

ESTUDO DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE CROMITA UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO-ONDAS (2^a FASE)

Flávia Yumi Tsushima do Nascimento¹; Edmilson Renato de Castro²

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

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

Resumo. *Esse artigo apresenta um estudo sobre a taxa de aquecimento de um cadrinho de carbeto de silício e também sobre a taxa de reação de pelotas auto-redutoras de cromita inseridas neste cadrinho, efetuada sob campo de micro-ondas em um forno hexagonal especialmente desenvolvidos para esta finalidade. As variáveis testadas foram: a influência do cadrinho de carbeto de silício com e sem tampa, a influência da posição do cadrinho no interior do forno e a influência da 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 auto-redutoras 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 redução da cromita.*

Introdução

A cromita é considerada um dos mais importantes minerais industriais em todo o mundo. Ela é empregada como fonte de cromo para as indústrias metalúrgicas, química e de refratários. A cromita é o único mineral de cromo economicamente aproveitável. 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 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. 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 introduzidas. 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. O presente trabalho visou contribuir para o desenvolvimento desta nova tecnologia. Para tanto desenvolveu-se um trabalho multidisciplinar abrangendo a área de engenharia elétrica e engenharia metalúrgica para aprofundar o conhecimento sobre a interação das micro-ondas com a redução carbotérmica de cromita.

Tomando como base os resultados obtidos na primeira fase do trabalho (Camargo, 2016), é possível constatar através da Figura 1, que os ensaios não atingiram completa redução. O melhor resultado alcançado foi em torno de 15% da taxa de reação para os dois níveis de potência de micro-ondas e para os dois tipos de fornos de redução. Isto pode ser atribuído a baixa temperatura obtida na carga de pelotas, entre 600 a 1000°C, ocasionada provavelmente por uma ineficiente distribuição da energia de micro-ondas no interior do forno além da falta de isolamento térmico. Os ensaios comprovaram empiricamente de que era necessário um estudo mais aprofundado que levaria a um melhor conhecimento da interação de micro-ondas com o sistema pelotas-cadinho. Foi possível observar também que os experimentos realizados no forno hexagonal disponibilizaram uma maior potência de micro-ondas no interior da cavidade comparado ao forno paralelepípedico.

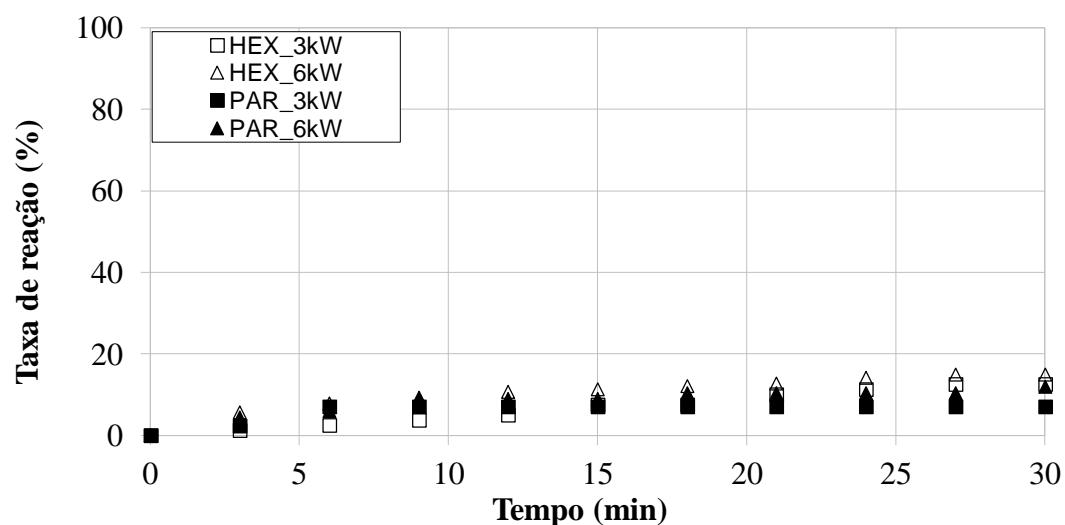


Figura 1 - Taxa de reação em função do tempo de exposição a dois níveis de potências às micro-ondas obtidas durante a 1^a fase do estudo.

Deste modo, algumas alterações foram realizadas em comparação ao trabalho anterior realizado por Camargo (2016). Primeiramente trocou-se o cadinho de carbeto de silício de 0,1 L por outro de 0,025 L com e sem tampa. Também estudou-se a influência da posição do cadinho no interior do forno em termos de altura, inferior e central, e por fim, duas potências de micro-ondas.

Este trabalho, visou contribuir para a evolução da tecnologia de aplicação de micro-ondas a processos de obtenção de cromo metálico. É 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.

Materiais e Métodos

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

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

Cr ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	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 coque metalúrgico.

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

C _{Fixo}	Cinzas	Matéria volátil
69,1	3,0	27,9

Preparação das pelotas auto-redutoras

Foram preparadas pelotas com minério cromita e redutor carvão vegetal em proporção estequiométrica com 0,2% de aglomerante carboximetil celulose. O processo de pelotização 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 efetuava-se uma pelotização manual onde se adicionava aproximadamente 20% em água para proporcionar a ligação intergranular dos componentes. Após esta etapa, as pelotas permaneciam 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

Foi utilizado 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.

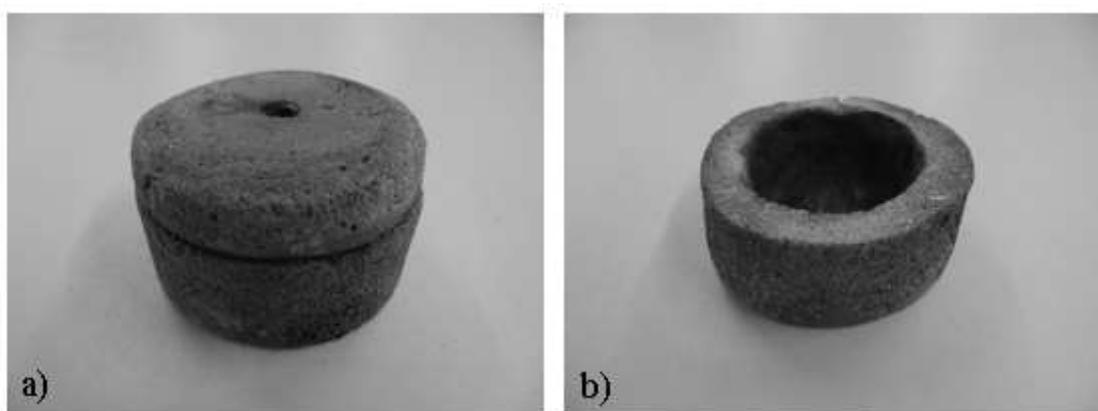


Figura 2 – Cadinhos de carbeto de silício de 0,025 L produzidos pelo Laboratório de Micro-ondas. a) com tampa; b) sem tampa.

Determinação da taxa de aquecimento

O cadinho apresentado pela Figura 2b, foi posicionado no interior do forno hexagonal em duas posições, central (CPC: cadinho na posição central) e 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 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.

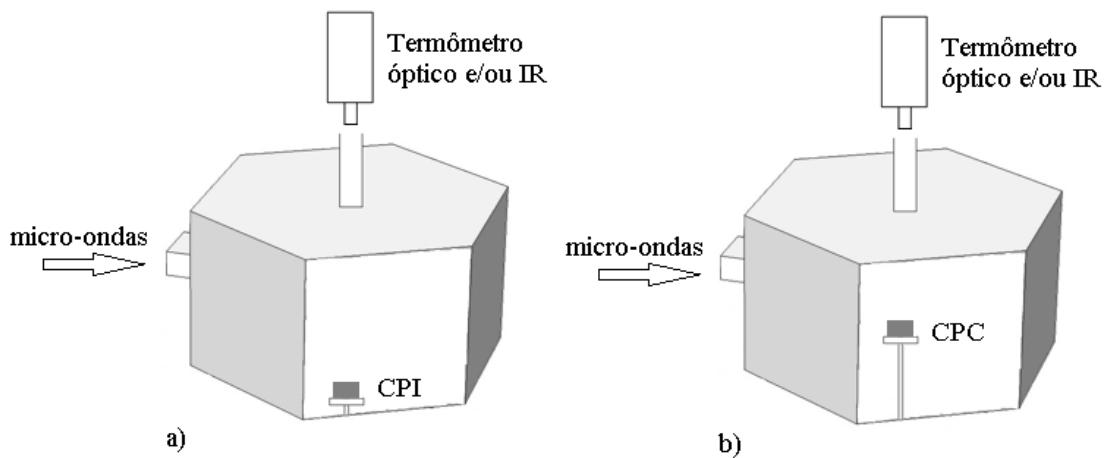


Figura 3 – Posição dos cadinhos de carbeto de silício no interior do forno hexagonal; a) CPI, cadinho na posição inferior; b) CPC, cadinho na posição central.

Determinação da taxa de reação

A taxa de reação é definida como sendo a porcentagem do material reagido e foi determinado pela perda de peso. 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 = Peso inicial da amostra (g)

M_t = Peso no instante t; (g)

M = Porcentagem máxima de perda de peso (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.

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

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

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);

Ensaios de redução carbotérmica das pelotas com micro-ondas

As pelotas foram pesadas (massa aproximada de 15 g) e colocadas no cadiño de carbeto de silício de 0,025 L. O cadiño com a carga de pelotas foi colocado sobre um prato de aço no interior do forno de micro-ondas. O conjunto, cadiño com pelotas e o prato, estavam apoiados, através de um eixo de porcelana, sobre uma balança semi-analítica localizada abaixo do forno. A posição do cadiño com as pelotas no interior do forno ora era na posição CPC ora na posição CPI. As pelotas foram irradiadas com micro-ondas de 2,45 GHz com potência de 2,5 e 5 kW. A câmara de reação foi mantida inerte com argônio seco com uma vazão de 1,0 L/min. A cada 3 minutos, registrou-se a perda de massa das pelotas para monitorar a taxa de reação. Um termômetro digital instalado na parte superior do equipamento foi usado para medir a temperatura da superfície do meio reagente. 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 a perda de massa tornou-se nula ou quando as pelotas reduzidas ganhavam peso através de sua oxidação ou ainda quando se alcançava 30 minutos de ensaio. 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 2,45 GHz 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.

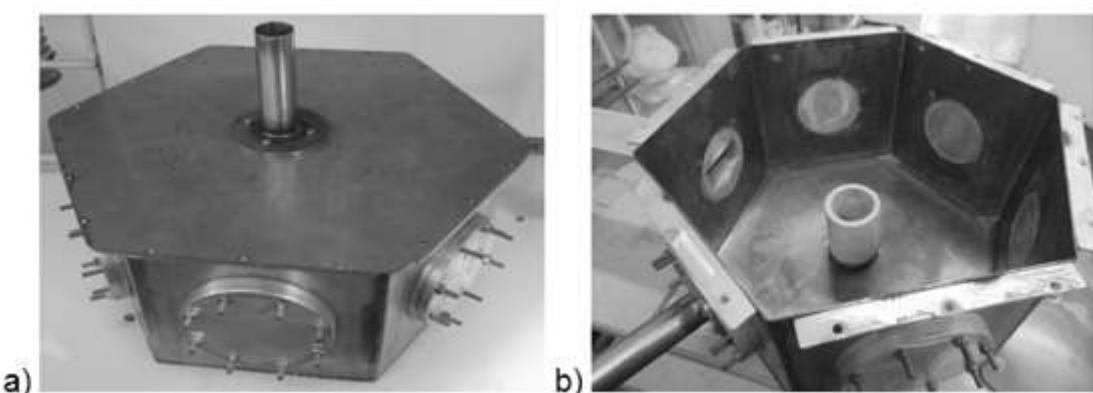


Figura 4 – a) Vista da cavidade hexagonal desmontada, (b) e aberta com o cadiño



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

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 ensaios para determinar a taxa de aquecimento do cadinho de carbeto de silício de 0,025 L produzido pelo Laboratório de Micro-ondas através de 5 kW de potência de micro-ondas irradiada em forno hexagonal. A potência refletida foi calculada através da equação 3.

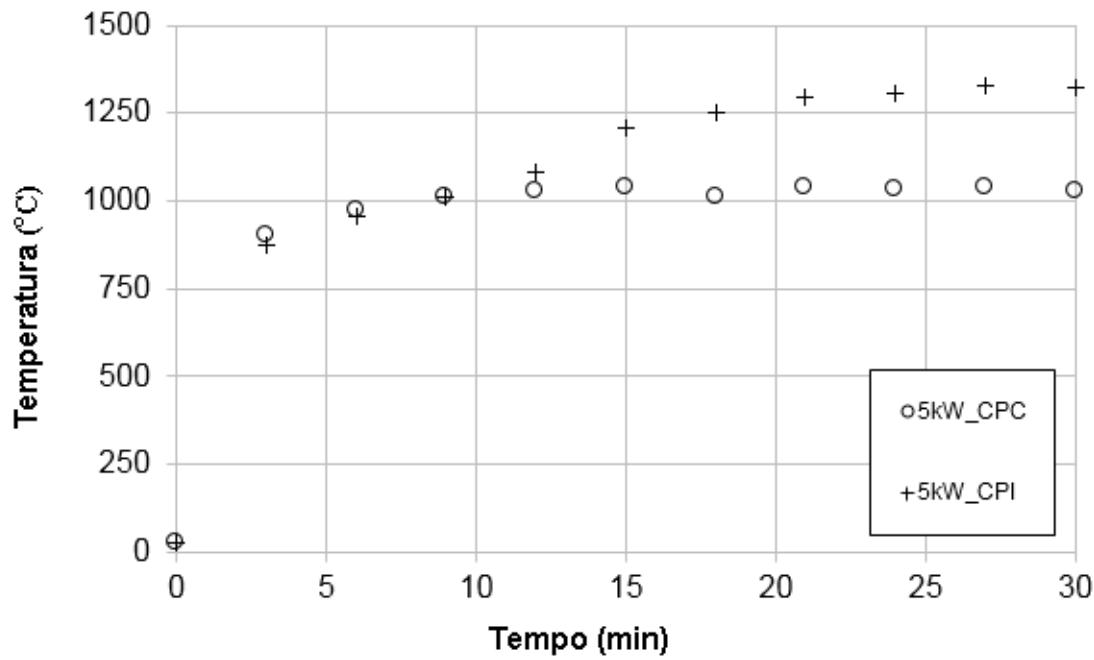


Figura 6 - Perfil da evolução da temperatura do cadrinho de carbeto de silício de 0,025 L em função do tempo de exposição a 5 kW de potência de micro-ondas

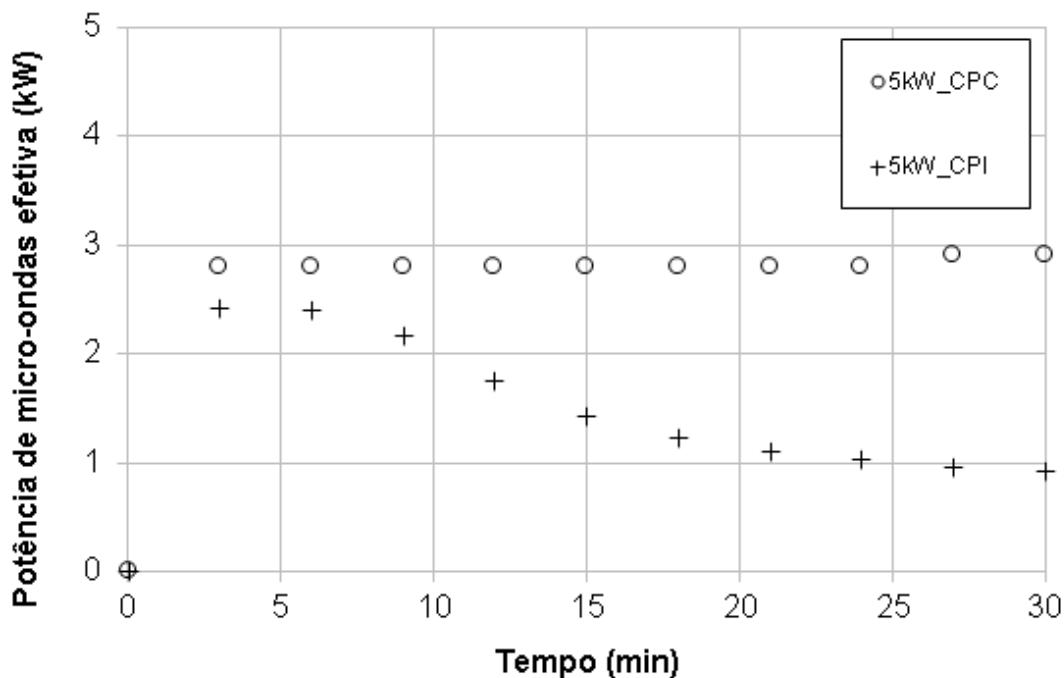


Figura 7 - Perfil da evolução da potência de micro-ondas efetiva (kW) do cadrinho de carbeto de silício de 0,025 L em função do tempo de exposição a 5 kW de potência de micro-ondas

A Figura 6 mostra que a posição inferior (CPI) obteve o melhor resultado em termos de absorção da energia de micro-ondas comparada com a posição central (CPC). Isto é facilmente observado pois o cadrinho atingiu uma maior temperatura mesmo com a energia efetiva no interior do forno decaindo ao longo do tempo como mostrado pela Figura 7. Isto mostra, que após um período de estabilização térmica da cavidade, em torno

de 15 a 20 minutos, a cavidade hexagonal com este tipo de cadrinho na posição central (CPC) é menos eficiente em termos de interação de micro-ondas. Deste modo, adotou-se a posição inferior para realizar os ensaios de redução carbotérmica de pelotas com micro-ondas.

A Figura 8 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 cadrinho de carbeto de silício de 0,025 L com e sem tampa. Os dados das medidas contínuas de perda de massa foram matematicamente tratados através da Equação 1.

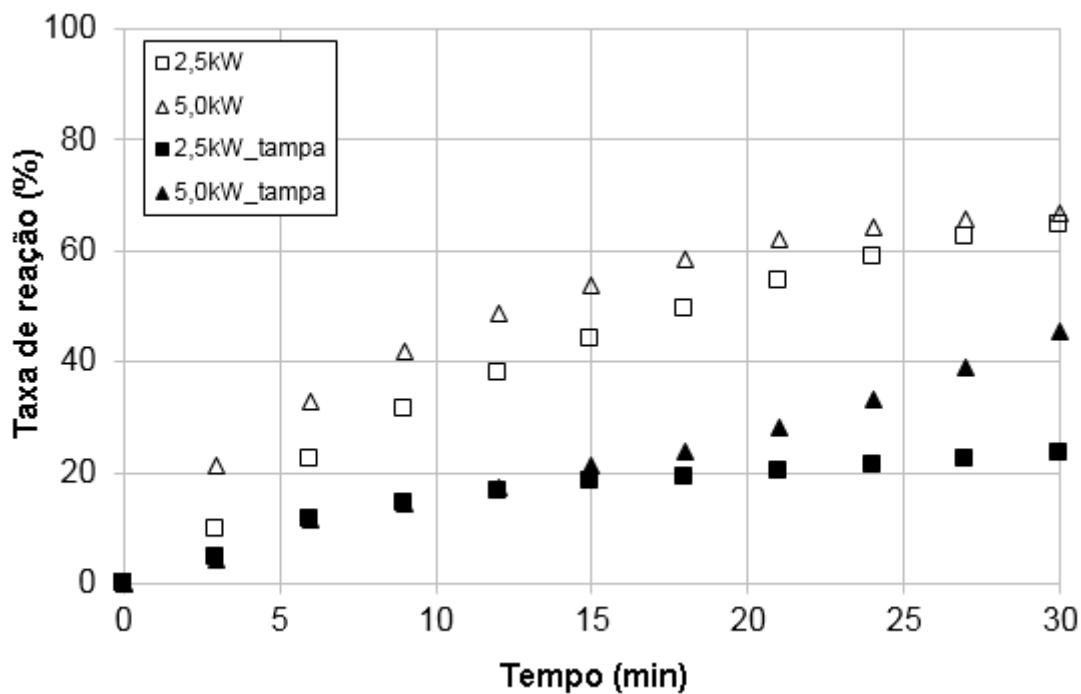


Figura 8 - Taxa de reação em função do tempo de exposição a dois níveis de potências às micro-ondas

A Figura 9 mostra a evolução do perfil de temperatura encontrado nas amostras durante o processo de redução nos dois níveis de potência de micro-ondas irradiada.

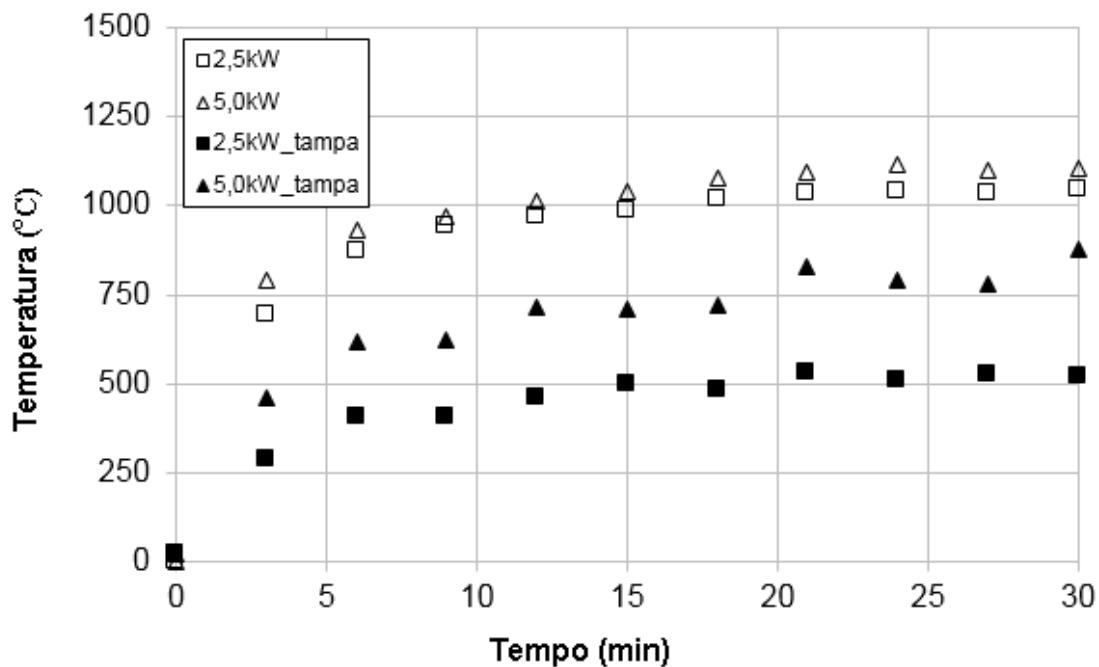


Figura 9 - Temperatura da superfície das pelotas em função do tempo de exposição a dois níveis de potências às micro-ondas.

A Figura 10 mostra a evolução da potência de micro-ondas efetiva, isto é, a energia disponível no interior da cavidade, pelo sistema durante a redução carbotérmica calculada através da equação 2.

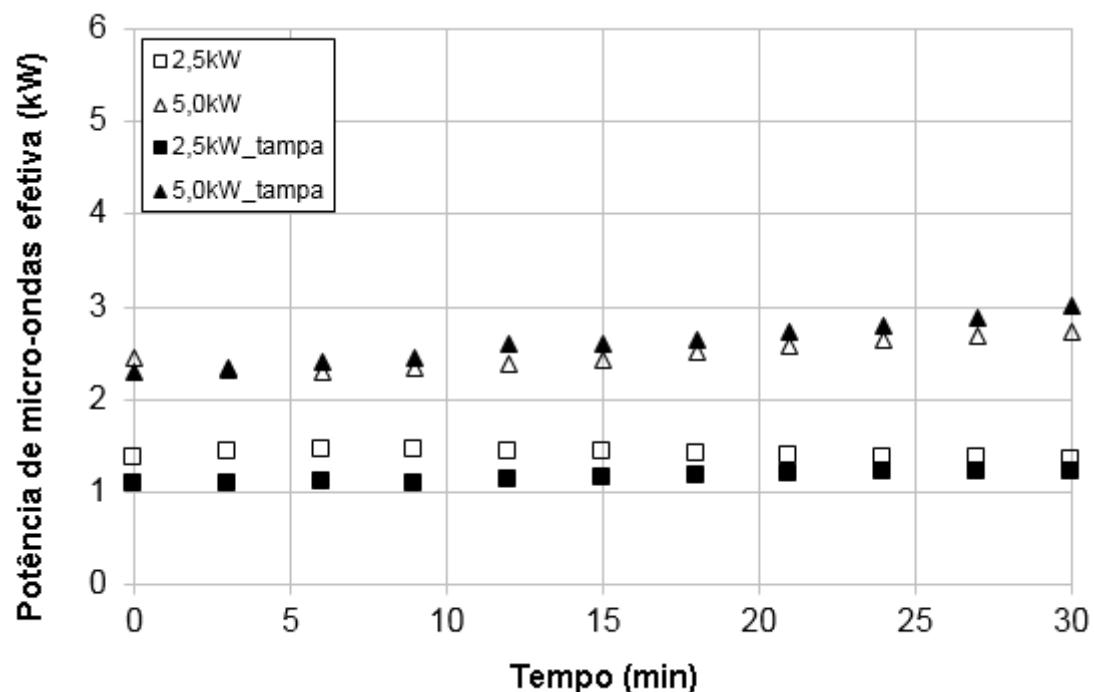


Figura 10 – Perfil da evolução da potência de micro-ondas efetiva (kW) no interior da cavidade.

As curvas de redução apresentadas pela Figura 8 mostraram que os ensaios realizados com o cadinho destampado obteve melhor resultado, em torno de 62% de taxa de reação alcançada pelos dois níveis de micro-ondas estudados comparado com o cadinho tampado. Isto mostra claramente que a energia de micro-ondas em contato direto com o substrato, no caso as pelotas, influenciou positivamente no resultado. Inicialmente, esperava-se que os ensaios com cadinhos tampados os resultados seriam melhores devido o carbeto de silício possuir altas perdas dielétricas frente as ondas eletromagnéticas e com isso atingir altas temperaturas reduzindo assim a carga em 100%. Apesar do carbeto de silício possuir uma constante dielétrica que favoreça a absorção das micro-ondas, o cadinho com tampa utilizado nestes ensaios não absorveu a potência disponível no interior da cavidade devido provavelmente a mudança do seu formato com a colocação da tampa, isto é, com a mudança da geometria da carga frente as micro-ondas. Esta é uma variável que será estudada posteriormente. Outro fator também a ser considerado é que as pelotas possuem uma menor compactação em relação a tampa, e isso faz com que as micro-ondas interagem com mais facilidade no substrato e consiga assim melhores resultados. Nenhum ensaio atingiu 100% de redução e isto se deve provavelmente à perda de calor para o meio ambiente por falta de isolação térmica, que pode ser comprovado através dos resultados obtidos nos experimentos mostrados na Figura 9 que mostra temperaturas inferiores a temperatura de redução ($\sim 1350^{\circ}\text{C}$). Observa-se através da Figura 10 uma disponibilidade de potência de micro-ondas no interior do forno que deve ser necessária para alcançar tal objetivo. Deste modo o próximo trabalho contemplará um estudo mais aprofundado sobre o uso de isolantes térmicos no interior do forno e nas paredes externas também, se for o caso, para diminuir as perdas de energia para o sistema como um todo.

Conclusões

A conclusão deste trabalho é que houve um avanço em relação aos resultados de taxa de reação encontrados na 1^a 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 isolação térmica interna e externamente ao forno.

Referências Bibliográficas

- Rosenqvist, T. (1974) Principles of extractive metallurgy, 1nd 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 - 1^a Fase (2016). *Anais do 8º Seminário Mauá de Iniciação Científica*.