

# ESTUDO DO EFEITO DA GRANULOMETRIA DE CROMITA NA REDUÇÃO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS<sup>1</sup>

Tiago Ramos Ribeiro<sup>2</sup>  
Adolfo Pillihuaman Zambrano<sup>3</sup>  
Cyro Takano<sup>4</sup>  
Marcelo Breda Mourão<sup>4</sup>

## Resumo

O uso de finos de minério de cromo na forma de aglomerados auto-redutores tem se mostrado eficiente, uma vez que aumenta a velocidade de redução e diminui as demandas energéticas, reduzindo os custos finais do processo. Neste trabalho estudou-se o comportamento de redução de pelotas compostas de minério de cromo, cimento, CMC, coque de petróleo e Fe-Si. Utilizou-se minério de cromo em duas diferentes granulometrias: -400# ( $d < 38\mu\text{m}$ ) e -50+65# ( $210 < d < 300\mu\text{m}$ ). Foram realizados ensaios a 1.400°C e 1.500°C. O mecanismo de redução global é: 1) redução da cromita por reação gás/sólido, 2) em conjunto com essa redução, a escória inicial começa a se formar e o minério a se dissolver, 3) a reação gás/sólido dá lugar à reação escória/carbono e metal/escória. A velocidade de redução da cromita a 1.500°C é alta e maior em relação a 1.400°C. Nos ensaios a 1.400°C, o minério de granulometria mais fina apresentou uma velocidade maior de redução comparada com o minério de maior granulometria.

**Palavras-chave:** Cromita; Granulometria; Aglomerado auto-redutor; Ferro-cromo.

## INVESTIGATION ON THE EFFECT OF PARTICLE SIZE ORE IN REDUCTION OF SELF-REDUCING AGGLOMERATES

### Abstract

An efficient process has been developed by the use of chromium ore fines in self-reducing agglomerates. It increases reaction rates and decreases the use of energy, reducing its final cost. The reduction behavior of pellets composed of chromium ore, cement, CMC, petroleum coke and Fe-Si was studied. Two different particles size of chromite were used: -400# ( $d < 38\mu\text{m}$ ) and -50+65# ( $210 < d < 300\mu\text{m}$ ). The experiments were carried out at 1400°C and at 1500°C. The global reduction mechanism follows: 1) chromite reduction by gas/solid reaction; 2) as the reaction takes place, the initial slag begins to form itself, dissolving the ore in it; 3) The gas/solid reaction gives place to the slag/carbon and metal/slag reaction. At 1500°C, reduction rates are high and the reduction was faster than at 1400°C. In the experiments at 1400°C, the smaller particle size pellet reduction was faster than that of other particle size pellet.

**Key words:** Chromite; Particle size ore; Self-reducing agglomerate; Ferrochromium.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Aluno de graduação do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.*

<sup>3</sup> *Membro da ABM. Eng. Mestre em Eng. Metalúrgica. Doutorando do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.*

<sup>4</sup> *Membro da ABM. Livre-Docente. Prof. Associado do Depto. de Eng. Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP.*

# 1 INTRODUÇÃO

O minério de cromo é composto essencialmente de óxido de ferro livre, mais  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ , além de um silicato de magnésio, formando uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido.<sup>(1)</sup> A redução deste minério pelo processo convencional dá-se em fornos elétricos de redução, onde o minério é primeiro dissolvido, para depois ser reduzido pelo carbono flutuante no banho e pelo carbono contido na fase metálica. Considerando que a ganga do minério de cromo é composta de óxidos refratários ( $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), este processo tem alto consumo energético. Além disso, a reação escória/carbono é lenta e depende da área de superfície do banho em contato com o redutor.

O uso de aglomerados auto-redutores vem mostrando que é possível tornar esse processo mais rápido e de menor consumo energético.<sup>(2-4)</sup> Isto devido à atuação do mecanismo de reação gás/sólido, entre a cromita e o CO gerado da gaseificação do carbono (reação de Boudouard), dentro das pelotas auto-redutoras. Após a redução, a ganga do minério é dissolvida, liberando o metal para o coalescimento.

Pretende-se, neste trabalho, verificar a influência do tamanho de partícula de minério de cromo e da composição da escória no comportamento de redução de pelotas auto-redutoras.

## 1.1 Análise Termodinâmica da Redução da Cromita

Uma descrição mais detalhada da termodinâmica da redução de minério de cromo pode ser encontrada em outros trabalhos deste grupo de pesquisa.<sup>(2-4)</sup>

Os óxidos que serão reduzidos nas temperaturas atingidas neste trabalho são os óxidos de cromo e de ferro.

As temperaturas mínimas de redução desses óxidos serão variáveis dos produtos formados e suas atividades, e da atividade do  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$  no minério.

Hino et al.<sup>(1)</sup> avaliaram a atividade do  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ , em conjunto com  $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ , formando uma estrutura complexa de espinélio saturada com  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ . Os autores obtiveram um desvio negativo da idealidade, sendo a atividade do  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$   $\sim 0,183$  a  $1200^\circ\text{C}$  e  $\sim 0,173$  a  $1.500^\circ\text{C}$ .

As reações de redução do minério de cromo estão dispostas na tabela 1, juntamente com os valores mínimos de redução, para atividade de  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$  igual a 1 e igual a 0,155. A atividade dos produtos foi considerada unitária, juntamente com a relação  $p\text{CO}/p\text{CO}_2$ .

## 1.2 Influência da Composição da Escória no Comportamento de Redução de Pelotas Auto-Redutoras de Cromita

Segundo Jansson et al.<sup>(5)</sup> 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 a velocidade de redução com a temperatura *liquidus* da escória. Este fato foi verificado por Takano et al.,<sup>(3)</sup> que observaram em pelotas auto-redutoras de cromita, que quanto mais tardia a formação de escória líquida, maior é a velocidade de redução da cromita. Isto se deve ao fato de que, antes de haver a formação de escória líquida, a

redução se dá por reações gás/sólido e sólido/sólido. Após formação de escória líquida, o mecanismo atuante passa a ser o da dissolução do  $\text{CrO}_x$  na escória, seguida por redução do mesmo pelas partículas de carbono que flutuam ou estão presas na escória. Ou ainda pela redução do óxido através do carbono dissolvido no metal (reação metal/escória). Estes últimos mecanismos têm uma velocidade global de reação menor que os primeiros.

**Tabela 1.** Temperatura mínima de ocorrência para reações de redução de cromita.

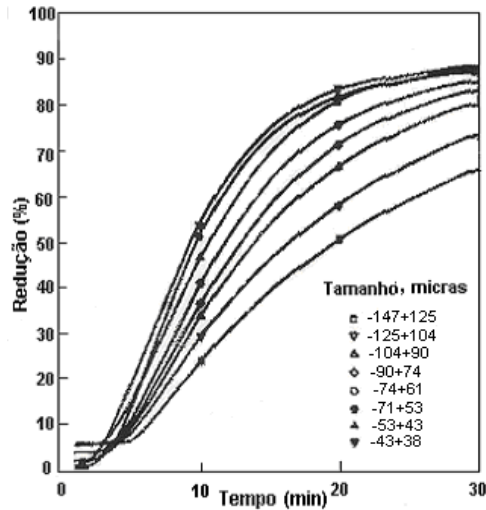
Reações		T(°C) a(FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )=1	T(°C) a(FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )=0,155
1	<FeO> + (CO) = <Fe> + (CO <sub>2</sub> )	691	691
2	<FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + (CO) = <Fe> + <Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + (CO <sub>2</sub> )	1124	1276
3	<FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + 4(CO) = <Fe> + 2<Cr> + 4(CO <sub>2</sub> )	1303	1341
4	7<FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + 40(CO) = 7<Fe> + 2<Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> > + 34(CO <sub>2</sub> )	1239	1306
5	3<FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + 20(CO) = 3<Fe> + 2<Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> > + 16(CO <sub>2</sub> )	1237	1253
6	3<FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + 5(CO) = <Fe <sub>3</sub> C> + 3<Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + 4(CO <sub>2</sub> )	1157	1308
7	<Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + 3(CO) = 2<Cr> + 3(CO <sub>2</sub> )	1360	1360

<\_>:sólido, ( ): gasoso

### 1.3 Influência da Granulometria de Cromita no Comportamento de Redução

O tamanho de partícula de cromita tem um efeito marcante na velocidade de redução do minério no estado sólido. Este fato está bem documentado na bibliografia,<sup>(6,7)</sup> e ilustrado na Figura 1.

Segundo Beneduce<sup>(4)</sup> a redução da cromita inicia-se com redução do ferro na parte externa da partícula do minério, em conjunto com essa redução ocorre a difusão dos átomos de Fe para o centro da partícula e dos átomos de Cr para a parte externa da mesma. Considerando este aspecto, a diminuição do tamanho de partícula de minério de cromo favorece a redução porque além de aumentar a área de superfície da cromita, diminui as distâncias de difusão.



**Figura 1.** Efeito do tamanho de partícula de cromita na velocidade de redução de pelota auto-redutora de cromita sul-africana – LG-6 a 1689K.<sup>(7)</sup>

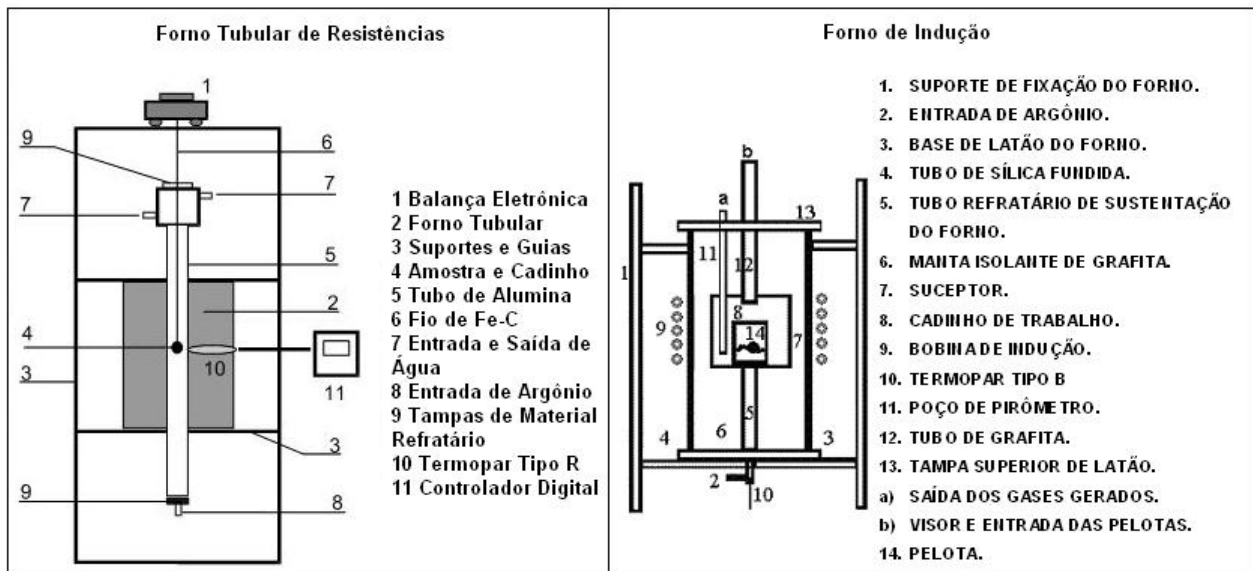
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As pelotas foram confeccionadas com minério de cromo brasileiro em duas faixas granulométricas: grossa, -50+65# ( $210 < d < 300 \mu\text{m}$ ); e fina, -400# ( $d < 37 \mu\text{m}$ ); cimento Portland ARI; Fe-75%Si; coque de petróleo; CMC; sílica e cal hidratada.

Após secagem, os materiais eram pesados, misturados num misturador Túrbula, e pelletizados manualmente.

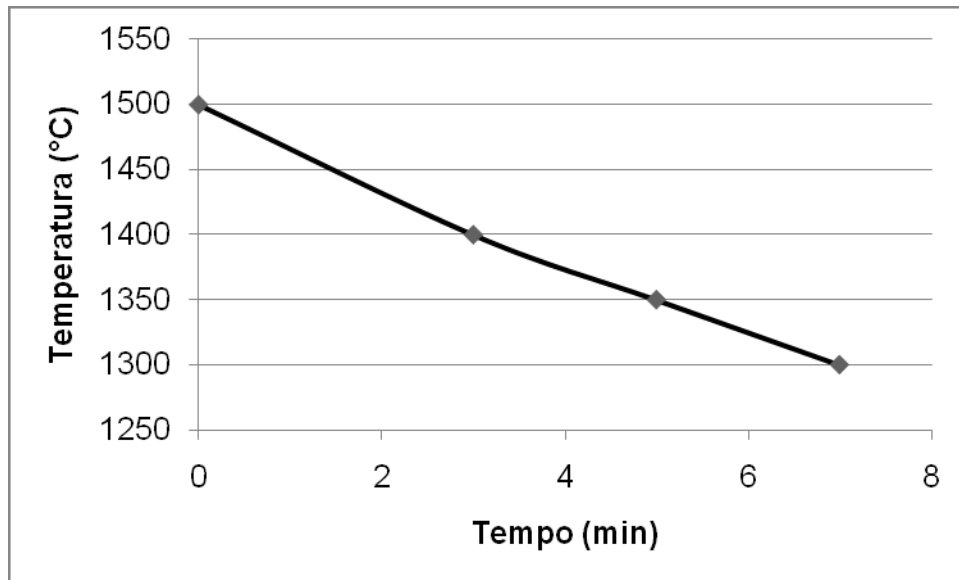
A quantidade de coque utilizada foi calculada para que houvesse redução total dos óxidos de cromo e de ferro a cromo e ferro metálicos, mais 20% de excesso em cima desse valor.

Após processo de cura e secagem, as pelotas eram submetidas aos ensaios de redução, que foram realizados nos dois sistemas abaixo. A Figura 2 ilustra o forno tubular de resistências, utilizado nos ensaios a  $1.400^\circ\text{C}$ , e o forno de indução, utilizado nos ensaios a  $1.500^\circ\text{C}$ . Em ambos, a atmosfera era controlada com vazão de entrada de gás argônio igual a 2L/min.



**Figura 2.** Esquema dos fornos tubular e de indução, utilizados nos ensaios de redução.

Os tempos de ensaio variaram de 0 a 60 minutos a 1.500°C. A 1.400°C, o tempo de ensaio foi de 300 min (5 horas). As pelotas eram introduzidas diretamente na região do forno que estavam a temperatura indicada. Para os ensaios a 1.500°C, a pelota resfriava dentro do forno seguindo o seguinte perfil térmico:

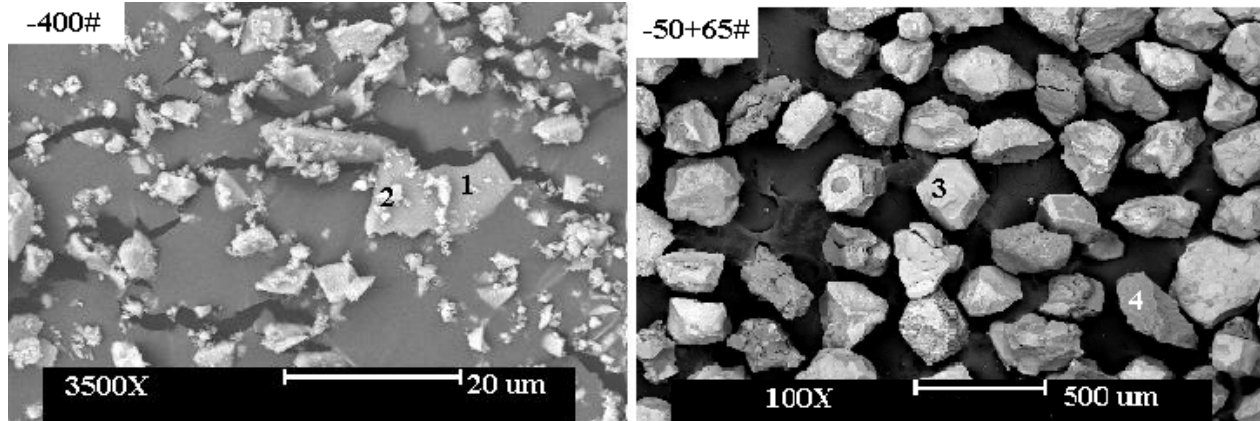


**Figura 3.** Perfil de resfriamento utilizado nos ensaios a 1.500°C.

Para os ensaios a 1.400°C a pelota era levada da temperatura de ensaio até a temperatura ambiente instantaneamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4 mostra uma micrografia eletrônica da cromita e, a Tabela 2, a análise química por EDS das fases presentes.



**Figura 4:** Micrografia da cromita (concentrado Jacurici). (1), (2) e (3) são cromitas e (4) ganga contendo SiO<sub>2</sub>, MgO e CaO

**Tabela 2:** Análise química (EDS) das fases presentes na cromita (concentrado Jacurici). Porcentagens em massa.

Fase	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe
1	13,6	11,4	12,6	0,8	0,3	0,6	43,0	17,6
2	23,9	14,6	14,5	2,5	0,2	0,08	31,2	13,1
3	21,1	11,3	12,0	0,8	0,2	0,09	36,7	17,9
4	21,6	22,1	0,7	34,8	10,3	-	1,8	8,8

A Tabela 3 mostra a classificação granulométrica dos materiais e a tabela 4 a análise química dos mesmos.

**Tabela 3.** Classificação granulométrica dos materiais utilizados. (segundo a norma ASTM B214-76). Porcentagens de massa passante.

Malha (#)	Abertura (µm)	Coque Petróleo	Cimento	Fe-Si
100	147	100		100
150	104		100	80,8
200	74			26,0
270	53			4,0
400	38			1,4

**Tabela 4.** Composição química dos materiais utilizados. Porcentagens em massa.

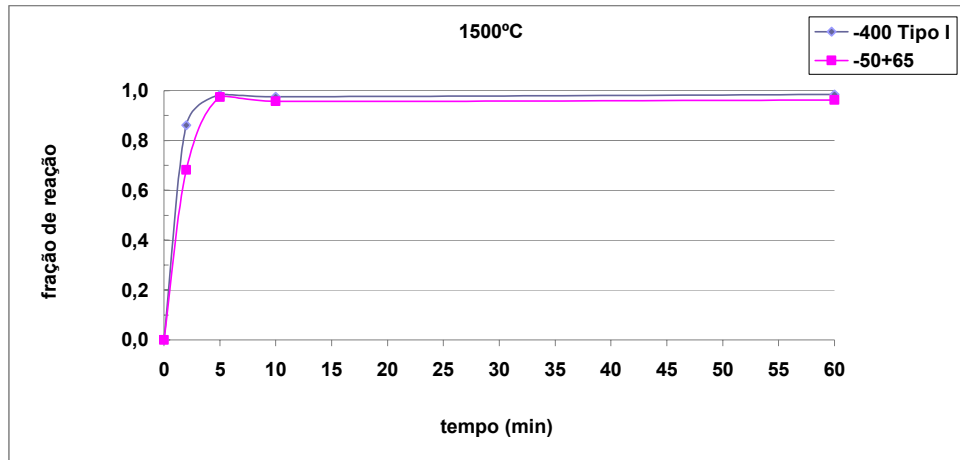
Componente	Cromita	Coque Petróleo	Cimento Portland	Fe-Si
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,2			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na		2,8	
FeO	16,9			
SiO <sub>2</sub>	5,7		19,1	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3		4,9	
MgO	15,6		0,3	
CaO	0,4		64,3	
CaO livre			1,0	
CO <sub>2</sub>	Na			
M Voláteis	Na	10,8		
Fe total	13,1			25
P	0,007			
C fixo		88,8		
Cinzas		0,4		
S		0,8		
Si				75
Ca				0,1
SO <sub>2</sub>			2,6	
K <sub>2</sub> O			0,7	
Na <sub>2</sub> O			0,04	
Outros			4,0	

A Tabela 5 mostra a composição final das pelotas confeccionadas.

**Tabela 5.** Composição das pelotas confeccionadas. Porcentagens em massa.

Componente / pelota	granulometria	
	-50+65#	-400#
Cromita	75,59	76,00
Coque de Petróleo (20% excesso)	16,89	17,00
Fe-Si (75% Si)	2,00	2,00
Cimento ARI	5,03	5,00
CMC	0,50	0,00
Cal Hidratada		
Sílica		
Total	100,00	100,00

A Figura 5 mostra a fração de reação em função do tempo para as pelotas -50+65# e a pelota -400# a 1.500°C. O valor de fração de reação foi calculado com base na porcentagem de Cr na escória medida por EDS. A velocidade de reação para essas duas pelotas é bastante alta devido à reação exotérmica do Fe-Si e a de granulometria menor apresentou velocidade maior de reação.

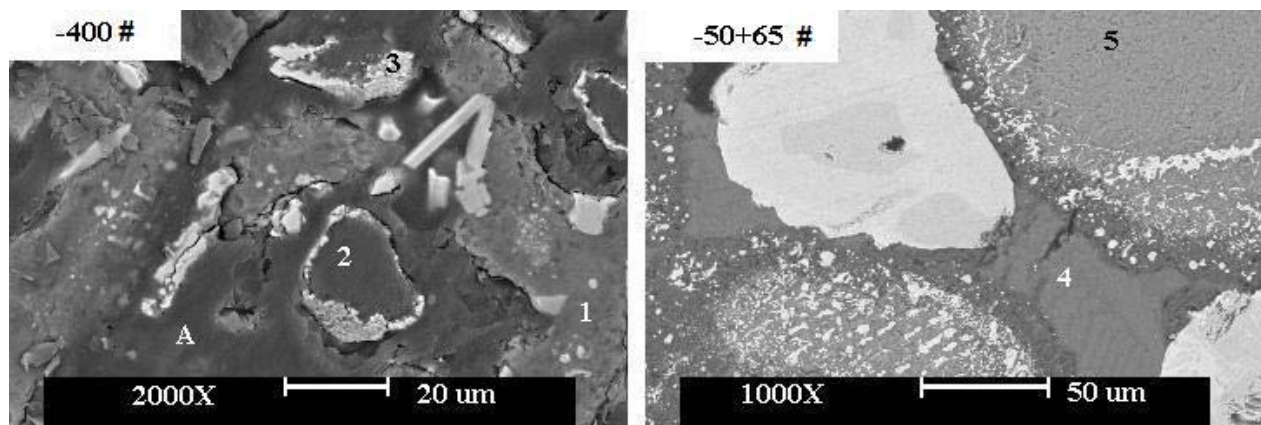


**Figura 5.** Evolução da redução no tempo de pelotas -50+65# e -400# a 1.500°C.

Ambos os tipos de pelotas seguem o mesmo mecanismo de redução. Caso haja FeO livre, a redução se inicia a ~700°C. A temperatura inicial de redução do FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de ~ 1.200°C. Até essa temperatura, não há formação de fase líquida e a cromita é reduzida, parte pela reação direta entre as partículas de carbono e as partículas de minério mas, principalmente, pela reação gás/sólido entre o CO gerado na reação de Boudouard e a partícula de minério. A formação de fase líquida deve se dar por volta de 1.400°C.<sup>(3)</sup> Abaixo dessa temperatura, a velocidade da redução do minério de cromo é lenta.<sup>(4)</sup> A fase líquida, denominada escória inicial, é composta por cimento, parte da ganga da cromita e as cinzas do coque. A partir da formação da escória inicial, o minério começa a dissolver-se nessa escória. Assim sendo, a redução pela reação gás/sólido dá lugar à redução pelas reações escória/carbono e metal/escória que possuem uma velocidade de redução bem inferior à primeira, quando comparadas sob a mesma temperatura.

Resumidamente, o mecanismo se divide em três etapas: 1) redução da cromita por reação gás/sólido; 2) em conjunto com essa redução, a escória inicial começa a se formar e o minério a se dissolver; 3) a reação gás/sólido dá lugar à reação escória/carbono e metal/escória.

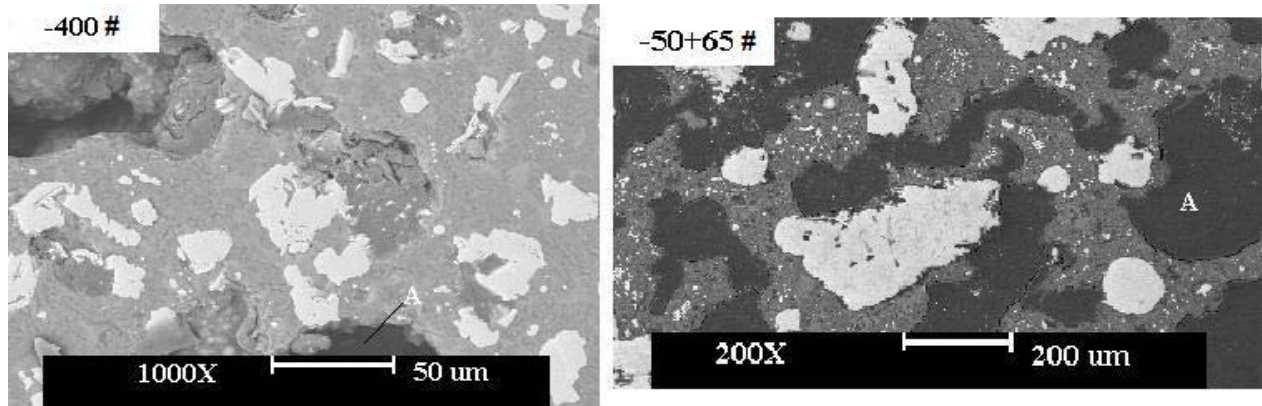
As Figuras 6 a 9 mostram as micrografias eletrônicas relativas aos ensaios realizados com as pelotas -50+65# e -400#.



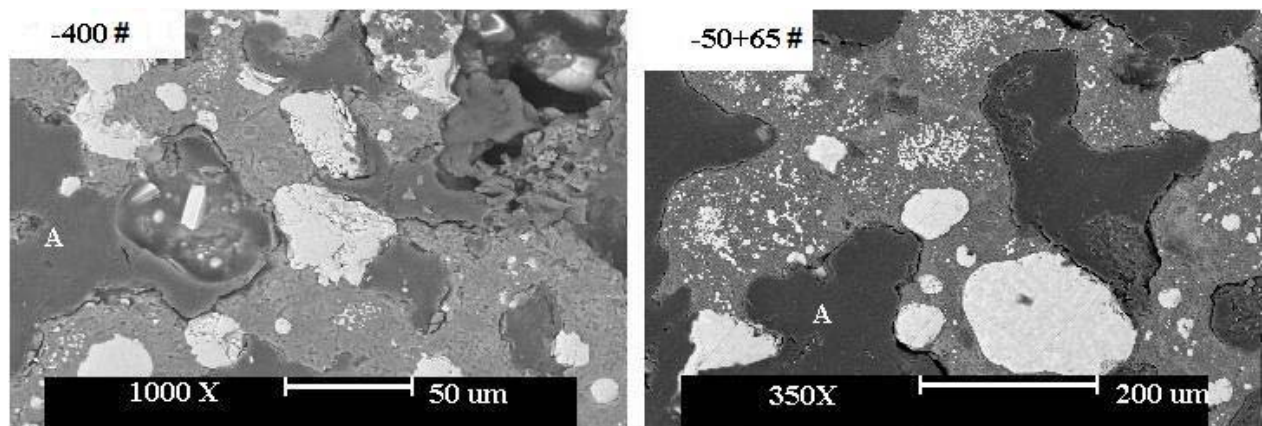
**Figura 6.** Micrografias eletrônicas das pelotas de 2 minutos de reação a 1.500°C.



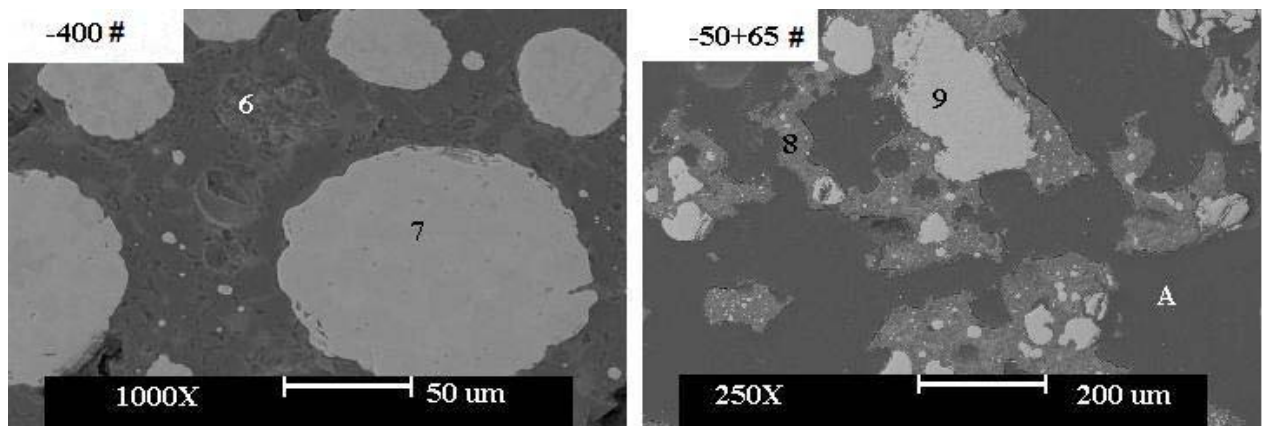
Observa-se na figura acima que há presença de metais coalescidos (fase branca / -50+65#) decorrentes da redução da cromita seguida de dissolução da mesma. Como a escória (fase 4) ainda é pobre nos óxidos refratários, componentes da ganga do minério, sua fluidez é maior, facilitando o coalescimento do metal. A ausência de pontos metálicos presos na escória evidencia isso.



**Figura 7.** Micrografias eletrônicas das pelotas de 5 minutos de reação a 1.500°C.



**Figura 8.** Micrografias eletrônicas das pelotas de 10 minutos de reação a 1.500°C.



**Figura 9.** Micrografias eletrônicas das pelotas de 60 minutos de reação a 1.500°C.

A Figura 6 mostra as pelotas com 2 minutos de reação. Para a pelota -400#, o minério está dissolvido e a escória formada (fase 1). Há presença de partículas de carbono (fase 2) envoltas por fase metálica (fase 3), o que evidencia a presença da reação escória/carbono. As partículas de carbono se encontram presas na escória, o que dificulta a possibilidade de produção de CO e a redução tanto do minério quanto da escória pela reação com o gás. Para a pelota -50+65# é possível observar a presença de uma escória (fase 4) entre as partículas de cromita parcialmente reduzidas (fase 5). A dissolução das partículas de cromita já está ocorrendo e o coalescimento da fase metálica deve ser resultante desta dissolução parcial. Para ambos os casos, partículas metálicas presas na escória são observáveis. Elas podem ser fruto da reação gás/sólido ocorrida antes da formação da escória inicial, ou mesmo de metal originário da superfície de uma partícula de carbono. Dessa análise, é possível perceber que, para a pelota -400#, a formação da escória inicial e a dissolução das partículas de minério nesta escória dão-se de forma mais rápida, quando comparada com a pelota -50+65# porém torna a escória mais viscosa dificultando o seu coalescimento. Ou seja, a reação gás/sólido ocorre por um período de tempo maior nas pelotas -50+65, porém devido ao maior tamanho das partículas a velocidade de reação é mais lenta (aos 2 minutos a fração de redução de partículas maiores foi de ~65% contra ~85% para as pelotas de partículas menores).

Nas Figuras de 7 a 9 observa-se o prosseguimento da redução, que ocorreu pela reação sólido/líquido, e o coalescimento das partículas metálicas. Há presença de pontos metálicos não coalescidos, mesmo nos ensaios de 60 minutos. Estes pontos metálicos mostram-se mais presentes na pelota -50+65# do que na -400#, evidenciando um a maior coalescimento nesta última.

A Tabela 6 mostra a composição das fases presentes nas pelotas após 60 minutos de redução.

**Tabela 6.** Composição das fases presentes nas pelotas reduzidas a 1500°C.

fase	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
6		19,37	18,81	35,97	15,43	8,89	0,88	0,65
7	7,99				4,97		52,24	34,8
8		21,64	13,82	33,34	10,10	17,70	2,24	1,17
9	6,26				9,06		54,91	29,77
A	Resina de embutimento							

Os ensaios realizados a 1.400°C, durante 300 minutos, mostraram que a velocidade de redução de cromita nesta temperatura é bem inferior a 1.500°C. Para a pelotas -50+65# não se alcançou a redução total do minério. Houve formação de uma escória líquida, mesmo a esta temperatura.

A Figura 10 mostra a microestrutura final das pelotas e a Tabela 7 mostra a composição das fases presentes.

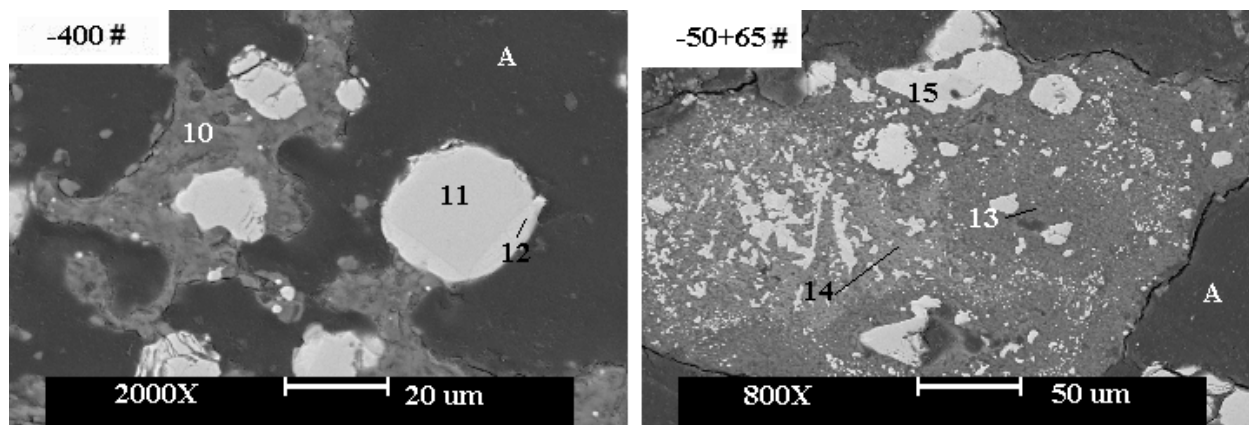


Figura 10. Micrografias eletrônicas das pelotas de 300 minutos de reação a 1400°C.

Tabela 7. Composição das fases presentes nas pelotas reduzidas a 1.400°C.

Fase	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
10		18,58	17,85	27,35	16,45	16,71	1,67	1,49
11	5,79				7,09		66,34	20,78
12	7,3				9,73		16,74	66,23
13		13,39	20,57	2,65	24,11	26,2	7,95	5,12
14		12,61	16,38	14,9	0,3	0,47	52,86	2,48
15	4,91				8,49		39,47	47,13
A	Resina de embutimento							

Para a pelota -400# a fração de reação foi de 97,1%, enquanto que para a pelota -50+65# foi de 73,8%. Isto deve-se ao fato das partículas mais finas terem maior superfície de reação e menores distâncias de difusão. Observando esses valores de fração de reação pode-se comparar os resultados obtidos para a pelota -400# a 1400°C por 300 minutos (Figura 10) e a 1.500°C por 60 minutos (Figura 9). Observa-se que o coalescimento é muito maior para o ensaio a 1.500°C.

Para as pelotas -50+65# pode-se comparar os resultados obtidos dos ensaios a 1400°C por 300 minutos (Figura 10) e a 1.500°C por 2 minutos (Figura 6). O coalescimento do metal a 1400°C ocorreu de forma menos pronunciada que a 1.500°C. Isto porque a 1.500°C a escória estava mais fluida que a 1.400°C, facilitando a dissolução do minério e conseqüentemente o coalescimento do metal.

#### 4 CONCLUSÕES

Os ensaios realizados levaram às seguintes conclusões:

- a) Numa pelota composta de minério de cromo (em 2 faixas granulométricas), redutor e cimento, o mecanismo de redução da pelota será: 1) redução pela reação gás/sólido; 2) em conjunto com essa redução, formar-se-á uma escória inicial, contendo o cimento, as cinzas do coque, e a fração mais fina do minério (<38µm), uma vez que se dissolve rapidamente. Nesta escória inicial, as frações mais grossas do minério (>38µm) começam a se dissolver e a reação prossegue pelas reações escória/carbono e metal/escória;
- b) Há melhor coalescimento da fase metálica para as pelotas -400#;

- c) A 1400°C as pelotas -400# possuem maior velocidade de redução que as -50+65#;
- d) Mesmo a 1.400°C, houve formação de uma escória líquida.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao apoio recebido da FAPESP e do CNPq.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 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, pg. 851- 858.
- 2 Zambrano A. P.; Takano C.; Nogueira A. E. A.; Mourão, M.B. Efeito sinérgico do Fe-Si e coque de petróleo na redução de aglomerados auto-redutores de cromita. XXXVI Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, da ABM. 12 à 15 de Setembro de 2006. Ouro Preto-MG.
- 3 Takano, C.; Zambrano, A. P.; Nogueira, A. E. A.; Mourão, M.B. Chromites Reduction Reaction Mechanism in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1173K. ISIJ International, Vol 47 (2007), N°11, pg.1585-1589.
- 4 Beneduce Neto, Flávio. Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (concentrado Jacurici). Doutorado 5/6/2002, EPUSP. Orientador: Cyro Takano.
- 5 Jansson, A.; Brabie, V.; Fabo, E.; Jansson, S. Slag formation and its role in the ferrochromium production. Scandinavian Journal of metallurgy. Vol. 31 (2002), pg. 314 a 320.
- 6 Chakraborty, D.; Ranganathan, S.; Sinha, S.N. Influence of temperature and particle size on reduction of chromite ore. INFACON XI.2007.
- 7 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.