

UTILIZAÇÃO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS NA PRODUÇÃO DE FERROLIGAS (FERROCROMO ALTO CARBONO)¹

Adolfo Pillihuaman Zambrano²

Alberto Eloy Anduze Nogueira²

Cyro Takano³

Marcelo Breda Mourão³

Resumo

Aglomerados auto-redutores têm-se mostrado eficientes na redução de cromitas para produção de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), seja melhorando a velocidade de redução, seja aumentando o rendimento de recuperação de cromo e seja economizando energia elétrica. Pelotas auto-redutoras da cromita brasileira contendo coque de petróleo e ~2% de Fe-75%Si, aglomeradas com cimento Portland com e sem adição de fluxantes (SiO₂ e CaO), foram ensaiadas a 1773K até que não houvesse evolução dos gases de redução. O produto resultante foi analisado por microscopia eletrônica e a composição das fases presentes por EDS. Neste trabalho é mostrado que a adição de fluxantes na composição das pelotas auto-redutoras de cromita antes de serem reduzidas origina formação de uma fase escória, dificultando a velocidade de redução. Os resultados mostraram que aglomerados auto-redutores sem adição de fluxantes a velocidade de redução foi 2 vezes mais rápida comparados com os contendo fluxantes, a 1773K.. Isto confirma a importância do mecanismo de reação gás-sólido na redução carbotérmica da cromita. Tendo em vista os resultados, foi solicitado o devido pedido de prioridade.

Palavras-chave: Cromita; Aglomerado auto-redutor; Ferro-cromo; Auto-redução.

UTILIZATION OF THE SELF-REDUCING AGGLOMERATES FOR THE FERROALLOYS PRODUCTION (FERRO-CHROMIUM HIGH CARBON)⁽¹⁾

Abstract

Fe-Cr-C production is a very high electrical energy consuming process. When self-reducing agglomerates are used it is expected to decrease up to 10% this electrical energy. Self-reducing pellets of the Brazilian chromites containing petroleum coke and ~2% Fe-75%Si were agglomerated using Portland cement as the binder with and without fluxing additions (CaO + SiO₂). The pellets were dried and submitted at temperature of 1773K up to complete the reactions. The resulting products were analyzed by Scanning Electron Microscopy and by microanalysis (XEDS). The results showed that when only small quantity of slag is formed the reduction rate is much faster, confirming that when slag is formed the chromites particles would be covered by the slag and the reaction mechanism will change from fast gas/solid reaction to slower one slag/metal reaction rate. In the experiments when a continuous and dense slag was formed, due to fluxing agents addition, the reduction rate was as much twice slower than that of agglomerates which only a small quantity of the slag was formed. These results confirm the importance the gas/solid reaction of the carbothermic reduction of the chromites. The request for priority was applied.

Key words: Chromites; Self-reducing agglomerate; Ferro-chromium.

¹ Contribuição técnica ao XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.

² Eng. Mestre em Eng. Metalúrgica. Doutorando do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

³ Membro da ABM. Livre-Docente. Prof. Associado do Depto. de Eng. Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de finos/concentrados de cromita para produzir a liga ferro-cromo alto carbono necessita de aglomeração para ser utilizado como material de carga do forno elétrico de redução. Seu aproveitamento tem induzido à utilização do processo de auto-redução para produção de pré-reduzido e posterior mistura na carga do forno de fusão-redução. As vantagens relatadas da adição de pré-reduzido são: i) menor consumo de energia elétrica; ii) aproveitamento de finos tanto de cromita como de redutor; iii) melhor controle operacional do forno elétrico de fusão-redução¹. As vantagens técnicas da auto-redução são: intimidade dos reagentes e inexistência do nitrogênio no gás redutor, conseqüentemente com melhora substancial na velocidade de redução. A pré-redução normalmente é feita a temperaturas até 1623K.⁽¹⁾

Este trabalho é uma contribuição ao conhecimento do processo de produção de ferro-cromo alto carbono utilizando aglomerados auto-redutores de cromita, mostrando o efeito da adição de fluxantes (SiO_2 e CaO) no mecanismo de reação, quando são submetidos a temperaturas de 1773K.

1.1 Considerações Termodinâmicas da Redução Carbotermica da Cromita no Estado Sólido

A redução de cromita pode ocorrer principalmente: I) com a mesma no estado sólido e os redutores no estado sólido ou gasoso; II) pela reação metal/escória, onde a cromita se dissolve na escória, é reduzido pelo carbono dissolvido na fase metálica; e III) pela reação da escória com as partículas flutuantes de carbono sólido.

No forno elétrico de redução, os mecanismos II e III são predominantes. Em processos de auto-redução o mecanismo I é o mais importante, mas quando o aglomerado apresenta formação de fase líquida, os mecanismos II e III podem estar presentes.

Neste trabalho o enfoque principal será na redução no estado sólido. Rankin⁽²⁾ discute os quatro possíveis mecanismos pelo qual um óxido metálico no estado sólido pode ser reduzido pelo carbono. Os dois mecanismos importantes para a redução de cromita são os de redução indireta pelo CO (envolvendo a reação de Boudouard) e de redução direta (C reagindo diretamente ou pelo C dissolvido na fase metálica com os óxidos).^(3,4) A reação direta tem-se mostrado importante nos processos de auto-redução.⁽⁵⁾

O minério de cromita é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe_3O_4) livre, mais $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ e $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido.^(6,7)

A atividade do espinélio de cromita não pode ser considerada unitária e Hino^(6,7) avaliou a atividade do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ em uma estrutura complexa no estado sólido do tipo $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO.Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO.Al}_2\text{O}_3$ coexistente com $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ e observou um desvio negativo da idealidade, na temperatura de 1573K. A atividade de $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ pode ser descrita em função da composição e da estequiometria da célula unitária de cromita para dadas temperaturas. Utilizando esta metodologia, as estimativas (calculadas) para a cromita utilizada neste trabalho mostram que a atividade do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ varia muito pouco com a temperatura, sendo que a 1473K é de $\sim 0,138$ e a 1773K é de $\sim 0,173$.

Tomando-se a atividade do $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ igual a 0,155, uma média na faixa de temperatura de interesse e ainda considerando que as atividades dos produtos Fe e

Cr_2O_3 são unitárias verifica-se um aumento na temperatura mínima de redução do óxido de ferro (FeO) presente na estrutura da cromita para 1418K em relação a 1273K quando se considera atividade unitária da cromita. O mesmo ocorre quando o produto é um carboneto de ferro do tipo Fe_3C , a temperatura mínima sobe de 1285K para 1423K.

Com relação à redução de óxido de cromo presente na estrutura da cromita tem-se que só se inicia a uma temperatura de 1423K, formando um carboneto de cromo do tipo Cr_7C_3 , e a uma temperatura de 1496K quando se forma Cr metálico com atividade unitária, superior às temperaturas de 1398K e 1453K, respectivamente, quando se considera a atividade do $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ unitária. A Tabela 1 resume algumas das condições calculadas.

Tabela 1. Temperaturas mínimas para ocorrer as reações de redução a partir do espinélio de cromita para obter produtos p_i com atividades unitária e 0,155.

| Produto p_i | T(°C) mínima a $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1$ | T(°C) mínima a $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,155$ |
|---|--|--|
| Fe; Cr_3C_2 | 967 | 1000 |
| Fe; Cr_2O_3 | 1002 | 1145 |
| Fe_3C ; Cr_2O_3 | 1012 | 1150 |
| Fe; Cr_7C_3 | 1125 | 1150 |
| Fe; Cr | 1180 | 1223 |

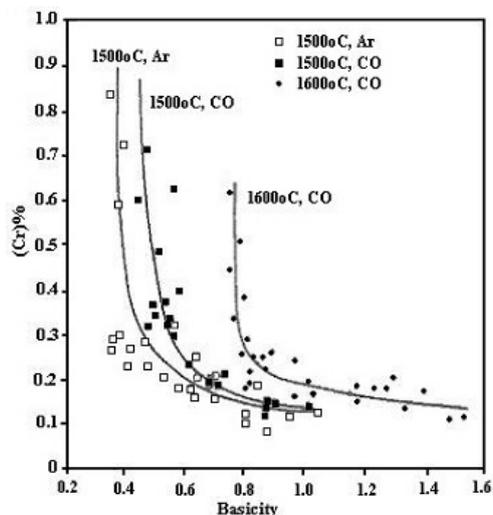


Figura 1. Efeito da basicidade no teor de cromo das escórias. ⁽⁸⁾

No equilíbrio entre metal e escória, na etapa final, tem-se as reações de redução de CrO e SiO_2 contidos na escória pelo C e Si contidos na fase metálica. A atividade de CrO é aumentada pelo aumento de basicidade, a uma determinada temperatura. A Figura 1, mostra para determinadas condições que com basicidade acima de 0,6 pode-se chegar a teor de Cr na escória de aproximadamente 0,2%. Convém frisar que a reação metal/escória é lenta o que acontece na produção convencional de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), em relação às reações indireta e direta envolvendo cromita sólida e carbono também sólido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram finos de cromita brasileira; finos de coque de petróleo; finos de ferro-silício, cimento Portland ARI e agentes fluxantes (cal hidratada e sílica). Os materiais foram misturados e pelotizados. As Tabelas 2 e 3 mostram as caracterizações químicas e granulométricas dos materiais. As pelotas com duas composições (P1, P2) diferentes, uma sem adição de sílica e cal hidratada e a outra com adições de 2,86 e 3,81% em massa destes materiais respectivamente, foram produzidas (Tabela 4). Após a secagem as pelotas foram submetidas aos ensaios de redução, num sistema especial com aquecimento indutivo e circulação de argônio de 2L/min. (Figura 2). As pelotas frias foram colocadas diretamente no cadinho já aquecido e estabilizado a 1773K e mantidas por tempo suficiente para que não houvesse mais a evolução dos gases. Desligava-se o forno e deixava-se esfriar até temperatura ambiente. A fração de reação foi determinada pela pesagem antes e após o ensaio. Nos ensaios foram utilizados cadinhos de grafita com diâmetro interno = 40 mm e altura interna = 50 mm.

Tabela 2. Composição química dos materiais (% massa)

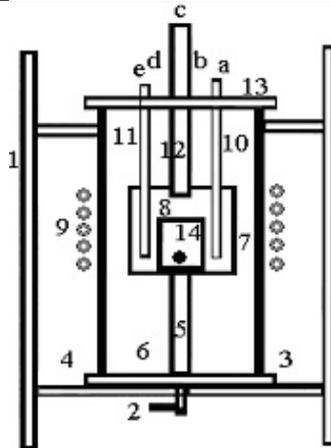
| Composto | Cromita | Coque Petróleo. | Cimento Portland ARI | Fe-Si | Sílica (100% pureza) | Cal hidratada |
|--------------------------------|---------|-----------------|----------------------|-------|----------------------|---------------|
| Cr ₂ O ₃ | 41,2 | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | - | | 2,78 | | | |
| 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 | - | | | | | |
| M Voláteis | - | 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 | | | |

Tabela 3. Análise granulométrica dos materiais (% passante)

| Malha | Abertura (µm) | cromita | Coque petróleo | Cimento ARI | Fe-75%Si | Sílica | Cal Hidratada |
|-------|---------------|---------|----------------|-------------|----------|--------|---------------|
| 100 | 147 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| 150 | 104 | 99,25 | | 100 | 80,77 | | |
| 200 | 74 | 79,04 | | | 25,96 | | |
| 270 | 53 | 26,61 | | | 3,96 | | |
| 400 | 38 | 2,82 | | | 1,37 | | |
| -400 | | 0,00 | | | 0,00 | | |

Tabela 4. Composição das pelotas (% massa):

| Pelota | P1 | P2 |
|----------------------|-------|-------|
| Cromita | 76,00 | 74,67 |
| Coque de petróleo | 17,00 | 11,16 |
| Fe-Si (75%Si) | 2,00 | 1,91 |
| Cimento Portland ARI | 5,00 | 5,6 |
| Sílica (100% pureza) | | 2,86 |
| Cal hidratada | | 3,81 |



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

Figura 2. Representação esquemática do sistema para ensaio de redução.

A Figura 3 e a Tabela 5 mostram a fotomicrografia do MEV e a análise por EDS mostrando os compostos do minério. As partículas A e B são cromitas, sendo a A mais rica em ferro. A partícula C é uma ganga constituída principalmente por silicato de magnésio.

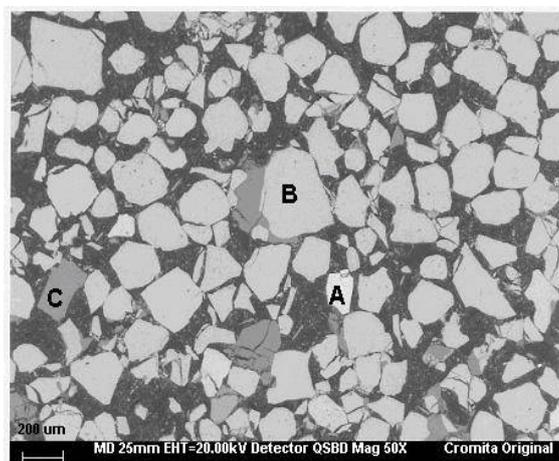


Figura 3. Microfotografia do minério de cromita (concentrado Jacurici), onde mostra três diferentes compostos.⁽¹⁾

Tabela 5 Análise por EDS mostrando os compostos da figura 3 ¹.

| % 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 |

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Evolução da Redução

A evolução de redução ao longo do tempo, a 1773K, para pelotas P1 e P2 está mostrada, na Figura 4.

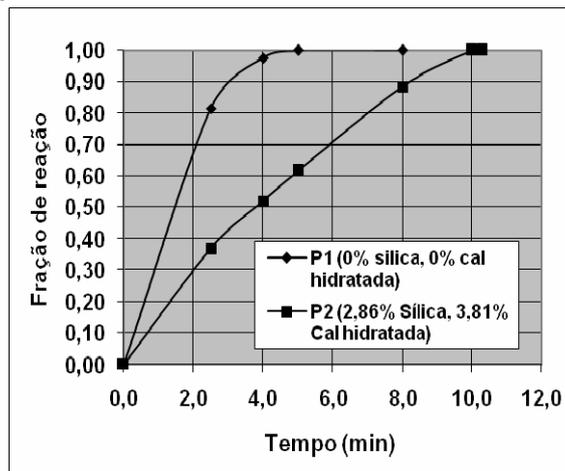


Figura 4. Evolução de redução com o tempo, a 1773K, para pelotas P1 e P2.

A Figura 4 mostra um incremento na velocidade de redução total na pelota sem adição de fluxantes (CaO e SiO₂). A adição de SiO₂ (2,86%) e CaO (3,81%) diminui a velocidade de redução em 2 vezes, se se comparar com aquela sem adição de CaO e SiO₂.

Verifica-se uma diferença significativa entre as pelotas contendo componentes formadores de escória (fluxantes). Mostra uma velocidade de redução na pelota P1 bem superior em comparação com a pelota P2. Esta diferença de comportamento é creditada a: i) na pelota P1 (sem adição de fluxantes) a reação indireta (gás/sólido) foi favorecida, pois, o início da formação de fase líquida (escória) deve ter ocorrido após a redução de cromita já estar praticamente completa; e ii) na pelota P2 (com adição de fluxantes) devido a formação mais rápida de escória, em relação à pelota P1, a reação de redução gás/sólido (mais rápida) foi prejudicada. Neste caso, conforme resultado mostrado na figura 4 indica que houve uma formação gradual de escória, tal que a fase escória que foi se formando encobriu as partículas de cromita dificultando a redução por CO.



Figura 5. (a) Pelota sem reduzir; (b) Pelota reduzida.

A Figura 5 mostra que as pelotas, após de serem reduzidas, conservaram a sua forma original, apesar de formar fase escória no seu interior.

3.2 Análises das Micrografias

As micrografias das pelotas após redução completa, a 1773K estão apresentadas nas Figuras 6 a 9. As Figuras 6 e 7 mostram a pelota P1 sem adição de fluxantes (CaO e SiO₂), com pequeno e grande aumento, respectivamente. A fase cinza continua de escória contem partículas de fase branca metálica (Figura 6) Com aumentos maiores, na Figura 7, observa-se melhor este fato, e também pequenos nódulos metálicos (pontos brancos) contidos nas partículas originais de cromita que não se dissolveram na escória.

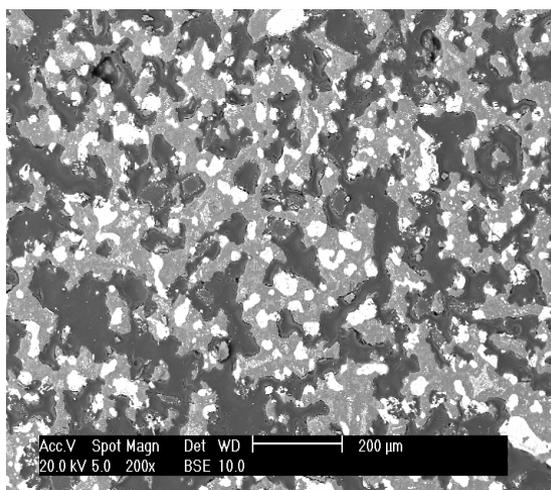


Figura 6. Fotomicrografia da pelota P1 a 1773K, após redução completa (5 min). Pequeno aumento. Fase branca (metálica), fase cinza continua (escória) fase preta (araldite). Seção transversal da pelota.

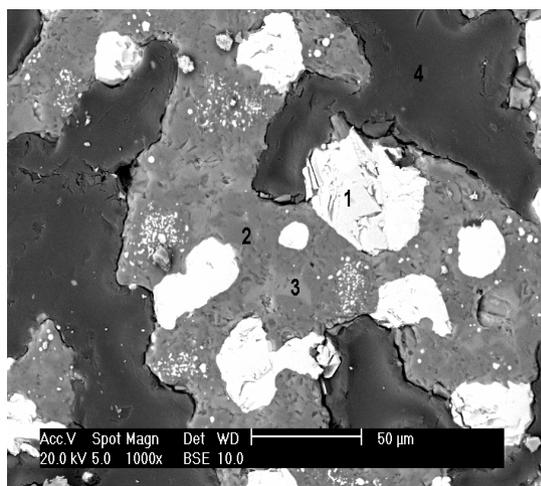


Figura 7. Fotomicrografia da pelota P1 a 1773K, após redução completa (5 min). Grande aumento. Detalhe da figura 7. Fase branca (metálico), fase cinza continua (escória), partículas de cromita reduzida, porém não dissolvida na escória, fase preta (araldite).

A Tabela 6 mostra as análises por EDS, da fase metálica coalescida com 60% Cr (indicação 1 na Figura 7); e com teor de carbono de ~4%. A fase cinza de escória é composta de óxidos de cálcio, silício, magnésio e alumínio (Tabela 7). A escória contém teor de cromo inferior a 1%, mostrando alto rendimento de redução de cromo. A fase mais escura da escória é um silicato de magnésio (indicação 2 na Figura 7), correspondente a ganga da cromita. Verifica-se também que por se tratar de uma ganga bastante refratária ela não se dissolveu totalmente na escória.

Tabela 6. Análise por EDS da fase metálica da pelota P1, após redução completa (5 min). Figura 7.

| %massa | C | Si | P | S | Cr | Fe |
|--------|------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | 4,31 | 1,13 | 0,61 | 0,18 | 60,08 | 33,69 |

Tabela 7. Análise por EDS da fase escória da pelota P1, após redução completa (5 min). Figura 7.

| % massa | O | Mg | Al | Si | Ca | Cr | Fe |
|---------|----------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 2 | 18,34 | 37,85 | 4,81 | 32,93 | 4,28 | 0,98 | 0,81 |
| 3 | 18,37 | 5,10 | 11,80 | 30,16 | 33,10 | 0,75 | 0,71 |
| 4 | Araldite | | | | | | |

As Figuras 8 e 9 mostram a fotomicrografia da pelota P2, com adição de fluxantes SiO_2 e CaO e as análises por EDS das fases presentes estão nas Tabelas 8 e 9. As fases e as composições são similares as de a pelota P1 (Figura 7 e Tabelas 6 e 7). Nota-se que as partículas de carbono estão contidas na escória, sem que houvesse segregação, por flutuação, para a superfície da escória. Este fato é importante para que a reação direta (carbono/escória e carbono dissolvido no metal/escória) prosseguisse reduzindo e conseqüentemente aumentando o teor de Cr no Fe-Cr-C, que chegou a teor de aproximadamente 64%Cr. Verifica-se que houve uma redução intensa nas partículas de cromita.

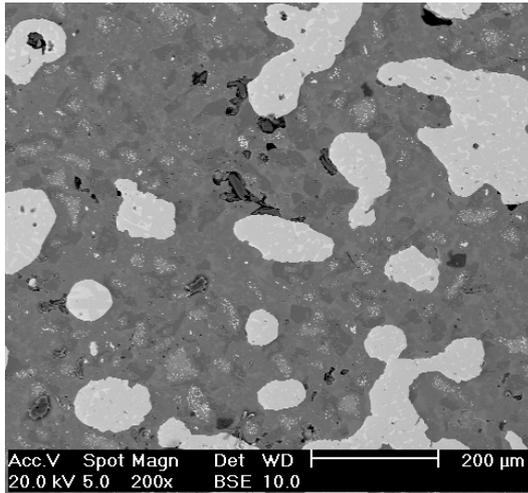


Figura 8. Fotomicrografia da pelota P2 a 1773K, após redução completa (5 min). Pequeno aumento. Fase branca (metálica), fase cinza contínua (escória) fase preta (araldite). Seção transversal da pelota.

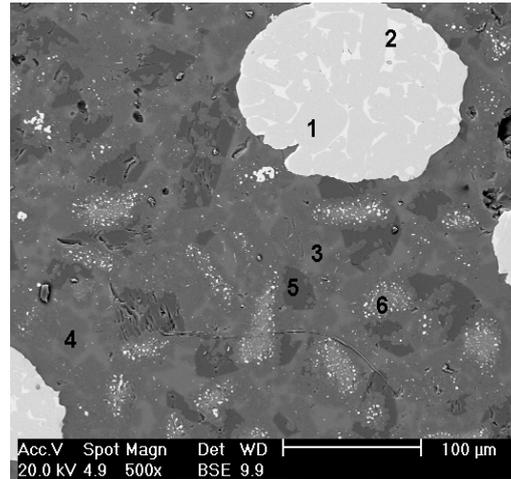


Figura 9. Fotomicrografia da pelota P2 a 1773K, após redução completa (5 min). Grande aumento. Detalhe da figura 9. Fase branca (metálica), fase cinza contínua (escória), partículas de cromita reduzida não totalmente dissolvida na escória, fase preta (araldite).

Tabela 7. Análise por EDS da fase metálica da pelota P2. Figura 9.

| % massa | C | Si | P | S | Cr | Fe |
|---------|------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | 3,65 | 0,57 | 1,01 | 0,50 | 64,15 | 30,13 |

Tabela 8. Análise por EDS da fase escória da pelota P2, após redução completa a 1773K. Figura 9.

| % massa | O | Mg | Al | Si | Ca | Cr | Fe |
|---------|------------------|------|------|-------|-------|------|------|
| 3 | 18,71 | 3,97 | 8,79 | 29,50 | 37,06 | 1,54 | 0,43 |
| 4 | 18,13 | 9,60 | 9,96 | 33,23 | 25,08 | 3,47 | 0,54 |
| 5 | Araldite | | | | | | |
| 6 | Cromita reduzida | | | | | | |

A comparação das morfologias das pelotas reduzidas P1 e P2 verifica-se que aquela sem adição de fluxante (P1) apresenta-se muito mais porosa. Na pelota P2 (Figura 9) a escória praticamente preencheu todas as porosidades. Para atingir o nível de redução de P2 semelhante ao de P1 necessitou-se de praticamente o dobro do tempo o que comprova a velocidade de reação lenta quando se forma a fase escória encobrendo as partículas de cromita.

Todas as pelotas mostram, que a coalescência da fase metálica não foi total, para as condições experimentais utilizadas neste trabalho.

4 CONCLUSÕES

Para as condições experimentais utilizadas neste trabalho pode-se concluir:

1. A taxa de redução é altamente sensível (diminui) com adição de fluxantes, neste caso SiO_2 e CaO .
2. O mecanismo de redução pela reação indireta (sólido/gás) é notavelmente mais rápido que o mecanismo de redução pela reação direta.
3. As evidências micrográficas, auxiliadas por análises por EDS, mostraram que as reduções de Cr e Fe foram completas.
4. Houve formação de fase escória, porém a pelota conservou a forma original.
5. Os resultados mostram um grande potencial do processo de auto-redução na produção de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC).

Agradecimentos

Os autores agradecem apoios recebidos da FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 BENEDUCE, F.; TAKANO, C.; MOURÃO M. B. Efeito do tipo de redutor na redução de finos de cromita. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, ABM. São Paulo 2005, v. 2, n 2, p. 56-60.
- 2 RANKIN, W. J. Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide. Trans. Inst. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall) – June 1979 p. C107-13.
- 3 ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M.B. Reduction of Self-Reducing Pellet of Chromites using Simultaneously Coke and Fe-Si as Reductants. In: 6th JAPAN-BRAZIL Symposium on Dust Processing Energy Environment in Metallurgical Industries. Sapporo, 21-25 Nov 2006, Hokkaido, Japan. Hokkaido University- Sapporo- Japan, 2006, p. 1-4.
- 4 ADOLFO PILLIHUAMAN ZAMBRANO; CYRO TAKANO; ALBERTO ELOY ANDUZE NOGUEIRA; MARCELO BREDÁ MOURÃO; FLAVIO BENEDUCE NETO; YOSHIKI IGUCHI. Self-Reducing of Chromites for Ferro-Chromium Production: Influence of the Composition of the Slag. IV International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. Osaka 26-30 Novembro 2006. The Iron and Steel Institute of Japan. Tokyo- Japão. 2006, p. 69-72.
- 5 MENG, F.; HIURA, M.; IGUCHI, Y. Indirect and Direct Reaction Rate and Acceleration Effect in Wustite-Coal Char Composite Pellet Heated at Elevated Temperature. *Tetsu-to-Hagané*, 2003, v. 89, p. 229-236.
- 6 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, 1995, v. 35, n. 7, p. 851-858.
- 7 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, 1988, v. 29B, p. 351-360.
- 8 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, 1994, v. 92, n. 4, p. 101-110.