

EFEITO DO TIPO DE REDUTOR NA REDUÇÃO DE FINOS DE CROMITA

Flávio Beneduce Neto¹

Cyro Takano²

Marcelo Breda Mourão²

Resumo

O presente trabalho determina o comportamento de uma cromita brasileira (concentrado Jacurici) quanto à redução carbotérmica através de análise termogravimétrica em ensaios não-isotérmicos, utilizando diversos redutores sólidos, a saber: grafita, carvão vegetal e coque de petróleo. Os resultados dos ensaios mostraram que, a exemplo de resultados de trabalhos anteriores, a cromita começa a ser reduzida a cerca de 1350°C quando a grafita é utilizada como redutor. Usando carvão vegetal e coque de petróleo, a redução da cromita começa a cerca de 1250°C. A aplicação da solução de Coats e Redfern considerando o processo controlado por difusão na camada de produto resultou em energias de ativação aparentes de 285 kJ/mol, 327 kJ/mol e 460 kJ/mol, respectivamente para coque de petróleo, carvão vegetal e grafita. Tais diferenças devem estar ligadas à diferença de reatividade dos redutores. O valor da energia de ativação aparente obtida quando foi utilizada grafita como redutor foi muito semelhante a resultados anteriores utilizando ensaios isotérmicos, o que comprova novamente a aplicabilidade da abordagem não-isotérmica.

Palavras-chave: Cromita; Redução carbotérmica; Cinética não-isotérmica.

EFFECT OF REDUCTANT TYPE ON THE REDUCTION OF CHROMITE FINE ORE

Abstract

The present paper determines the behavior of a Brazilian chromite (Jacurici concentrate) regards to the carbothermic reduction through a thermo-gravimetric analysis in non-isothermic kinetics approach, using different types of reductant: graphite, charcoal and petroleum coke. The results have shown that the ore starts reducing at about 1350°C using graphite as a reductant and at about 1250°C using charcoal or petroleum coke. Applying the Coats and Redfern solution for non-isothermic kinetics considering the global process controlled by diffusion in the product layer, the apparent activation energies of 285 kJ/mol, 327 kJ/mol and 460 kJ/mol were obtained, respectively for petroleum coke, charcoal and graphite. The differences might be related to the reactivity of the reductants. The value of the apparent activation energy for the experiments employing graphite was very similar the previous works using an isothermic kinetic approach. This fact confirms again the applicability of the non-isothermic approach to analyze kinetically reduction processes.

Key words: Chromite; Carbothermic reduction; Non-isothermal kinetics

I INTRODUÇÃO

As condições de redução carbotérmica de aglomerados (pelotas e briquetes) auto-redutores de cromita têm sido intensamente estudadas nos últimos anos devido principalmente à necessidade de diminuição de custos do processamento

tradicional de produção de ferro-cromo (FeCr), em forno elétrico de redução. O uso desses aglomerados auto-redutores permite o uso de finos de minério sem prejudicar a marcha do forno elétrico, e de redutores de menor qualidade, conseqüentemente, de menor custo, além de minimizar o dispêndio total de energia.⁽¹⁻²⁾

De fato, os fabricantes de FeCrAC têm implantado uma etapa de pré-redução para os finos de minério. Esta etapa consiste

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT – Divisão de Metalurgia / Centro Universitário da FEI – UNIFEI

² Escola Politécnica da USP – Depto de Engenharia Metalúrgica e Materiais

em pelotizar ou briquetar uma mistura de finos de minério e de redutor mais barato. As pelotas são carregadas num forno de cuba vertical ou rotativo cuja temperatura máxima é cerca de 1350°C. A temperatura máxima é limitada pela fusão parcial das matérias-primas das pelotas (ligantes e cinzas do carvão) que causariam a formação de um anel no forno prejudicando a operação,^(1,3) tornando-a errática. Todos os óxidos de menor estabilidade termodinâmica contidos no minério (FeO, Fe₂O₃, P₂O₅) são totalmente reduzidos assim como cerca de 30% do Cr₂O₃.⁽¹⁾ Este procedimento, além de utilizar matérias-primas mais baratas, minimizar as perdas por arraste e não prejudicar a marcha do forno elétrico, permite um melhor aproveitamento energético do sistema⁽⁴⁾ por usar o calor contido nas pelotas às custas de um combustível mais barato.

A caracterização do comportamento cinético de cromita brasileira (concentrado Jacurici) utilizando como redutor a grafita já foi apresentada anteriormente em ensaios isotérmicos.⁽⁵⁻⁷⁾ Entretanto, vários são os efeitos no comportamento cinético da redução da cromita. Pode-se citar, granulometria (do minério e do redutor), tipo de redutor (sólido ou gasoso), qualidade do redutor, entre outros.

É também reportado na literatura a influência do tipo de redutor sólido na velocidade de redução^(3,8) efeito ligado ao carbono fixo e ao teor de cinzas dos redutores. Tais efeitos podem variar com o tipo de cromita, tipo de redutor e temperatura.⁽⁸⁾ Nafziger, Tress, e Paige⁽⁸⁾ 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.

1.1 Termodinâmica e Cinética da Redução da Cromita

Tendo como redutor o carbono sólido, qualquer CO₂ formado deve ser regenerado pela reação de Boudouard permitindo a continuação do processo já que ela definirá a relação p_{CO}/p_{CO2} do sistema.⁽⁹⁾ Como as relações p_{CO}/p_{CO2} das reações de redução e de Boudouard dependem da temperatura, é possível calcular qual é a temperatura mínima de redução para um sistema contendo carbono livre. Verifica-se que, termodinamicamente, o FeO com atividade unitária é o óxido com redução mais favorável e o Cr₂O₃, também com atividade unitária, é o óxido com redução menos favorável. Dessa forma, o início da redução da cromita deveria acontecer acima de aproximadamente 702°C caso haja FeO livre (com atividade unitária). Igualmente, a redução do minério só se completaria se a temperatura fosse maior que cerca de 1248°C, referente à redução do Cr₂O₃ puro.

É preciso lembrar, entretanto, que a atividade do FeO na cromita pura é inferior à unidade e que, da mesma forma, a

atividade do Cr₂O₃ provavelmente nunca será unitária mesmo quando o minério exaurir-se de óxido de ferro pela redução. Isto ocorre devido à presença de MgO, CaO, Al₂O₃, entre outros, que não seriam reduzidos nas temperaturas dos processos. Este fato aumentaria a temperatura mínima de redução do Cr₂O₃.⁽⁵⁾

Em contrapartida, o cromo seria formado com uma atividade inferior à unidade já que ele se dissolveria num ferro já existente. Adicionalmente, num meio extremamente redutor, o teor de carbono do ferro pré-existente pode ser alto de modo que a atividade do cromo seria ainda menor pela formação de um carboneto, considerando ainda que a sua formação é mais favorável do ponto de vista termodinâmico.

Há inúmeros trabalhos na literatura analisando algumas das variáveis consideradas importantes na cinética da redução da cromita tais como o efeito da temperatura,⁽¹⁰⁻¹¹⁾ do tipo de redutor,^(3,8,12) do tipo de minério,^(3,13-14) adição de fluxantes⁽¹⁵⁾ e outros.^(3,10) Há um razoável consenso de que a redução carbotérmica de cromita se processa sob um padrão topoquímico, pelo menos acima de 1200 °C.⁽²⁾ Os estudos cinéticos da redução carbotérmica de cromita foram iniciados pelos soviéticos na década de 50⁽¹³⁾ adotando o modelo topoquímico utilizado para a hematita.

Vale a pena ser mencionada a interessante abordagem cinética que pesquisadores sul-africanos, no final da década de 80, quanto aos mecanismos da redução carbotérmica de cromita. Eles mostraram claramente que o controle cinético do processo de redução se localizava na difusão de íons na camada de produto⁽¹⁶⁻¹⁹⁾ observando um evidente zonamento nas partículas de cromita parcialmente reduzidas a 38,14%.

1.2 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é o de caracterizar cineticamente, quanto ao tipo de redutor sólido, a redução carbotérmica de cromita (concentrado Jacurici).

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Optou-se por caracterizar as reduções através de ensaios não-isotérmicos cuja aplicabilidade já foi claramente demonstrada na literatura.⁽²⁰⁻²¹⁾

Os ensaios de redução não-isotérmicos foram realizados em uma balança termogravimétrica NETZSCH STA-409.

A carga consistiu de uma mistura estequiométrica, de cromita brasileira procedente da mina Jacurici na Bahia e o redutor sólido considerando o carbono fixo e supondo redução total dos óxidos de ferro e cromo para M_7C_3 .

Os redutores estudados foram grafita, coque de petróleo e carvão vegetal todos desvolatilizados a 1200°C por 3 h. Todos os redutores tinham uma granulometria inferior a 325#, ou seja, menor que 44 μm . Na Tabela 1 estão apresentadas as características dos redutores utilizados.

Foi utilizado um cadinho de redução de alumina, com 6mm de diâmetro e 12mm de comprimento. A carga era acondicionada solta dentro do cadinho. Para minimizar a interferência do fluxo de argônio no ensaio⁽²²⁾ cadinho foi tampado. As massas das cargas de cada ensaio variaram entre cerca de 200 e 500 mg.

O ciclo térmico dos ensaios consistiu em aquecer a 50°C/min (máxima taxa de aquecimento permitida pelo equipamento) até 600°C, seguido de um patamar de 15 minutos. Após este tempo, uma rampa com 5°C/min até 1500°C foi utilizada para as medidas cinéticas.

A composição química da cromita está apresentada na Tabela 2. Na mesma tabela está também listada a composição química do mesmo concentrado na condição calcinada.

A análise química do material foi realizada por fluorescência de raios X para a maioria dos elementos. O teor de Fe^{2+} foi determinado por um procedimento específico.⁽⁵⁾ O teor de voláteis foi determinado por perda de massa aquecendo o material a 1100°C por 2 horas numa atmosfera dinâmica de N_2 . O teor de CO_2 foi analisado por decomposição térmica e análise dos gases numa solução aquosa de KOH. Os cálculos das porcentagens de redução foram feitos com relação à máxima redução possível da cromita, isto é, supondo que os óxidos de ferro e cromo fossem completamente reduzidos. A equação utilizada foi:

$$\% \text{redução} = \frac{\text{perda de massa no ensaio (\%)}}{\text{perda de massa máxima possível (\%)}} \cdot 100 \dots\dots (1)$$

Tabela 1. Características dos redutores utilizados

Redutor	Carbono Fixo(%)	Cinzas(%)	BET (m ² /g)
Grafita	94,0	3,5	1,0
Coque de Petróleo	88,6	0,44	0,1
Carvão Vegetal	86,0	4,0	70,0

Tabela 2. Análise química da cromita utilizada no presente trabalho analisada pelo produtor (FERBASA) e pela empresa OUTOKUMPU, na: não analisado

ANÁLISE	%									
	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	CO ₂	voláteis	Fetotal
Como recebida	43,7	6,1	12,5	4,3	17,4	15,3	0,3	0,43	0,98	13,8
Calcinada	42,4	6,8	10,2	4,8	19,9	15,2	0,3	0,35	0,35	12,8

3 RESULTADO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Na Figura 1 apresentam-se exemplos da variação da % de redução com a temperatura de ensaio no trecho de medida cinética, ou seja, com velocidade de aquecimento de 5°C/min. Pode ser observado nesta figura que valores de cerca de 70% de redução puderam ser atingidos para a redução com carvão vegetal e coque de petróleo. Em contrapartida, um grau de redução de somente cerca de 40% puderam ser atingidas quando do uso de grafita, redutor que notoriamente tem baixa reatividade.

A elevada redução obtida com coque de petróleo, semelhante à com carvão vegetal, ainda não está clara. Pode-se especular que o efeito positivo seja decorrente do baixo teor de cinzas no coque de petróleo.

A Figura 1 mostra que, a exemplo de ensaios realizados a velocidades mais elevadas,^(5,10,15) o início da redução da cromita

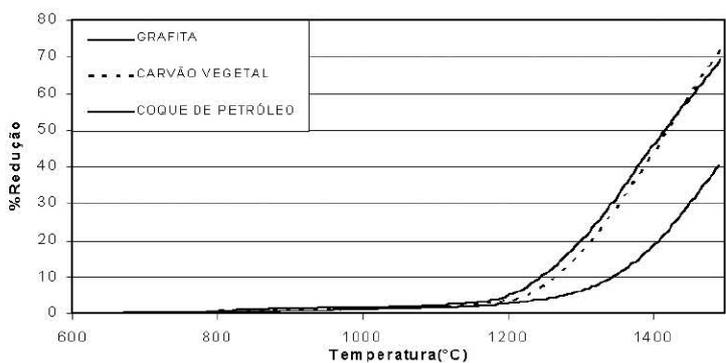


Figura 1. Exemplos da variação da % de redução com a temperatura de ensaio.

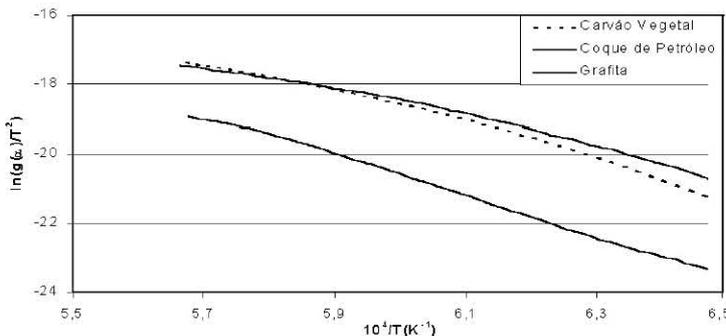


Figura 2. Solução de Coats-Redfern de alguns ensaios de redução de cromita brasileira utilizando grafita, carvão vegetal e coque de petróleo como redutores.

Tabela 3. Energias de ativação obtidas da equação da solução de Coats e Redfern e o modelo do núcleo não reagido com controle por transporte de massa na camada de produto.

Redutor	Ea (kJ/mol)
Coque de Petróleo	299
Carvão Vegetal	270
Grafita	327
	467
	452

ocorre acima de cerca de 1250°C quando o redutor é coque de petróleo ou carvão vegetal e acima de 1350°C quando o redutor é grafita. Toda a análise cinética foi então concentrada em temperaturas superiores a 1250°C.

A aplicação da solução de Coats e Redfern⁽²¹⁾ para a cinética não-isotérmica, considerando o controle do processo a difusão de íons na camada de produto (Equação de Ginstling-Brounshtein), conforme análises anteriores⁽⁵⁻⁷⁾ estão apresentados graficamente na Figura 2.

Ao contrário das conclusões de trabalhos anteriores^(5,7,10,20,23-24) apresentados na literatura não é possível identificar na Figura 2 a presença de mais de um mecanismo de controle.

Os resultados de energia de ativação aparentes obtidos pela solução de Coats-Redfern estão apresentados na Tabela 3.

Os valores das energias de ativação aparentes apresentados na Tabela 3 são muito semelhantes aos apresentados na literatura^(3,10,23-24) para cromitas de várias procedências (grega, sul-africana, etc) utilizando diversos redutores. Os valores de cerca de 460 kJ/mol obtidos quando da utilização de grafita é muito semelhante ao valor obtido em ensaios de redução isotérmicos com o mesmo sistema.⁽⁵⁻⁷⁾ Estes fatos demonstram novamente a aplicabilidade da abordagem cinética não-isotérmica.

Deve ser mencionado, entretanto, que a semelhança entre as energias de ativação aparentes dos ensaios com carvão

vegetal e coque de petróleo não podem ser explicados com os ensaios realizados, ou seja, ensaios adicionais específicos deverão ser feitos no futuro.

4 CONCLUSÕES

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

- a) a baixa reatividade da grafita não permitiu nos ensaios realizados graus de redução superiores de cerca de 40%, muito inferior aos obtidos nos ensaios com carvão vegetal e coque de petróleo, de cerca de 70%;
- b) as reatividades semelhantes entre o coque de petróleo e o carvão vegetal podem estar ligadas ao baixo teor de cinzas do coque;
- c) não foi detectada a presença de mais de um mecanismo de controle ao contrário de ensaios isotérmicos anteriores; e
- d) as energias de ativação encontradas foram semelhantes àquelas obtidas em ensaios isotérmicos comprovando novamente a aplicabilidade da abordagem não isotérmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FERBASA, na pessoa de Wilson Sebastião da Silva, pelo fornecimento da cromita utilizada no trabalho e à OUTOKUMPU, na pessoa de Helge Krogerus, pela análise química da cromita.

REFERÊNCIAS

- 1 DAWSON, N.F.; EDWARDS, R.I. Factors affecting the reduction of chromite. In: INTERNATIONAL FERROALLOYS CONFERENCE – INFACON, 4., 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings...** São Paulo: ABRAFE, 1986. p.105-113.
- 2 JOHNSTON, R.F.; SOMMERVILLE, I.D.; YANG, Y.D. The use of solid state carbothermic reduction as a preparation for smelting. In: IRONMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, 47., 1988, Toronto, Canadá. Warrendale: ISS, 1988. p.1527-1534.
- 3 VARSALIS, H.G.; LECATOU, A. Pelletizing, sintering, preréduction and smelting of Greek chromite ores and concentrates. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 20, n. 1, p.42-53, 1993.
- 4 O'SHAUGHNESSY, D.P.; SCIARONE, M. The operation and control of a submerged-arc furnace to produce high carbon ferrochrome from pre-reduced pellets. In INTERNATIONAL FERROALLOYS CONFERENCE – INFACON, 2., 1980. **Proceedings...** Lausanne: IPFEO, 1980. p.370-385.
- 5 BENEDEUCE NETO, F. **Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (Concentrado Jacurici)**. 2002. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
- 6 BENEDEUCE NETO, F.; TAKANO C. Carbothermic reduction of Brazilian chromite ore fines". In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 3., 2001, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: USP, 2001. p.15-23, 25-26.

- 7 BENEDEUCE NETO, F.; TAKANO C. Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 58., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: ABM, 2003. 1 CD-ROM.
- 8 NAFZIGER, R.H.; TRESS, J.E.; PAIGE, J.I. Carbothermic reduction of domestic chromites. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.10B, n.1, p.5-14, Mar. 1979.
- 9 ROSENQVIST, T. Principles of extractive metallurgy. New York: McGraw-Hill, 1974. p. 266-267.
- 10 DING, Y.L.; WARNER, N.A. Kinetics and mechanism of reduction of carbon-chromite composite pellets **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, n. 3, p. 224-230, 1997.
- 11 DING, Y.L.; WARNER, N.A.; MERCHANT, A.J. Reduction of chromite with CaO-SiO₂ fluxes. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 26, n.2, p.55-63, Apr. 1997.
- 12 KATAYAMA, H.G. Reduction and desulphurization of chromium ore pellet containing carbonaceous material in the flowing atmosphere of H₂-CO. **Transactions ISIJ**, v. 27, n.7, p.545-551, July 1987.
- 13 BARCZA, N.A.; JOCHENS, P.R.; HOWAT, D.D. The mechanism and kinetics of Transvaal chromite ores. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 29., 1971, Toronto, Canadá. **Proceedings...** S.I.: AIME, 1971. p.88-93.
- 14 VAN DEVENTER, J.S.J. The effect of additives on the reduction of chromite by graphite: na isothermal kinetic study. **Thermochimica Acta**, v. 127, p. 25-35, May 1988.
- 15 LEKATOU, A.; WALKER, R.D. Effect of SiO₂ addition on solid state reduction of chromite concentrate. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 24, n.2, p. 133-143, 1997.
- 16 SOYKAN, O.; ERIC, R.H.; KING, R.P. The reduction mechanism of natural chromite at 1416 °C. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 22B, n.1, p. 53-63, Feb. 1991.
- 17 ERIC, R.H.; SOYKAN, O.; USLU, E. The reduction of chromite spinels by solid carbon and carbon dissolved in liquid alloys. In: INTERNATIONAL FERROALLOYS CONFERENCE – INFACON, 5., 1989, New Orleans, LA. **Proceedings...** Arlington, The Ferroalloys Association of US, 1989. p.77-87.
- 18 SOYKAN, O.; ERIC, R.H.; KING, R.P. Kinetics of the reduction of Bushveld complex chromite ore at 1416 °C. **Metallurgical Transactions B**, v. 22B, n.?, p. 801-810, Dec. 1991.
- 19 WEBER, P.; ERIC, R.H. The reduction mechanism of chromite in the presence of a silica flux. **Metallurgical Transactions B**, v. 24B, n.6, p.987-995, Dec. 1993.
- 20 SILVA, A.N.; TOSETTI, J.P.V.; MARQUES, S.A.; BENEDEUCE, F.N. Aspectos cinéticos da redução carbotérmica de ilmenita. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 53., 1998, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 1998. p.1957-1974.
- 21 COATS, A.W.; REDFERN, J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, p.68-69, 1964.
- 22 MOURÃO, M.B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. 1988. 191 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.
- 23 DING, Y.L.; WARNER, N.A. Catalytic reduction of carbon-chromite composite pellets by lime. **Thermochimica Acta**, v. 292, n.1-2, p. 85-94, May 1997.
- 24 NIAYESH, M.J.; DIPPENAR, R.J. The solid state reduction of chromite. In: INTERNATIONAL FERROALLOYS CONFERENCE – INFACON, 6., 1992. Capetown. **Proceedings...** Capetown: SAIMM, 1992. p.57-63

Recebido em: 16/3/05

Aceito em: 23/12/05

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 59., 2004, São Paulo. São Paulo: ABM, 2004.