HONKANIEMI, M.; TONTERI, J.. “Recientes y futuros desarrollos tecnológicos en producción de ferro-aleaciones” ILAFA Rio de Janeiro, Brasil, 19-21 mayo, pp I1-I14, 1982.

41. JANSSON, A.; BRABIE, V.; FABO, E.; JANSSON, S.. "Slag formation and its role in the ferrochromium production". Scandinavian Journal of Metallurgy Vol 31 pp 314-320, 2002.
42. WETHMAR, J.C.M.; HOWAT, D.D.; JOCHENS, P.R.. "Phase equilibria in the Cr-Fe-Si-C system in the composition range representative of high-carbon ferrochromium alloys produced in south africa". Metal Science. Vol 9. pp 291-296. 1975.
43. GRIFFING, N.R.; FORGENG, W.D.; HEALY, G. W.. "C-Cr-Fe Liquidus Surface" transactions of the Metallurgical Society of AIME. Vol 224. pp 148-159. 1962.
44. MAEDA, M.; SANO, N.. "Thermodynamics of chromium oxide in molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ slags coexisting with carbon". University of Tokyo, 1981.
45. 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. Vol 92 N° 4 Apr. pp. 101-110. 1994.
46. COMMITTEE FOR FUNDAMENTAL METALLURGY.. "Slag Atlas". Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen M. B. H. – Düsseldorf, 1981.
47. CHIAVERINI, V.. "Aços carbono e aços liga". Associação Brasileira de Metais, 1959.
48. ROSENQVIST, T.. "Fundamentos de Metalurgia Extractiva" Centro regional de ayuda técnica. Agencia para el desarrollo internacional (AID) México, 1981.
49. 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. Vol 4, N° 4 Oct. pp. 48-65 1972.
50. HAMADA, T.; TAKADA, Y.; KATAYAMA, H.; et al; "Development of a new smelting reduction process for the production of ferroalloys". Steelmaking Proceedings Vol 69; Washington, D. C; USA; 6-9 Apr. pp. 19-25, 1986.

51. OTANI, Y.; ICHIKAWA, K. "Manufacture and use of prereduced chromium-ore pellets". Proceedings of Infacon 74. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, pp 31-37, 1975
52. 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, Vol 1, Johannesburg, 1992 pp 65-70.
53. 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)
54. BRAGA, R. S.. "Auto-redução de minérios brasileiros de manganês", Doutorado 15/11/2005, EPUSP. Orientador Cyro Takano

ANEXOS

ANEXO A

Balanço de massa das pelotas auto-redutoras de cromita

Componente	cromita	Coque Petról.	Cimento Portland	Fe-Si	Silica	Cal Hidrat.
Cr ₂ O ₃	41,2					
Fe ₂ O ₃	Na		2,78			
FeO	16,86					
SiO ₂	5,66		19,05		100	4
Al ₂ O ₃	17,29		4,92			
MgO	15,63		0,55			31,7
CaO	0,38		64,30			57,4
CaO livre			1,01			
CO ₂	na					
M Voláteis	na	10,8				6,9
Fe total	13,1			25		
P	0,007					
C fixo		88,8				
Cinzas		0,4				
S		0,8				
Si				75		
Ca				0,14		
SO ₂			2,63			
K ₂ O			0,73			
Na ₂ O			0,04			
Outros			3,99			

Pelotas auto-redutoras utilizadas:

Pelota	1	2	3	4	5
Basicidade quaternária	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
T. liquidus (°C)	1750	1750	1750	1750	1750
	%	%	%	%	%
Cromita	72,83	72,84	74,67	69,96	69,9
Coque de petróleo (20% excesso)	12,44	11,5	11,16	15,66	14,83
Fe-Si (75% Si)	0	0,93	1,91	0	0,89
Cimento ARI	5,44	5,44	5,6	5,46	5,47
SiO ₂	5,57	5,57	2,86	5,35	3,57
Cal hidratada	3,71	3,72	3,81	3,57	5,35
	99,99	100	100,01	100	100,01

Composição da escória:

pelota	1				2				3			
Dissol Cromita	1	%	0	%	1	%	0	%	1	%	0	%
CaO	5,9592	14,0927	5,6824	40,9049	5,9649	14,1020	5,6881	40,8629	6,1280	15,1201	5,8443	51,0973
MgO	12,5893	29,7723	1,1870	8,5444	12,5941	29,7742	1,2092	8,6864	12,9095	31,8525	1,2386	10,8289
SiO ₂	10,8769	25,7226	6,7547	48,6240	10,8779	25,7169	6,7551	48,5279	8,3055	20,4928	4,0792	35,6649
Al ₂ O ₃	12,8600	30,4123	0,2676	1,9267	12,8617	30,4069	0,2676	1,9227	13,1860	32,5346	0,2755	2,4089
Basic quat	0,7814		0,9782		0,7818		0,9821		0,8858		1,6265	
m esc cromit total	42,2853	42,3000	13,8917		42,2985	42,3000	13,9201		40,5290	40,5000	11,4376	
m esc s/cromita	14				14				11,5			
T liquidus (°C)		1700		1420		1700		1420		1720		1720

	4				5				6			
Dissol Cromita	1	%	0	%	1	%	0	%	1	%	0	%
CaO	6,3038	16,3029	6,0127	68,1452	5,8810	14,4018	5,6151	41,3533	6,9090	16,9764	6,6434	49,3396
MgO	13,2438	34,2511	1,2712	14,4072	12,0965	29,6229	1,1617	8,5557	12,6514	31,0864	1,7260	12,8191
SiO ₂	5,5911	14,4598	1,2556	14,2302	10,4927	25,6954	6,5329	48,1127	8,7824	21,5796	4,8260	35,8425
Al ₂ O ₃	13,5280	34,9862	0,2839	3,2174	12,3647	30,2798	0,2686	1,9784	12,3548	30,3577	0,2691	1,9988
Basic quat	1,0224		4,7315		0,7865		0,9964		0,9254		1,6426	
m esc cromit total	38,6668	38,7000	8,8234		40,8348	41,0000	13,5784		40,6976	41,0000	13,4646	
m esc s/cromita	9				13,6				13,5			
T liquidus (°C)		1850		2100		1680		1400		1720		1650

ANEXO B

Cálculos para uma atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ unitária.

Análise termodinâmica

$$G^\circ = -4120 + 4,99T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	Log($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$)
600	873	11,45	236,27	-0,14	0,8727	0,8727	0,8727	-0,05915
700	973	10,28	735,27	-0,38	0,6837	0,6837	0,6837	-0,16517
800	1073	9,32	1234,27	-0,58	0,5605	0,5605	0,5605	-0,25142
900	1173	8,53	1733,27	-0,74	0,4754	0,4754	0,4754	-0,32296
1000	1273	7,86	2232,27	-0,88	0,4137	0,4137	0,4137	-0,38327
1100	1373	7,28	2731,27	-1,00	0,3675	0,3675	0,3675	-0,43479
1200	1473	6,79	3230,27	-1,10	0,3317	0,3317	0,3317	-0,47932
1300	1573	6,36	3729,27	-1,19	0,3033	0,3033	0,3033	-0,51818
1400	1673	5,98	4228,27	-1,27	0,2803	0,2803	0,2803	-0,55240
1500	1773	5,64	4727,27	-1,34	0,2614	0,2614	0,2614	-0,58276
1600	1873	5,34	5226,27	-1,40	0,2455	0,2455	0,2455	-0,60987
1700	1973	5,07	5725,27	-1,46	0,2321	0,2321	0,2321	-0,63424

$$G^\circ = 8550 + 3,02T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	11186,46	-6,45	0,0016	0,0016	0,0016	-2,80069
700	973	10,28	11488,46	-5,94	0,0026	0,0026	0,0026	-2,58069
800	1073	9,32	11790,46	-5,53	0,0040	0,0040	0,0040	-2,40169
900	1173	8,53	12092,46	-5,19	0,0056	0,0056	0,0056	-2,25322
1000	1273	7,86	12394,46	-4,90	0,0074	0,0074	0,0074	-2,12807
1100	1373	7,28	12696,46	-4,65	0,0095	0,0095	0,0095	-2,02115
1200	1473	6,79	12998,46	-4,44	0,0118	0,0118	0,0118	-1,92875
1300	1573	6,36	13300,46	-4,26	0,0142	0,0142	0,0142	-1,84810
1400	1673	5,98	13602,46	-4,09	0,0167	0,0167	0,0167	-1,77708
1500	1773	5,64	13904,46	-3,95	0,0193	0,0193	0,0193	-1,71408
1600	1873	5,34	14206,46	-3,82	0,0220	0,0220	0,0220	-1,65781
1700	1973	5,07	14508,46	-3,70	0,0247	0,0247	0,0247	-1,60724

$$G^\circ = 72430 + 5,02T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	76812,46	-44,28	5,8737E-20	5,8737E-20	1,5568E-05	-4,80777
700	973	10,28	77314,46	-39,99	4,2916E-18	4,2916E-18	4,5515E-05	-4,34185
800	1073	9,32	77816,46	-36,50	1,4091E-16	1,4091E-16	1,0895E-04	-3,96276
900	1173	8,53	78318,46	-33,60	2,5511E-15	2,5511E-15	2,2474E-04	-3,64832
1000	1273	7,86	78820,46	-31,16	2,9303E-14	2,9303E-14	4,1374E-04	-3,38327
1100	1373	7,28	79322,46	-29,08	2,3586E-13	2,3586E-13	6,9689E-04	-3,15684
1200	1473	6,79	79824,46	-27,27	1,4303E-12	1,4303E-12	1,0936E-03	-2,96115
1300	1573	6,36	80326,46	-25,70	6,8970E-12	6,8970E-12	1,6206E-03	-2,79034
1400	1673	5,98	80828,46	-24,31	2,7556E-11	2,7556E-11	2,2912E-03	-2,63994
1500	1773	5,64	81330,46	-23,09	9,4173E-11	9,4173E-11	3,1152E-03	-2,50652
1600	1873	5,34	81832,46	-21,99	2,8225E-10	2,8225E-10	4,0988E-03	-2,38734
1700	1973	5,07	82334,46	-21,00	7,5689E-10	7,5689E-10	5,2451E-03	-2,28024

$$G^\circ = 194750 + 262,56T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	P _{CO}	PCO ₂ = 1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	423964,88	-244,41	7,1512E-107	7,1512E-107	0,0008	0,9992	0,0008	0,0008	-3,1219
700	973	10,28	450220,88	-232,87	7,3371E-102	7,3371E-102	0,0011	0,9989	0,0011	0,0011	-2,9745
800	1073	9,32	476476,88	-223,48	8,7624E-98	8,7624E-98	0,0014	0,9986	0,0014	0,0014	-2,8546
900	1173	8,53	502732,88	-215,70	2,1114E-94	2,1114E-94	0,0018	0,9982	0,0018	0,0018	-2,7552
1000	1273	7,86	528988,88	-209,13	1,4968E-91	1,4968E-91	0,0021	0,9979	0,0021	0,0021	-2,6713
1100	1373	7,28	555244,88	-203,52	4,0789E-89	4,0789E-89	0,0025	0,9975	0,0025	0,0025	-2,5997
1200	1473	6,79	581500,88	-198,68	5,1909E-87	5,1909E-87	0,0029	0,9971	0,0029	0,0029	-2,5378
1300	1573	6,36	607756,88	-194,45	3,5673E-85	3,5673E-85	0,0033	0,9967	0,0033	0,0033	-2,4838
1400	1673	5,98	634012,88	-190,72	1,4785E-83	1,4785E-83	0,0037	0,9964	0,0036	0,0037	-2,4362
1500	1773	5,64	660268,88	-187,42	4,0258E-82	4,0258E-82	0,0040	0,9960	0,0040	0,0040	-2,3940
1600	1873	5,34	686524,88	-184,47	7,7026E-81	7,7026E-81	0,0044	0,9956	0,0044	0,0044	-2,3563
1700	1973	5,07	712780,88	-181,82	1,0927E-79	1,0927E-79	0,0048	0,9953	0,0047	0,0048	-2,3224

$$G^\circ = 20250 + 170,1T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	P _{CO}	PCO ₂ = 1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	168747,3	-97,28	5,6457E-43	5,6457E-43	0,0023	0,9977	0,0023	0,0023	-2,64052
700	973	10,28	185757,3	-96,08	1,8740E-42	1,8740E-42	0,0025	0,9975	0,0025	0,0025	-2,60795
800	1073	9,32	202767,3	-95,10	4,9741E-42	4,9741E-42	0,0026	0,9974	0,0026	0,0026	-2,58146
900	1173	8,53	219777,3	-94,29	1,1178E-41	1,1178E-41	0,0028	0,9973	0,0027	0,0028	-2,55948
1000	1273	7,86	236787,3	-93,61	2,2119E-41	2,2119E-41	0,0029	0,9971	0,0029	0,0029	-2,54095
1100	1373	7,28	253797,3	-93,03	3,9627E-41	3,9627E-41	0,0030	0,9970	0,0030	0,0030	-2,52513
1200	1473	6,79	270807,3	-92,53	6,5591E-41	6,5591E-41	0,0031	0,9969	0,0031	0,0031	-2,51145
1300	1573	6,36	287817,3	-92,09	1,0183E-40	1,0183E-40	0,0032	0,9968	0,0032	0,0032	-2,49951
1400	1673	5,98	304827,3	-91,70	1,4998E-40	1,4998E-40	0,0032	0,9968	0,0032	0,0032	-2,48900
1500	1773	5,64	321837,3	-91,35	2,1148E-40	2,1148E-40	0,0033	0,9967	0,0033	0,0033	-2,47967
1600	1873	5,34	338847,3	-91,05	2,8744E-40	2,8744E-40	0,0034	0,9966	0,0034	0,0034	-2,47134
1700	1973	5,07	355857,3	-90,77	3,7871E-40	3,7871E-40	0,0034	0,9966	0,0034	0,0034	-2,46386

$$G^\circ = -11475 + 47,28T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	P _{CO}	PCO ₂ = 1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	29800,44	-17,18	3,4597E-08	3,4597E-08	0,0136	0,9865	0,0135	0,0136	-1,86524
700	973	10,28	34528,44	-17,86	1,7530E-08	1,7530E-08	0,0115	0,9886	0,0114	0,0115	-1,93906
800	1073	9,32	39256,44	-18,41	1,0082E-08	1,0082E-08	0,0100	0,9901	0,0099	0,0100	-1,99911
900	1173	8,53	43984,44	-18,87	6,3720E-09	6,3720E-09	0,0089	0,9911	0,0089	0,0089	-2,04893
1000	1273	7,86	48712,44	-19,26	4,3282E-09	4,3282E-09	0,0081	0,9920	0,0080	0,0081	-2,09092
1100	1373	7,28	53440,44	-19,59	3,1104E-09	3,1104E-09	0,0075	0,9926	0,0074	0,0075	-2,12680
1200	1473	6,79	58168,44	-19,87	2,3378E-09	2,3378E-09	0,0070	0,9931	0,0069	0,0070	-2,15780
1300	1573	6,36	62896,44	-20,12	1,8220E-09	1,8220E-09	0,0065	0,9935	0,0065	0,0065	-2,18486
1400	1673	5,98	67624,44	-20,34	1,4630E-09	1,4630E-09	0,0062	0,9939	0,0061	0,0062	-2,20869
1500	1773	5,64	72352,44	-20,54	1,2042E-09	1,2042E-09	0,0059	0,9941	0,0059	0,0059	-2,22983
1600	1873	5,34	77080,44	-20,71	1,0120E-09	1,0120E-09	0,0056	0,9944	0,0056	0,0056	-2,24871
1700	1973	5,07	81808,44	-20,87	8,6557E-10	8,6557E-10	0,0054	0,9946	0,0054	0,0054	-2,26567

$$G^\circ = 63880 + 2,00T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	65626	-37,83	3,7119E-17	3,7119E-17	3,3358E-06	-5,47680
700	973	10,28	65826	-34,05	1,6342E-15	1,6342E-15	1,1779E-05	-4,92890
800	1073	9,32	66026	-30,97	3,5533E-14	3,5533E-14	3,2876E-05	-4,48312
900	1173	8,53	66226	-28,41	4,5703E-13	4,5703E-13	7,7028E-05	-4,11335
1000	1273	7,86	66426	-26,26	3,9353E-12	3,9353E-12	1,5788E-04	-3,80167
1100	1373	7,28	66626	-24,42	2,4763E-11	2,4763E-11	2,9148E-04	-3,53540
1200	1473	6,79	66826	-22,83	1,2139E-10	1,2139E-10	4,9513E-04	-3,30528
1300	1573	6,36	67026	-21,44	4,8613E-10	4,8613E-10	7,8629E-04	-3,10441
1400	1673	5,98	67226	-20,22	1,6493E-09	1,6493E-09	1,1815E-03	-2,92756
1500	1773	5,64	67426	-19,14	4,8754E-09	4,8754E-09	1,6956E-03	-2,77066
1600	1873	5,34	67626	-18,17	1,2837E-08	1,2837E-08	2,3414E-03	-2,63052
1700	1973	5,07	67826	-17,30	3,0639E-08	3,0639E-08	3,1291E-03	-2,50458

$$G^0 = -39810 + 40,87$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO}	P _{CO2} =1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	-4130,49	2,38	10,8175	10,817496	0,2613	0,7387	2,8268	0,4512927
700	973	10,28	-43,49	0,02	1,0227	1,022750	0,6142	0,3858	0,6282	-0,2019283
800	1073	9,32	4043,51	-1,90	0,1501	0,150088	0,8830	0,1170	0,1325	-0,8777026
900	1173	8,53	8130,51	-3,49	0,0306	0,030551	0,9712	0,0288	0,0297	-1,5276759
1000	1273	7,86	12217,51	-4,83	0,0080	0,007986	0,9921	0,0079	0,0079	-2,1011146
1100	1373	7,28	16304,51	-5,98	0,0025	0,002538	0,9975	0,0025	0,0025	-2,5966137
1200	1473	6,79	20391,51	-6,97	0,0009	0,000942	0,9991	0,0009	0,0009	-3,0261590
1300	1573	6,36	24478,51	-7,83	0,0004	0,000397	0,9996	0,0004	0,0004	-3,4014548
1400	1673	5,98	28565,51	-8,59	0,0002	0,000185	0,9998	0,0002	0,0002	-3,7320019
1500	1773	5,64	32652,51	-9,27	0,0001	0,000094	0,9999	0,0001	0,0001	-4,0253041
1600	1873	5,34	36739,51	-9,87	0,0001	0,000052	0,9999	0,0001	0,0001	-4,2873042
1700	1973	5,07	40826,51	-10,41	0,0000	0,000030	1,0000	0,0000	0,0000	-4,5227530

Relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ em função da temperatura da reação de Boudouard e das reações de redução pelo CO seleccionadas acima considerando $p\text{CO}_2+p\text{CO}=1$ e atividade do $\text{FeO}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ no minério igual a 1.

ANEXO C

Análise termodinâmico

$$G^\circ = -4120 + 4,99T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	236,27	-0,14	0,8727	0,8727	0,8727	-0,05915
700	973	10,28	735,27	-0,38	0,6837	0,6837	0,6837	-0,16517
800	1073	9,32	1234,27	-0,58	0,5605	0,5605	0,5605	-0,25142
900	1173	8,53	1733,27	-0,74	0,4754	0,4754	0,4754	-0,32296
1000	1273	7,86	2232,27	-0,88	0,4137	0,4137	0,4137	-0,38327
1100	1373	7,28	2731,27	-1,00	0,3675	0,3675	0,3675	-0,43479
1200	1473	6,79	3230,27	-1,10	0,3317	0,3317	0,3317	-0,47932
1300	1573	6,36	3729,27	-1,19	0,3033	0,3033	0,3033	-0,51818
1400	1673	5,98	4228,27	-1,27	0,2803	0,2803	0,2803	-0,55240
1500	1773	5,64	4727,27	-1,34	0,2614	0,2614	0,2614	-0,58276
1600	1873	5,34	5226,27	-1,40	0,2455	0,2455	0,2455	-0,60987
1700	1973	5,07	5725,27	-1,46	0,2321	0,2321	0,2321	-0,63424

Dados:

N FeOCr ₂ O ₃	0,52
N MgOAl ₂ O ₃	0,38
N MgOCr ₂ O ₃	0,1

$$G^\circ = 8550 + 3,02T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	11186,46	-6,45	0,0016	0,0016	0,0003	-3,58320
700	973	10,28	11488,46	-5,94	0,0026	0,0026	0,0004	-3,36320
800	1073	9,32	11790,46	-5,53	0,0040	0,0040	0,0007	-3,18421
900	1173	8,53	12092,46	-5,19	0,0056	0,0056	0,0009	-3,03573
1000	1273	7,86	12394,46	-4,90	0,0074	0,0074	0,0012	-2,91058
1100	1373	7,28	12696,46	-4,65	0,0095	0,0095	0,0016	-2,80367
1200	1473	6,79	12998,46	-4,44	0,0118	0,0118	0,0019	-2,71126
1300	1573	6,36	13300,46	-4,26	0,0142	0,0142	0,0023	-2,63061
1400	1673	5,98	13602,46	-4,09	0,0167	0,0167	0,0028	-2,55960
1500	1773	5,64	13904,46	-3,95	0,0193	0,0193	0,0032	-2,49660
1600	1873	5,34	14206,46	-3,82	0,0220	0,0220	0,0036	-2,44033
1700	1973	5,07	14508,46	-3,70	0,0247	0,0247	0,0041	-2,38976

$$G^\circ = 72430 + 5,02T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	76812,46	-44,28	5,8737E-20	5,8737E-20	9,7681E-06	-5,01019
700	973	10,28	77314,46	-39,99	4,2916E-18	4,2916E-18	2,8559E-05	-4,54426
800	1073	9,32	77816,46	-36,50	1,4091E-16	1,4091E-16	6,8363E-05	-4,16518
900	1173	8,53	78318,46	-33,60	2,5511E-15	2,5511E-15	1,4102E-04	-3,85073
1000	1273	7,86	78820,46	-31,16	2,9303E-14	2,9303E-14	2,5960E-04	-3,58569
1100	1373	7,28	79322,46	-29,08	2,3586E-13	2,3586E-13	4,3727E-04	-3,35925
1200	1473	6,79	79824,46	-27,27	1,4303E-12	1,4303E-12	6,8618E-04	-3,16356
1300	1573	6,36	80326,46	-25,70	6,8970E-12	6,8970E-12	1,0168E-03	-2,99275
1400	1673	5,98	80828,46	-24,31	2,7556E-11	2,7556E-11	1,4376E-03	-2,84236
1500	1773	5,64	81330,46	-23,09	9,4173E-11	9,4173E-11	1,9546E-03	-2,70894
1600	1873	5,34	81832,46	-21,99	2,8225E-10	2,8225E-10	2,5718E-03	-2,58976
1700	1973	5,07	82334,46	-21,00	7,5689E-10	7,5689E-10	3,2911E-03	-2,48266

T°C	T K	Ln(yFeOCr ₂ O ₃)	y FeOCr ₂ O ₃	a FeOCr ₂ O ₃
1200	1473	-1,33	0,265	0,138
1250	1523	-1,28	0,277	0,144
1300	1573	-1,24	0,289	0,150
1350	1623	-1,20	0,300	0,156
1400	1673	-1,17	0,311	0,162
1450	1723	-1,13	0,322	0,167
1500	1773	-1,10	0,332	0,173
1550	1823	-1,07	0,342	0,178
1600	1873	-1,04	0,352	0,183
1650	1923	-1,02	0,362	0,188
1700	1973	-0,99	0,371	0,193

media (y) 0,318

media (a) 0,165

$$G^\circ = 194750 + 262,56T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	P _{CO}	P _{CO2} = 1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	423964,88	-244,41	7,1512E-107	1,5371E-112	0,0005	0,9995	0,0005	0,0005	-3,2886
700	973	10,28	450220,88	-232,87	7,3371E-102	1,5770E-107	0,0007	0,9993	0,0007	0,0007	-3,1412
800	1073	9,32	476476,88	-223,48	8,7624E-98	1,8834E-103	0,0010	0,9990	0,0010	0,0010	-3,0213
900	1173	8,53	502732,88	-215,70	2,1114E-94	4,5382E-100	0,0012	0,9988	0,0012	0,0012	-2,9219
1000	1273	7,86	528988,88	-209,13	1,4968E-91	3,2173E-97	0,0015	0,9986	0,0014	0,0015	-2,8380
1100	1373	7,28	555244,88	-203,52	4,0789E-89	8,7673E-95	0,0017	0,9983	0,0017	0,0017	-2,7664
1200	1473	6,79	581500,88	-198,68	5,1909E-87	1,1157E-92	0,0020	0,9980	0,0020	0,0020	-2,7045
1300	1573	6,36	607756,88	-194,45	3,5673E-85	7,6677E-91	0,0022	0,9978	0,0022	0,0022	-2,6505
1400	1673	5,98	634012,88	-190,72	1,4785E-83	3,1779E-89	0,0025	0,9975	0,0025	0,0025	-2,6029
1500	1773	5,64	660268,88	-187,42	4,0258E-82	8,6531E-88	0,0027	0,9973	0,0027	0,0027	-2,5607
1600	1873	5,34	686524,88	-184,47	7,7026E-81	1,6556E-86	0,0030	0,9970	0,0030	0,0030	-2,5230
1700	1973	5,07	712780,88	-181,82	1,0927E-79	2,3487E-85	0,0032	0,9968	0,0032	0,0032	-2,4891

$$G^\circ = 20250 + 170,1T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	P _{CO}	P _{CO2} = 1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	168747,3	-97,28	5,6457E-43	2,1024E-45	0,0016	0,9984	0,0016	0,0016	-2,79233
700	973	10,28	185757,3	-96,08	1,8740E-42	6,9786E-45	0,0017	0,9983	0,0017	0,0017	-2,75976
800	1073	9,32	202767,3	-95,10	4,9741E-42	1,8523E-44	0,0018	0,9982	0,0018	0,0018	-2,73327
900	1173	8,53	219777,3	-94,29	1,1178E-41	4,1625E-44	0,0019	0,9981	0,0019	0,0019	-2,71129
1000	1273	7,86	236787,3	-93,61	2,2119E-41	8,2369E-44	0,0020	0,9980	0,0020	0,0020	-2,69276
1100	1373	7,28	253797,3	-93,03	3,9627E-41	1,4757E-43	0,0021	0,9979	0,0021	0,0021	-2,67694
1200	1473	6,79	270807,3	-92,53	6,5591E-41	2,4425E-43	0,0022	0,9978	0,0022	0,0022	-2,66326
1300	1573	6,36	287817,3	-92,09	1,0183E-40	3,7919E-43	0,0022	0,9978	0,0022	0,0022	-2,65132
1400	1673	5,98	304827,3	-91,70	1,4998E-40	5,5852E-43	0,0023	0,9977	0,0023	0,0023	-2,64081
1500	1773	5,64	321837,3	-91,35	2,1148E-40	7,8751E-43	0,0023	0,9977	0,0023	0,0023	-2,63148
1600	1873	5,34	338847,3	-91,05	2,8744E-40	1,0704E-42	0,0024	0,9976	0,0024	0,0024	-2,62315
1700	1973	5,07	355857,3	-90,77	3,7871E-40	1,4103E-42	0,0024	0,9976	0,0024	0,0024	-2,61567

$$G^\circ = -11475 + 47,28T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	P _{CO}	P _{CO2} = 1-P _{CO}	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	29800,44	-17,18	3,4597E-08	1,2883E-10	0,0034	0,9966	0,0034	0,0034	-2,47249
700	973	10,28	34528,44	-17,86	1,7530E-08	6,5278E-11	0,0028	0,9972	0,0028	0,0028	-2,54631
800	1073	9,32	39256,44	-18,41	1,0082E-08	3,7544E-11	0,0025	0,9975	0,0025	0,0025	-2,60637
900	1173	8,53	43984,44	-18,87	6,3720E-09	2,3728E-11	0,0022	0,9978	0,0022	0,0022	-2,65618
1000	1273	7,86	48712,44	-19,26	4,3282E-09	1,6118E-11	0,0020	0,9980	0,0020	0,0020	-2,69817
1100	1373	7,28	53440,44	-19,59	3,1104E-09	1,1583E-11	0,0018	0,9982	0,0018	0,0018	-2,73405
1200	1473	6,79	58168,44	-19,87	2,3378E-09	8,7056E-12	0,0017	0,9983	0,0017	0,0017	-2,76505
1300	1573	6,36	62896,44	-20,12	1,8220E-09	6,7850E-12	0,0016	0,9984	0,0016	0,0016	-2,79211
1400	1673	5,98	67624,44	-20,34	1,4630E-09	5,4481E-12	0,0015	0,9985	0,0015	0,0015	-2,81594
1500	1773	5,64	72352,44	-20,54	1,2042E-09	4,4843E-12	0,0015	0,9985	0,0015	0,0015	-2,83708
1600	1873	5,34	77080,44	-20,71	1,0120E-09	3,7685E-12	0,0014	0,9986	0,0014	0,0014	-2,85596
1700	1973	5,07	81808,44	-20,87	8,6557E-10	3,2233E-12	0,0013	0,9987	0,0013	0,0013	-2,87293

$$G^\circ = 63880 + 2,00T$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	65626	-37,83	3,7119E-17	3,7119E-17	3,3358E-06	-5,47680
700	973	10,28	65826	-34,05	1,6342E-15	1,6342E-15	1,1779E-05	-4,92890
800	1073	9,32	66026	-30,97	3,5533E-14	3,5533E-14	3,2876E-05	-4,48312
900	1173	8,53	66226	-28,41	4,5703E-13	4,5703E-13	7,7028E-05	-4,11335
1000	1273	7,86	66426	-26,26	3,9353E-12	3,9353E-12	1,5788E-04	-3,80167
1100	1373	7,28	66626	-24,42	2,4763E-11	2,4763E-11	2,9148E-04	-3,53540
1200	1473	6,79	66826	-22,83	1,2139E-10	1,2139E-10	4,9513E-04	-3,30528
1300	1573	6,36	67026	-21,44	4,8613E-10	4,8613E-10	7,8629E-04	-3,10441
1400	1673	5,98	67226	-20,22	1,6493E-09	1,6493E-09	1,1815E-03	-2,92756
1500	1773	5,64	67426	-19,14	4,8754E-09	4,8754E-09	1,6956E-03	-2,77066
1600	1873	5,34	67626	-18,17	1,2837E-08	1,2837E-08	2,3414E-03	-2,63052
1700	1973	5,07	67826	-17,30	3,0639E-08	3,0639E-08	3,1291E-03	-2,50458

$$G^0 = -39810 + 40,87$$

T°C	T K	10000/T	G	-G/RT	exp(-G/RT)	K eq.	P _{CO}	P _{CO2} =1-PCO	P _{CO2} /P _{CO}	Log(P _{CO2} /P _{CO})
600	873	11,45	-4130,49	2,38	10,8175	10,817496	0,2613	0,7387	2,8268	0,4512927
700	973	10,28	-43,49	0,02	1,0227	1,022750	0,6142	0,3858	0,6282	-0,2019283
800	1073	9,32	4043,51	-1,90	0,1501	0,150088	0,8830	0,1170	0,1325	-0,8777026
900	1173	8,53	8130,51	-3,49	0,0306	0,030551	0,9712	0,0288	0,0297	-1,5276759
1000	1273	7,86	12217,51	-4,83	0,0080	0,007986	0,9921	0,0079	0,0079	-2,1011146
1100	1373	7,28	16304,51	-5,98	0,0025	0,002538	0,9975	0,0025	0,0025	-2,5966137
1200	1473	6,79	20391,51	-6,97	0,0009	0,000942	0,9991	0,0009	0,0009	-3,0261590
1300	1573	6,36	24478,51	-7,83	0,0004	0,000397	0,9996	0,0004	0,0004	-3,4014548
1400	1673	5,98	28565,51	-8,59	0,0002	0,000185	0,9998	0,0002	0,0002	-3,7320019
1500	1773	5,64	32652,51	-9,27	0,0001	0,000094	0,9999	0,0001	0,0001	-4,0253041
1600	1873	5,34	36739,51	-9,87	0,0001	0,000052	0,9999	0,0001	0,0001	-4,2873042
1700	1973	5,07	40826,51	-10,41	0,0000	0,000030	1,0000	0,0000	0,0000	-4,5227530

Relação $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ em função da temperatura da reação de Boudouard das reações de ¹⁴⁶redução pelo CO selecionadas acima 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 0,155.

ANEXO D

147

Calculo de eficiência

Temperatura 1600°C

pelota	massa esc.(gr)	%CrO	CrO (gr) em esc.	Cr (gr) na esc.	cromita (gr, minerio)	Cr ₂ O ₃ (gr)	Cr (gr)	Cr (gr, na liga)	recuperação (%)
1	42,2853	2,4127	1,0202	0,7802	72,83	30,01	20,53	19,75	96,20
2	42,2985	2,1969	0,9293	0,7106	72,84	30,01	20,53	19,82	96,54
3	40,5290	2,6285	1,0653	0,8146	74,67	30,76	21,05	20,23	96,13
4	38,6608	0,8762	0,3387	0,2590	76,60	31,56	21,59	21,33	98,80
5	40,8348	0,8892	0,3631	0,2777	69,96	28,82	19,72	19,44	98,59
6	40,6976	0,9023	0,3672	0,2808	69,90	28,80	19,70	19,42	98,57