

# ESTUDO DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE PELOTAS AUTORREDUTORAS DE CROMITA UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO- ONDAS (3ª FASE)

Vanessa Cassano Zocchio<sup>1</sup>; Edmilson Renato de Castro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup> Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** *Esse artigo apresenta um estudo sobre a taxa de aquecimento de um cadinho de carvão de silício e também sobre a taxa de reação de pelotas autorredutoras de cromita inseridas neste cadinho, efetuada sob campo de micro-ondas em um forno hexagonal especialmente desenvolvidos para esta finalidade. As variáveis testadas foram: a influência do isolante térmico no interior da cavidade em cinco níveis de potência de micro-ondas. As experiências foram realizadas com um gerador de micro-ondas de 2,45 GHz de frequência sendo a amostra mantida sob atmosfera de argônio. Utilizaram-se pelotas autorredutoras contendo cromita, aglomerante e carvão vegetal como redutor. Obtiveram-se curvas cinéticas, de temperatura e de potência de micro-ondas efetivamente disponível durante o processo de redução da cromita, comparados com os resultados obtidos sem isolação térmica.*

## Introdução

Alguns metais são reduzidos diretamente a partir de seus óxidos, isto é, o principal mineral portador do elemento metálico é um óxido e, por isso, a principal etapa no processo de produção desses metais consiste na redução desses óxidos. A utilização das micro-ondas em processos metalúrgicos tem gerado uma grande quantidade de estudos. O uso da energia de micro-ondas na redução carbotérmica tem atraído principalmente os pesquisadores pelo mundo. Muitos trabalhos focaram na comparação entre a taxa de redução de óxidos metálicos através dos processos convencionais e com micro-ondas, em especial os benefícios de um tempo de processamento menor. A cromita é considerada um dos mais importantes minerais industriais em todo o mundo e é o único mineral de cromo economicamente aproveitável. Ela é empregada como fonte de cromo para as indústrias metalúrgicas, química e de refratários. O cromo é encontrado em vários minerais nas formas de óxidos e silicatos, mas não há conhecimento da ocorrência de cromo metálico na natureza. Isso se deve ao caráter oxidante da atmosfera e à elevada reatividade do cromo metálico com o oxigênio (Rosenqvist, 1974). O cromo é obtido comercialmente aquecendo a cromita em presença de alumínio ou silício mediante o processo de redução. Sob o aspecto termodinâmico, as reações carbotérmicas de redução de cromita são bastante endotérmicas e ocorrem principalmente através dos seguintes mecanismos: (Rankin, 1979) i) cromita no estado sólido e os redutores no estado sólido ou gasoso; ii) por reação metal/escória, onde a cromita se dissolve na escória e é reduzida pelo carbono dissolvido na fase metálica; e iii) pela reação da escória com as partículas flutuantes de carbono sólido. A reação de redução direta envolvendo reagentes sólidos tem se mostrado importante nos processos de auto-redução. (Meng, Hiura, Iguchi, 2003). No forno elétrico de redução, os mecanismos ii e iii são predominantes. Em processos de autorredução 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.

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 (carbono reagindo diretamente ou pelo carbono dissolvido na fase metálica reagindo com os óxidos). Apesar dos métodos atuais de obtenção do cromo metálico serem avançados, este setor necessita desenvolver novas tecnologias para manter-se competitivo no mercado, de modo que novos processos de obtenção de cromo baseados em alternativas inovadoras possam ser introduzidos. Esta premência ocasiona a busca por um processo de redução que supere inconvenientes como a diminuição de recursos energéticos e a introdução de leis ambientais mais rigorosas. Almeja-se, ainda, que a transferência de calor, que desempenha um papel fundamental na velocidade global do processo, seja mais rápida no forno com micro-ondas que convencional.

A procura por um processo com micro-ondas que contemple estas questões, em 2016 (Camargo) a fim de obter um primeiro diagnóstico do problema a ser resolvido, estudou a influência de usar um forno com cavidade no formato paralelepípedo ou um forno com cavidade no formato hexagonal na redução carbotérmica da cromita com micro-ondas e os resultados não foram satisfatórios, isto é, os ensaios não atingiram completa redução. Foi observado também que os experimentos realizados no forno hexagonal disponibilizaram uma maior potência de micro-ondas no interior da cavidade comparado ao paralelepípedo. Posteriormente, (Nascimento, 2017), continuou com o estudo, adotando o forno hexagonal diminuindo o tamanho do cadinho e a massa de pelotas além de determinar a melhor posição do cadinho no interior da cavidade. A conclusão desta 2ª fase de trabalho é que houve um avanço em relação aos resultados de taxa de reação encontrados na 1ª fase mesmo ainda não atingindo completa redução. Em ambos os casos isto pode ser atribuído a baixa temperatura obtida na carga de pelotas ocasionada provavelmente por uma ineficiente distribuição da energia de micro-ondas no interior do forno além da falta de isolamento térmico interno e externamente ao forno.

Com a premência que em aplicações em que altas temperaturas se fazem necessário, como por exemplo a redução carbotérmica de óxidos metálicos, as perdas térmicas são um fator desfavorável em uma avaliação de eficiência energética do processo. Deste modo, recorrer ao uso de isolantes térmicos para diminuir a perda de calor para o ambiente é comumente utilizado. Porém quando a fonte de calor é micro-ondas, é de suma importância determinar a habilidade de diferentes materiais em absorver a energia de micro-ondas, dado este de fundamental importância para o desenvolvimento e otimização de novos processos. Portanto, nesta 3ª fase de estudos, concentraram-se em determinar a capacidade que um cadinho de carbeto de silício possui em absorver e aquecer em campo de micro-ondas em um forno totalmente isolado termicamente, as energias envolvidas no processo e a taxa de reação do sistema minério redutor.

## **Materiais e Métodos**

A Tabela 1 apresenta a análise química imediata para a cromita.

Tabela 1 - Análise imediata da cromita (% em peso).

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe	P
41,2	16,86	5,66	17,29	15,63	0,38	13,1	0,007

A Tabela 2 apresenta a análise química imediata para o carvão vegetal.

Tabela 2 - Análise imediata do carvão vegetal (% em peso).

$C_{\text{Fixo}}$	Cinzas	Matéria volátil
74,8	3,0	22,2

#### Preparação das pelotas auto-redutoras

Foram preparadas pelotas com minério cromita e redutor carvão vegetal em proporção estequiométrica com 0,2% de carboximetil celulose como aglomerante. O processo de pelletização consiste em uma pesagem precisa dos materiais em uma balança analítica. A homogeneização foi realizada através de um misturador tipo “V” e a esta mistura efetuou-se uma pelletização manual onde se adicionava aproximadamente 20% em água para proporcionar a ligação intergranular dos componentes. Após esta etapa, as pelotas permaneceram por 24 horas secando ao ar e foram transferidas para uma estufa a 110°C por mais 24 horas. As pelotas, com diâmetro entre 9 e 18 mm, foram resfriadas e armazenadas em dessecador com sílica gel como dessecante até o ensaio.

#### Cadinhos de carbeto de silício

Foram utilizados em todos os ensaios cadinhos de carbeto de silício de 0,025 L produzidos pelo Laboratório de Micro-ondas do Instituto Mauá de Tecnologia como mostrado pela Figura 2.



Figura 2 – Cadinhos de carbeto de silício de 0,025 L

#### Determinação da taxa de aquecimento

O cadinho de carbeto de silício, Figura 2, foi posicionado no interior do forno hexagonal em posição, inferior (CPI: cadinho na posição inferior), de acordo com o esquema apresentado pela Figura 3. O cadinho foi irradiado com micro-ondas a 2,45 GHz e de 1 kW a 5 kW por 30 minutos. Durante o aquecimento do cadinho foram monitorados os valores da temperatura superior e das potências irradiadas e refletidas a intervalos de 1 minuto.

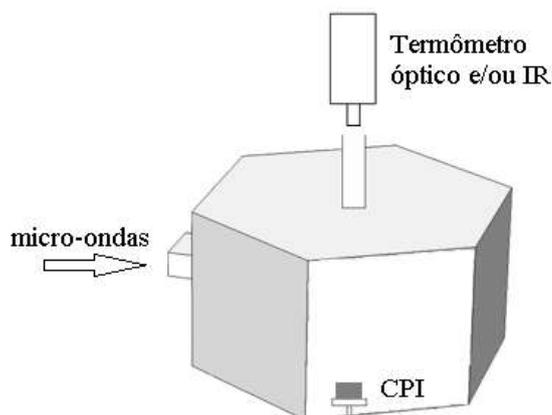


Figura 3 – Posição do cadinho de carbetos de silício no interior do forno hexagonal: CPI, cadinho na posição inferior.

#### Ensaio de redução carbotérmica com a cavidade isolada termicamente

O cadinho foi colocado sobre um prato de aço no interior do forno de micro-ondas. O conjunto, cadinho e o prato, estavam apoiados, através de um eixo de porcelana, sobre uma balança semi-analítica localizada abaixo do forno. A posição do cadinho no interior do forno era na posição CPI (cadinho na posição inferior). O cadinho foi irradiado com micro-ondas de 2,45 GHz com potência de 2,5 kW e 5 kW. A câmara de reação foi mantida inerte com argônio seco empregando-se uma vazão de 1,0 L/min. Um termômetro digital instalado na parte superior do equipamento foi usado para medir a temperatura da superfície das pelotas em processo de redução. O sistema de medição consiste em um termômetro infravermelho na faixa -50 a 900°C e um pirômetro óptico na faixa 900 – 2000°C. A irradiação por micro-ondas foi mantida até que se alcançava 30 minutos. Os fumos gerados no processo foram descartados, após controle analítico. O forno consiste em uma cavidade hexagonal de aço inoxidável de 37 L de volume, conectada a um gerador de micro-ondas de potência regulável até 6 kW, protegido por um circulador. Dispõe de um acoplador direcional para permitir a medida da potência de micro-ondas irradiada ao sistema reagente e a refletida pelo mesmo sistema. A cavidade é apresentada pela Figura 4 e o equipamento é apresentado pela Figura 5.

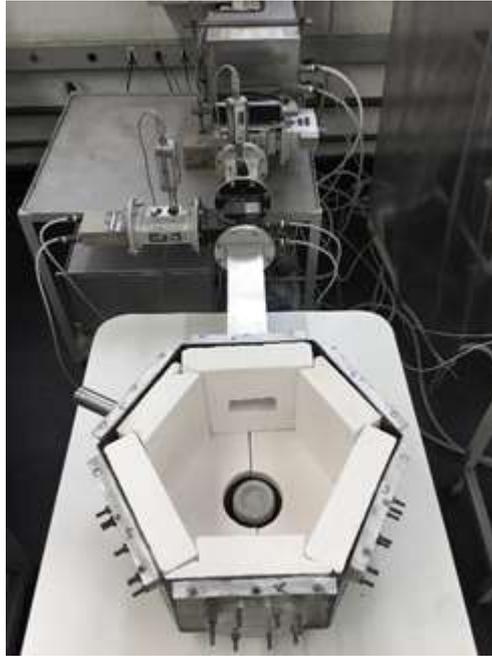


Figura 4 – Vista da cavidade hexagonal aberta com o cadinho e com as placas de isolante térmico.

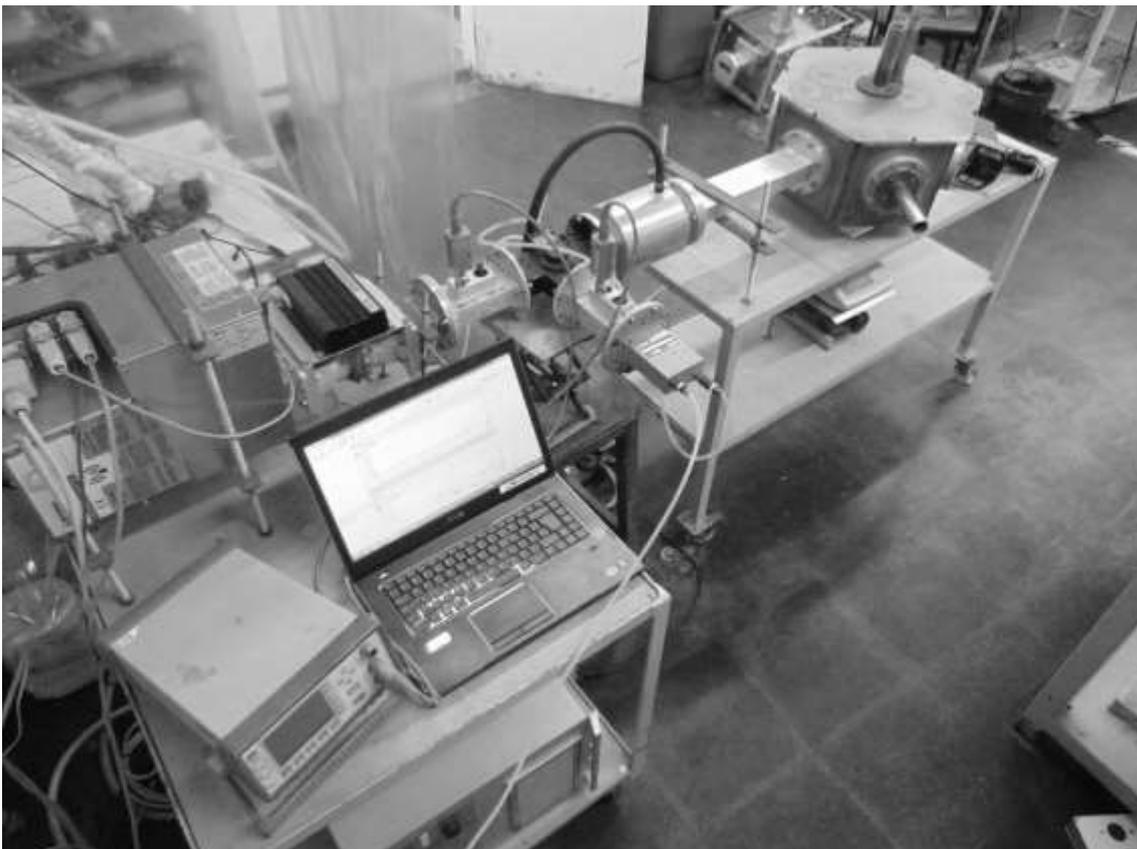


Figura 5 – Vista geral do forno hexagonal para redução carbotérmica de cromita por irradiação de micro-ondas

### Determinação da taxa de reação

A taxa de reação é definida como sendo a porcentagem do material reagido e foi determinado pela perda de massa. O cálculo da quantidade de material que reagiu durante cada experimento realizado foi efetuado empregando-se a seguinte equação:

$$\%TR = [(M_i - M_t)/(M_i \times M)] \times 100 \quad (1)$$

Onde:

$TR$  = Taxa de reação (%)

$M_i$  = Massa inicial da amostra (g)

$M_t$  = Massa no instante  $t$ ; (g)

$M$  = Porcentagem máxima de perda de massa (35%)

### Determinação da potência de micro-ondas efetivamente disponível no interior da cavidade

As potências irradiadas, refletidas e efetivas foram automaticamente registradas por um aquisitor de dados e calculadas conforme a equação 2 para a potência efetiva.

$$P_{ef} = P_{irr} - P_{refl} \quad (2)$$

$$P_{refl} = P_{irr} - P_{ef} \quad (3)$$

Onde:

$P_{ef}$  = potência de micro-ondas efetivamente utilizada no processo de redução carbotérmica (W);

$P_{irr}$  = potência de micro-ondas irradiada durante o processo de redução carbotérmica (W);

$P_{refl}$  = potência de micro-ondas refletida pelo equipamento durante o processo de redução carbotérmica (W);

### **Resultados e Discussão**

As Figuras 6 e 7 apresentam a evolução do perfil de temperatura e da potência de micro-ondas refletida, respectivamente, encontrados durante os ensaios para determinar a taxa de aquecimento do cadinho de carbetto de silício de 0,025 L produzido pelo Laboratório de Micro-ondas empregando-se 5 kW de potência de micro-ondas irradiada em forno hexagonal. A potência refletida foi calculada através da equação 3.

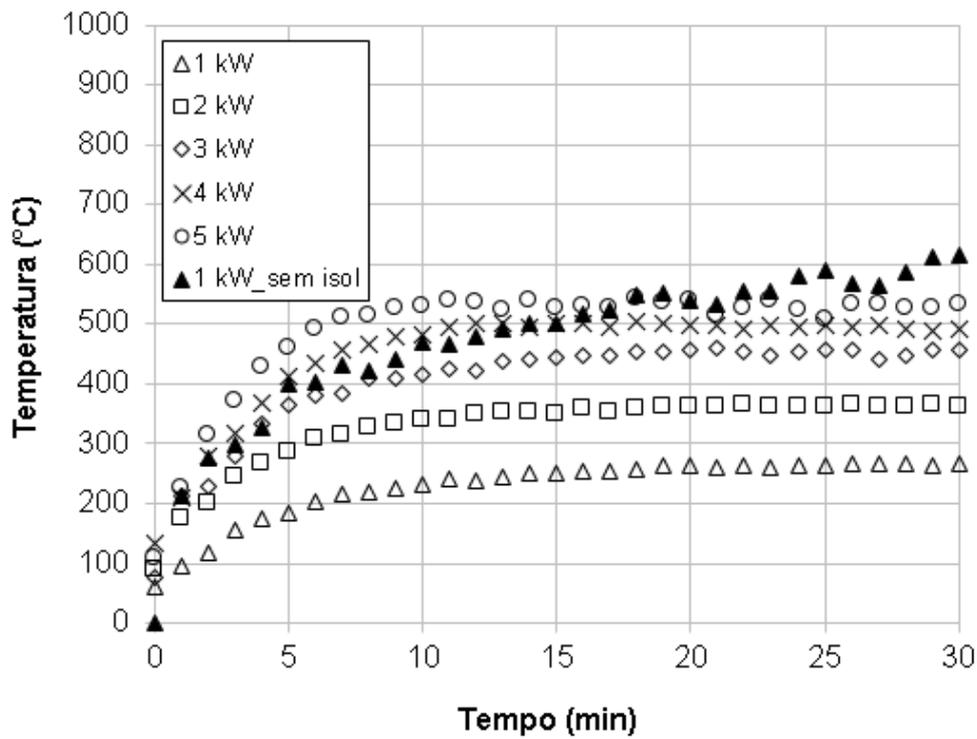


Figura 6 - Perfil da evolução da temperatura do cadinho de carvão de silício de 0,025 L em função do tempo de exposição a 5 níveis de potências de micro-ondas

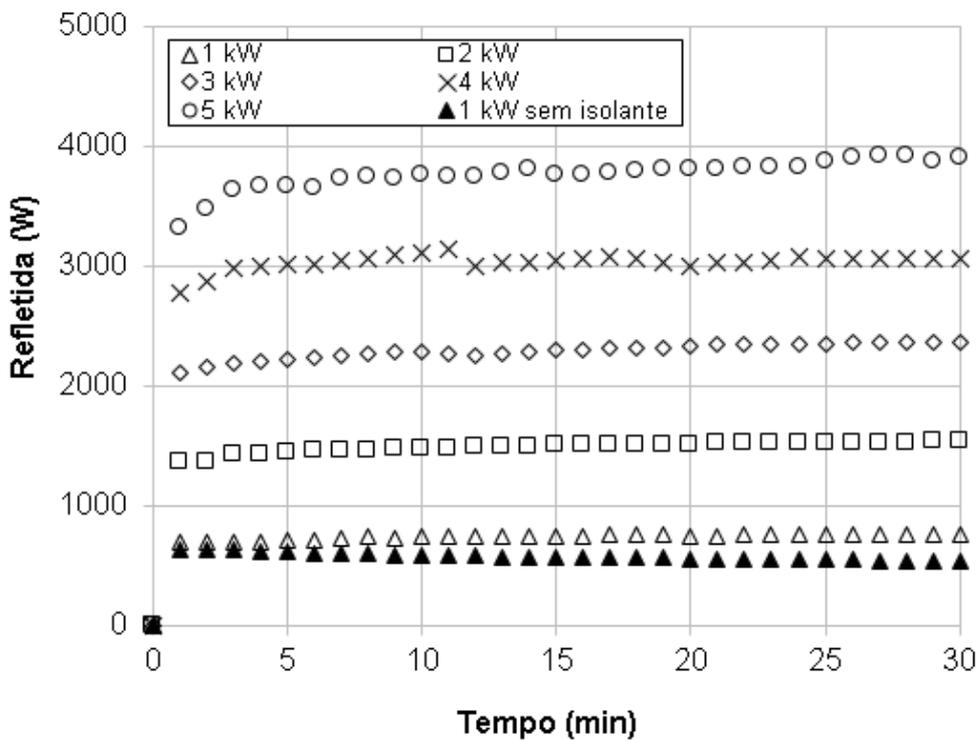


Figura 7 - Perfil da evolução da potência de micro-ondas refletida (W) do cadinho de carvão de silício de 0,025 L em função do tempo de exposição a 5 níveis de potência de micro-ondas

A Figura 6 mostra a evolução das temperaturas do cadinho de carbetto de silício em função do tempo de exposição a 5 níveis de potências de micro-ondas (1, 2, 3, 4 e 5 kW) em cavidade hexagonal com isolante térmico nas paredes internas do forno (vide Figura 4) e uma única curva, de 1 kW (em negrito), que representa a evolução da temperatura do cadinho em cavidade sem isolamento térmico. Os resultados evidenciam claramente uma melhor interação da energia de micro-ondas com o cadinho de carbetto de silício sem isolante térmico mesmo em potência de micro-ondas inferior. A hipótese mais plausível para tentar explicar este fenômeno é que a cavidade com isolante térmico reduziu seu volume interno, disponibilizando uma menor quantidade de energia de micro-ondas no interior da cavidade, isto é, uma maior energia refletida como mostra a Figura 7, na potência irradiada de 1 kW. Esta dedução fica mais evidenciada no gráfico da Figura 8 onde a escala está ampliada. A energia refletida sem isolamento térmico até sofre um declínio em função do tempo.

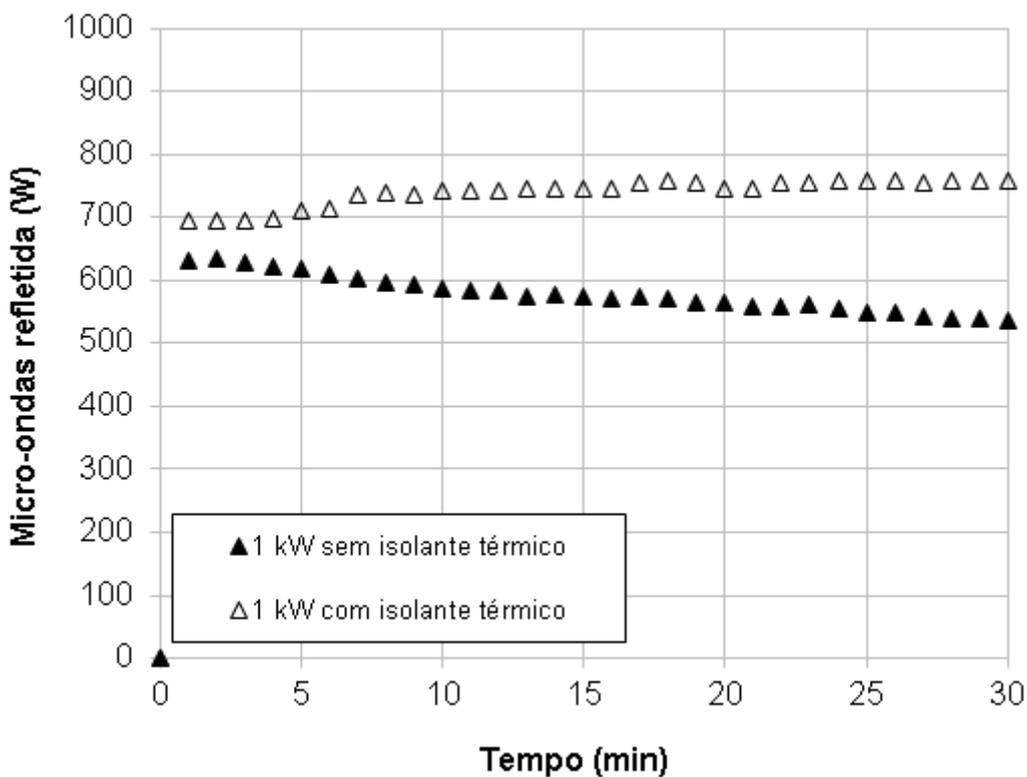


Figura 8 - Perfil da evolução da potência de micro-ondas refletida (W) do cadinho de carbetto de silício de 0,025 L em função do tempo de exposição a 1000 W de potência de micro-ondas em cavidade hexagonal isolada e não isolada termicamente (em negrito).

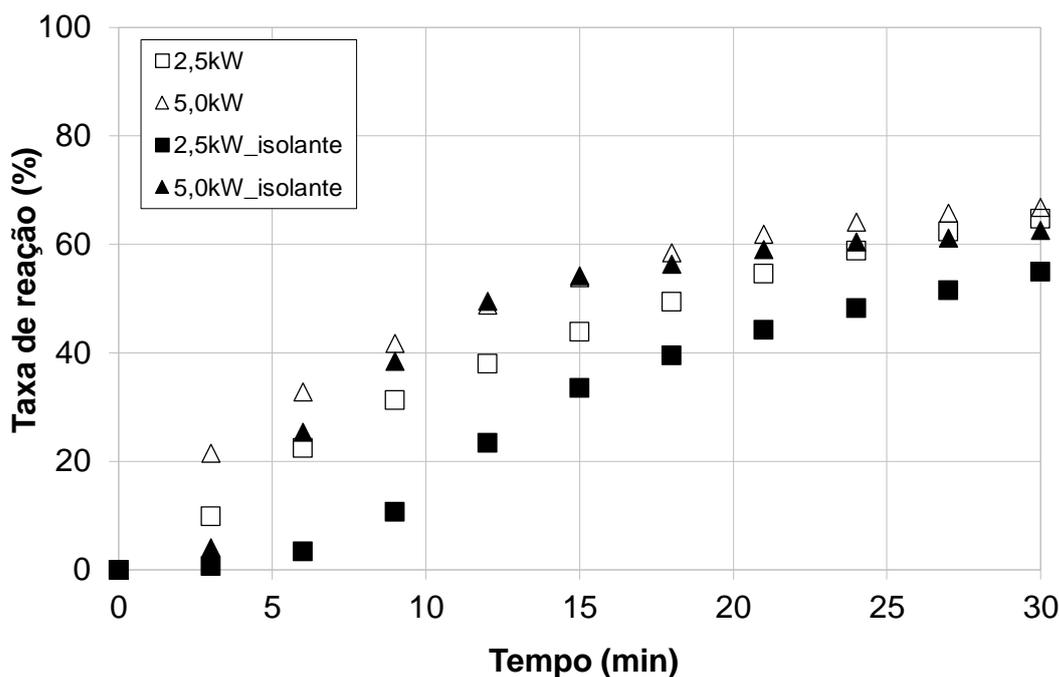


Figura 9 - Perfil da taxa de reação em função do tempo de exposição a dois níveis de potências de micro-ondas.

A Figura 9 apresenta a taxa de reação em função do tempo de exposição à 2 níveis de potência de micro-ondas. Este gráfico apresenta resultados da evolução da taxa de reação para três repetições utilizando cadinho de carbetto de silício de 0,025 L. Os dados das medidas contínuas de perda de massa foram matematicamente tratados através da Equação 1.

## Conclusões

A conclusão deste trabalho é que o uso de isolantes térmicos no interior da cavidade não apresentou um ganho energético suficiente para aumentar a taxa de reação das pelotas autorredutoras e nem na economia de energia como era esperado. Este trabalho foi mais uma etapa na contribuição para a evolução da tecnologia de aplicação de micro-ondas a processos de obtenção de cromo metálico preconizando ser uma alternativa para a conservação de energia na indústria siderúrgica, do aumento na velocidade de produção do cromo, entre outros que serão estudados em trabalhos futuros.

## Referências Bibliográficas

Rosenqvist, T. (1974) Principles of extractive metallurgy, 1<sup>nd</sup> edition. New York, McGraw-Hill.

Rankin, W. J. (1979) Reduction of chromite by graphite and carbon monoxide. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, **88**, C107-113.

Meng, F.; Hiura, M.; Iguchi, Y. (2003) Indirect and direct reaction rate and acceleration effect in wustite-coal char composite pellet heated at elevated temperature. *Tetsu-to-Hagané*, **89**, 229-236.

Camargo, D.R.; Castro E.R. Estudo da Redução Carbotérmica de Pelotas Auto-redutoras de Cromita Utilizando Energia de Micro-ondas - 1ª Fase (2016). *Anais do 8º Seminário Mauá de Iniciação Científica*.

Nascimento, F.Y.T.; Castro E.R. Estudo da Redução Carbotérmica de Pelotas Auto-redutoras de Cromita Utilizando Energia de Micro-ondas - 2ª Fase (2017). *Anais do 9º Seminário Mauá de Iniciação Científica*.