

FERRO-CROMO ALTO CARBONO PELO PROCESSO DE AUTO-REDUÇÃO: EFEITOS DE TEMPERATURA E ADITIVOS¹

Adolfo Pillihuaman Zambrano²

Cyro Takano³

Marcelo Breda Mourão³

Solon Yasuhiko Tagusagawa⁴

Resumo

Este trabalho analisa os efeitos de temperatura de redução, adição de ferro-silício e de agentes fluxantes na obtenção de ferro-cromo alto carbono pelo processo de auto-redução. A utilização de aglomerados auto-redutores têm-se mostrado eficiente 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, seja economizando energia elétrica. Pelotas auto-redutoras de cromita brasileira contendo coque de petróleo, ferro-silício, com e sem adição de agentes fluxantes foram aglomeradas utilizando cimento Portland. As mesmas foram ensaiadas às temperaturas de 1.500°C, 1.550°C e 1.600 °C para se analisar o comportamento da evolução de redução. Os produtos obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) para determinação química. Observou-se um efeito marcante no tempo de redução com diminuição de 30 para 10 minutos para atingir a fração de redução de 0,98 com o aumento de temperatura de 1.500°C para 1.550°C. Não se verificou efeito significativo no tempo de redução com o aumento de temperatura de 1.550°C para 1.600 °C. O efeito sinérgico da adição de 2% de ferro-silício na redução carbotérmica diminui em seis vezes o tempo necessário para redução total. As adições de fluxantes para baixar a temperatura *liquidus* da escória prejudicou a velocidade de redução principalmente pela reação gás/sólido.

Palavras-chave: Ferro-cromo; Auto-redução; Aglomerados auto-redutores.

HIGH CARBON FERRO-CHROMIUM BY SELF-REDUCING PROCESS: INFLUENCE OF TEMPERATURE AND ADITIVES

Abstract

This paper discusses the effects of temperature, addition of ferro-silicon and fluxing agents for the production of high carbon ferro-chromium by self-reducing process. The use of self-reducing agglomerates for ferro-alloys production is becoming an emerging processing technology due to lowering the electric energy consumption and improving the metal recovery in comparison with traditional ones. The self-reducing pellets were composed by chromite, petroleum coke, cement and small (2%) addition of ferro-silicon. The slag composition in some pellets was adjusted by addition of fluxing agents. The reduction of pellets was carried out at 1773K (1500°C), 1823K (1550°C) and 1873K (1600°C) by using induction furnace. The products obtained, containing slag and metallic phases, were analyzed by scanning electron microscopy and chemical analyses (XEDS). By increasing temperature from 1773K to 1823K large effect on the reduction time was observed. It decreased from 30 minutes to 10 minutes, for reaching around 0.98 reduction fraction. No significant effect on reduction time was observed when the reduction temperature was increased from 1823K to 1873K. At 1773K, the addition of 2% of ferro-silicon in the pellet has resulted in an increasing reaction rate of around 6 times, in comparison with agglomerate without this addition. The addition of fluxing agents (silica and hydrated lime) has effect on reduction time (inverse relationship) and the pellets become less porous after reduction.

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

¹ Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.

² Doutor em Eng. Metalúrgica. 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

⁴ Membro da ABM. Engenheiro Metalurgista.

1 INTRODUÇÃO

A produção de ferro-cromo alto-carbono pelo processo tradicional em forno elétrico a arco submerso é de alta intensidade de consumo de energia elétrica da ordem de 3.500 kWh/t a 4.000 kWh/t de liga. Carregando-se o forno com pre-reduzidos, no nível de 65% de redução, economiza-se da ordem de 1.000 kWh/t de liga.⁽¹⁾ Melhorias ainda maiores podem ser obtidas se a pré-redução de 95% de metalização for viabilizada. O forno elétrico seria então utilizado apenas para fusão, acerto da composição da escória e para separação metal/escória. Este trabalho contribui para entender a evolução da redução, até atingir níveis de metalização acima de 95%, por efeito da variação de temperatura,⁽²⁻⁵⁾ de adição de agente exotérmico⁽⁶⁾ e adição de componentes formadores de escória em pelotas auto-redutoras de cromita.^(7,8)

A literatura⁽²⁻⁵⁾ cita um efeito muito sensível do aumento de temperatura no aumento da velocidade de redução de cromita por carbono (CO), porém os resultados são até 1.500°C. Neste trabalho estão mostrados os efeitos até 1.600°C.

Quanto à adição de agentes exotérmicos, em pequenas quantidades, os resultados anteriores⁽⁶⁾ já mostraram os efeitos benéficos por induzir uma aceleração da reação carbotérmica da cromita, que é bastante endotérmica. Neste trabalho, a evolução da reação sob o ponto de vista micrográfico também é analisada.

A redução de cromita é bastante complexa⁽⁹⁾ e os possíveis mecanismos envolvem: i) redução via CO/cromita; ii) redução C/cromita; iii) redução via C dissolvido na fase metálica/cromita; iv) redução do CrO dissolvido pelo carbono da fase metálica e v) reação de Boudouard com carbono da fase metálica. O mecanismo de redução gás/sólido (CO/cromita) é o mais desejável e fica prejudicado quando se inicia a formação de uma escória com os componentes das cinzas do redutor, da ganga do minério, da composição do aglomerante e de adições de fluxantes⁽⁹⁾. Esta composição vai resultar numa temperatura *líquidus* da escória que intervém diretamente no processo de redução no estado sólido e vai se modificando, tornando-se mais refratária, à medida que os óxidos refratários (principalmente alumina e magnésia) da cromita vão se dissolvendo nessa escória inicialmente formada. Uma temperatura *líquidus* baixa da escória propicia a dissolução da cromita antes de sua completa redução e o mecanismo de redução tipo reação metal-escória, mais lento passa a predominar.

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. A Tabela 1 mostra a composição química dos materiais e a composição das pelotas. O concentrado de cromita é um mineral complexo contendo principalmente óxidos de cromo, ferro, alumínio e cálcio, e ganga de silicato de magnésio. Após cura e secagem, as pelotas foram submetidas aos ensaios de redução, num sistema especial com aquecimento indutivo e circulação de argônio de 2 L/min.⁽⁹⁾ As pelotas frias foram colocadas diretamente no cadinho já aquecido e estabilizado a dadas temperaturas e mantidas por tempo estipulado. Desligava-se o forno e deixava-se esfriar até temperatura ambiente. A fração de reação foi determinada pela pesagem antes e após o ensaio e comparada com a perda máxima de peso (correspondente à fração unitária). Nos

ensaios foram utilizados cadinhos de grafita com diâmetro interno = 40 mm e altura interna = 50 mm.

Os tamanhos das partículas de todos os materiais utilizados eram todas menores que 0,147mm.

Tabela 1. Composição química dos materiais e composição das Pelotas (%)

Componentes	Cromita	Coque de petróleo	Cimento	Fe-Si	Sílica	Cal dolomítica
Cr ₂ O ₃	41,2					
Fe ₂ O ₃	-		2,78			
FeO	16,86					
SiO ₂	5,66		19,0		100	4
Al ₂ O ₃	17,29		4,92			
MgO	15,63		0,55			31,7
CaO	0,38		64,3			57,4
CaO livre			1,01			
CO ₂						
Material volátil		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			
Composição das pelotas (%)						
P1	77,6	17,4	5	0	0	0
P2	76,0	17,0	5	2	0	0
P3	70,5	15,8	5	2	2,9	3,8

A Figura 1 e a Tabela 2 mostram a fotomicrografia do MEV e a análise por EDS mostrando os compostos do concentrado de cromita. As partículas 2 e 5 são cromitas, sendo a 2 mais rica em ferro. A partícula 4 é uma ganga constituída principalmente por silicato de magnésio.

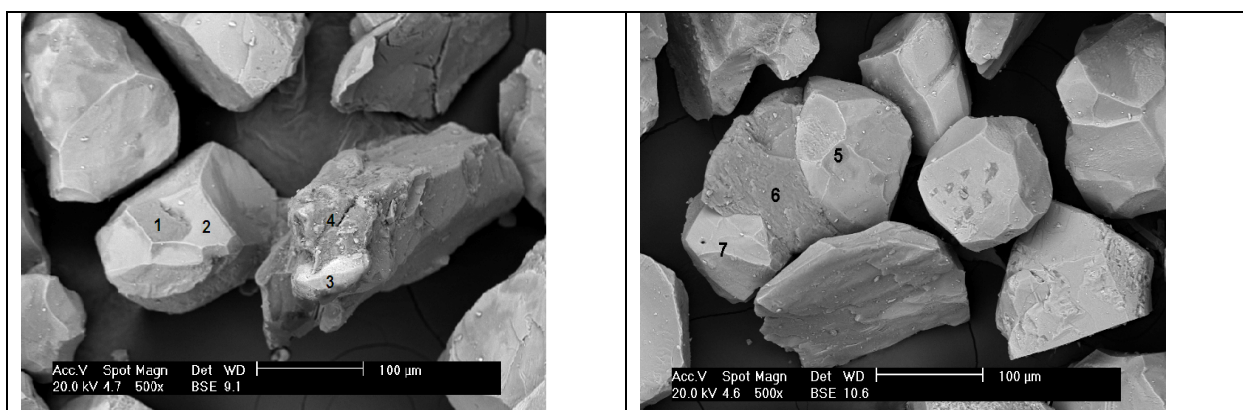


Figura 1. Microfotografia do minério de cromita (concentrado Jacurici), que apresenta três diferentes compostos.

Tabela 2. Composição química das fases presentes, identificadas na Figura 1

Fase		O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
1	ganga	17,83	25,58	2,66	42,5	0,35	4,77	6,31
2	cromita	10,64	11,58	13,70	1,28	0,46	41,87	20,47
3	cromita	11,01	6,66	4,94	1,86	0,35	55,06	20,12
4	ganga	30,67	24,88	2,2	35,13	0,86	1,67	4,59
5	cromita	15,62	13,41	14,92	1,67	0,21	38,32	15,85
6	ganga	21,27	27,07	1,85	38,75	0,38	2,47	8,22
7	cromita	13,73	6,48	1,51	3,26	0,32	56,22	18,48

A ganga é constituída principalmente de silicato de magnésio, contendo pouco cromo e ferro; a cromita é um composto complexo com teores variáveis de óxidos de cromo, de ferro, de magnésio e alumínio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Evolução da Redução (Fração de Reação com o Tempo e Temperatura)

3.1.1 Efeito de temperatura

A Figura 2 mostra que o tempo necessário para atingir fração de reação unitária para pelota P1, sem adição de Fe-Si, é bastante sensível ao aumento de temperatura do ensaio de redução de 1.500°C para 1.550°C (da ordem de 5 vezes mais rápido a 1.550°C), porém não se nota muita diferença no comportamento nas temperaturas 1.550°C e 1.600°C.

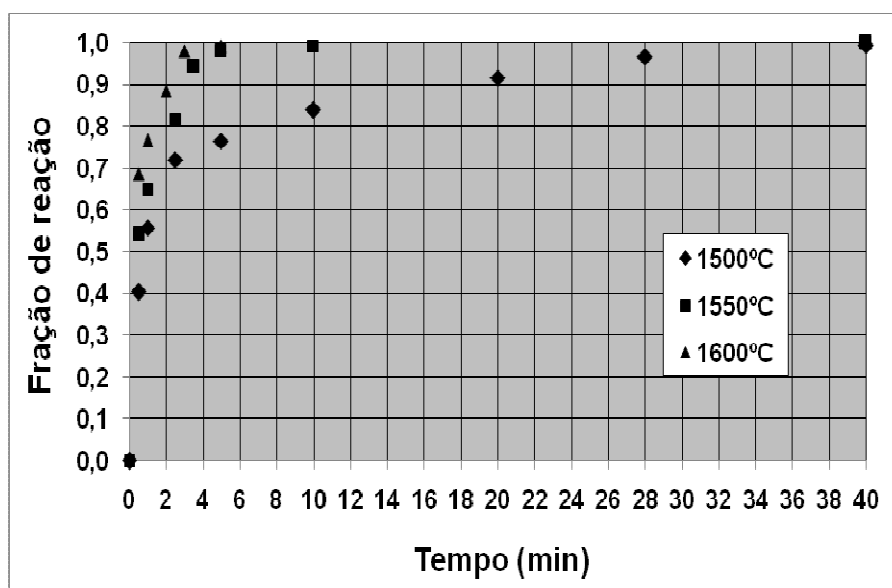


Figura 2. Evolução da redução ao longo do tempo com diferentes temperaturas para pelota P1 (0% Fe-Si).

3.1.2 Efeito da adição de Fe-Si

A adição de um componente que resulte em reação exotérmica numa pelota auto-redutora de cromita com carbono apresenta um efeito muito sensível aumentando a velocidade de redução. Pode-se verificar na Figura 2 (sem adição de Fe-Si) e Figura 3 (com adição de 2% Fe-Si), que a 1.500°C, o tempo para redução completa de cromita foi da ordem de 6 vezes mais rápido com pelota contendo o ativador exotérmico (aproximadamente 36 minutos para pelota sem Fe-Si contra

apenas 6 minutos com adição de 2% de Fe-Si) para redução carbotérmica de cromita (bastante endotérmica). A temperaturas de 1.550°C e de 1.600°C o efeito foi menos sensível, porém ainda continuou duas vezes mais rápido. A hipótese mais plausível para explicar este efeito é que as reações exotérmicas ocorrendo em micro-regiões no interior das pelotas fornecem parcialmente o calor necessário para reação bastante endotérmica de redução carbotérmica de cromita. Esta hipótese é corroborada pelos melhores resultados verificados a baixa temperatura de ensaio de redução.

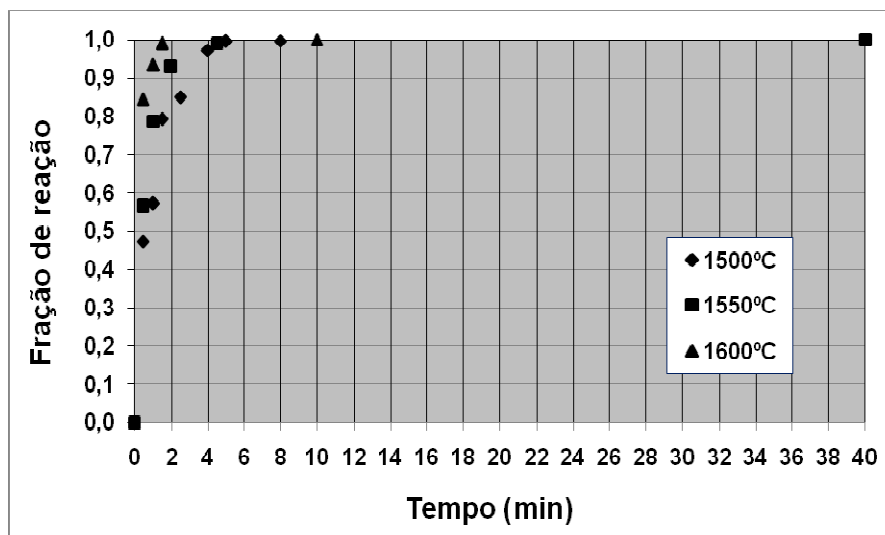


Figura 3. Evolução da redução ao longo do tempo com diferentes temperaturas para pelota P2 (2% Fe-Si).

3.1.3 Efeito da adição de componentes formadores de escória inicial

Os resultados mostrados na Figura 4 confirmam o conceito de que a velocidade de redução é diminuída quando se forma uma escória inicial⁽⁹⁾ antes da reação gás/sólido se completar. A pelota P3 foi projetada para se ter uma composição da escória inicial tal que a temperatura *liquidus* da mesma fosse de 1.500°C. Pelota P2, sem adição de componentes formadores de escoria, completou a redução com tempo praticamente duas vezes mais rápido que a pelota P3. As Figuras 6 (P2) e 9 (P3) mostram que a escória se formou mais extensivamente em P3 do que em P2. Após a formação de uma escória inicial, as partículas de cromita são encobertas por esta escória e o mecanismo principal de redução muda de gás/sólido para escória/metálico (óxido de cromo dissolvido na escória pelo carbono dissolvido no ferro-cromo).

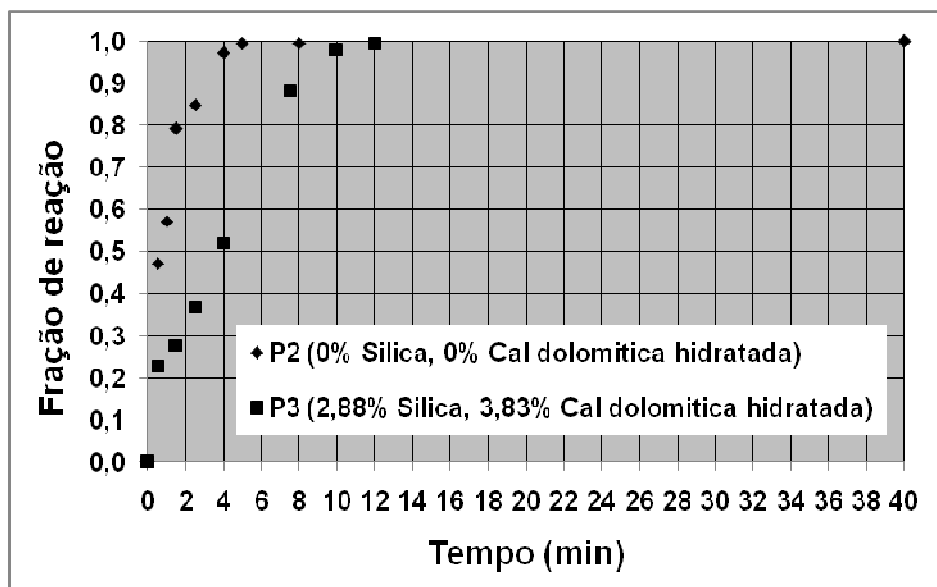


Figura 4. Evolução da redução ao longo do tempo a 1.500°C para pelotas P2 e P3 (com e sem adição de componentes formadores de escória).

3.2 Análises das Micrografias

3.2.1 Evolução microestrutural

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam a evolução microestrutural da redução de cromita, no centro da pelota P1, após os ensaios a 1.500°C por 2,5 minutos, 10 minutos e 28 minutos, respectivamente. Inicialmente, a fase metálica contém alto teor de Fe e baixo teor de Cr (indicação 1, Figura 5) decorrente da redução principalmente de partículas finas de cromita. Partículas maiores de cromita apresentam apenas redução incipiente (indicação 3, Figura 5). Fase metálica está também envolvendo superfície das partículas de coque (indicação 5, Figura 5). A fase metálica formada até este estágio apresentou uma razoável coalescência.

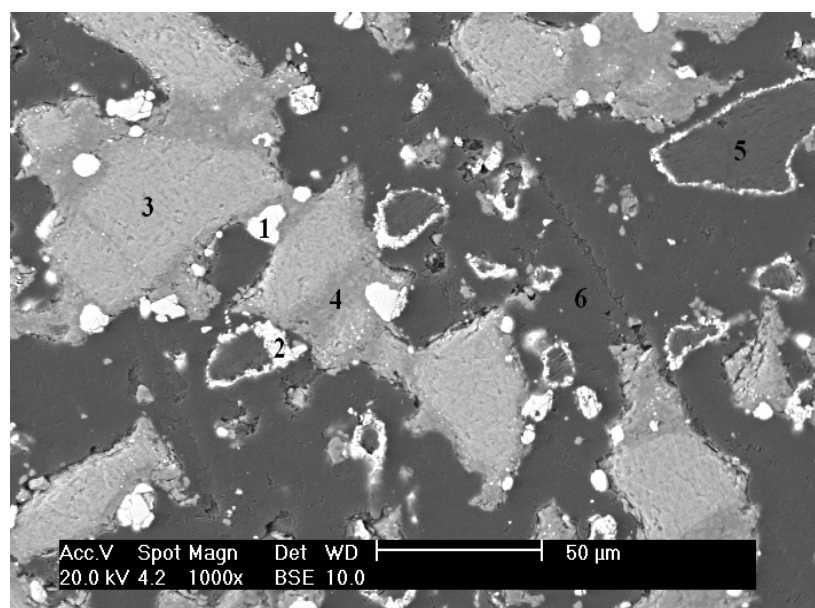


Figura 5. Imagem de elétrons retro-espalhados da parte central da pelota P1, a 1.500°C, depois de 2,5 minutos. Indicações 1 e 2: fase metálica; 3: cromita; 4: escória; 5: coque; e 6: porosidade.

A Figura 6 mostra que, após 10 minutos à temperatura de 1.500°C, as partículas grandes originais de cromita estão praticamente reduzidas (indicação 3, Figura 6) com fase metálica se difundindo para a sua superfície e deixando na região periférica da cromita original compostos bastante refratários de aluminato de cálcio resultantes dos componentes originais da cromita. Esta fase com o tempo vai se dissolvendo formando uma “escória” (indicação 2, Figura 7) e liberando partículas finas da fase metálica propiciando-lhes maior coalescência (indicação 1, Figura 7). A evolução da reação quando se atinge fração unitária de reação está mostrada na Figura 7. Verifica-se também nessa figura que a “escória” bastante refratária manteve a integridade da pelota e prejudicou a separação metal/escória.

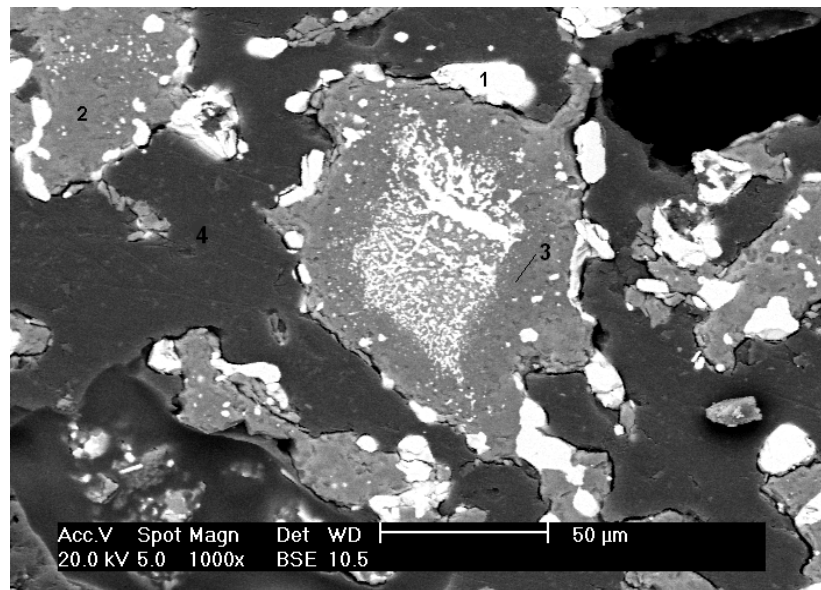


Figura 6. Imagem de elétrons retro-espalhados da parte central da pelota P1, a 1.500°C, depois de 10 minutos. Indicações 1: fase metálica; 2: silicato de magnésio (ganga) 3: partículas de cromita parcialmente reduzidas; 4: porosidade.

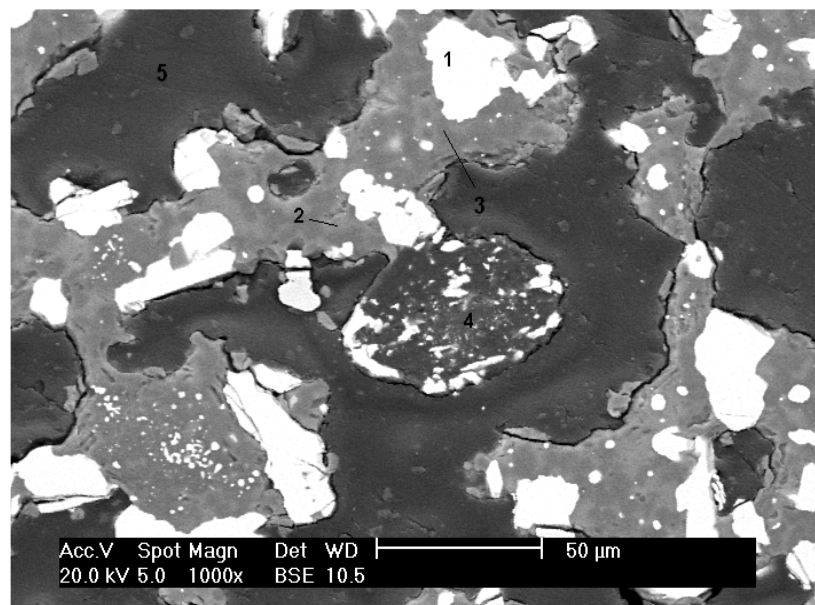


Figura 7. Imagem de elétrons retro-espalhados da parte central da pelota P1, a 1.500°C, depois de 28 minutos. Indicações 1: fase metálica; 2: fase escória. Fração de reação de 0,98.

As evoluções microestruturais das pelotas P2 (contendo 2% Fe-Si) e P3 (contendo componentes formadores de escória) foram bastante semelhantes às da pelota P1, como já discutido. As Figuras 7, 8 e 9 apresentam aspectos microestruturais das pelotas P1, P2 e P3 ao atingirem reduções praticamente completas. Nota-se um coalescimento melhor (indicação 1, Figura 9), inicialmente, da pelota P3, decorrente de formação de uma escória inicial flúida, porém à medida que esta escória foi dissolvendo os óxidos refratários das partículas de cromita ela se tornou viscosa. Na pelota P3 verificou-se também uma grande contração devido ao preenchimento das porosidades pela escória inicialmente formada.

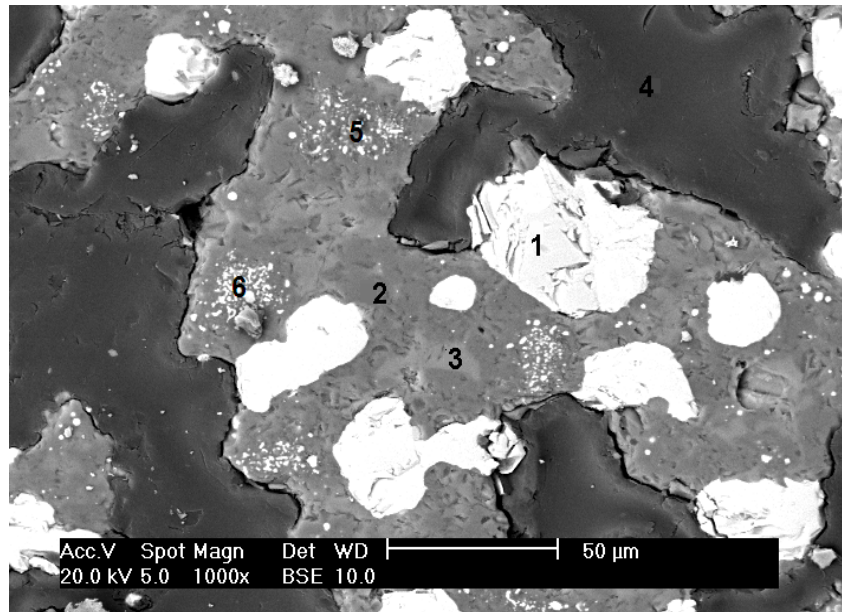


Figura 8. Imagem de elétrons retro-espalhados da parte central da pelota P2 (com 2% Fe-75%Si), a 1.500°C, depois de 5 minutos. Indicações 1: fase metálica; 2 e 3: fase escória. Fração de reação de 0,99.

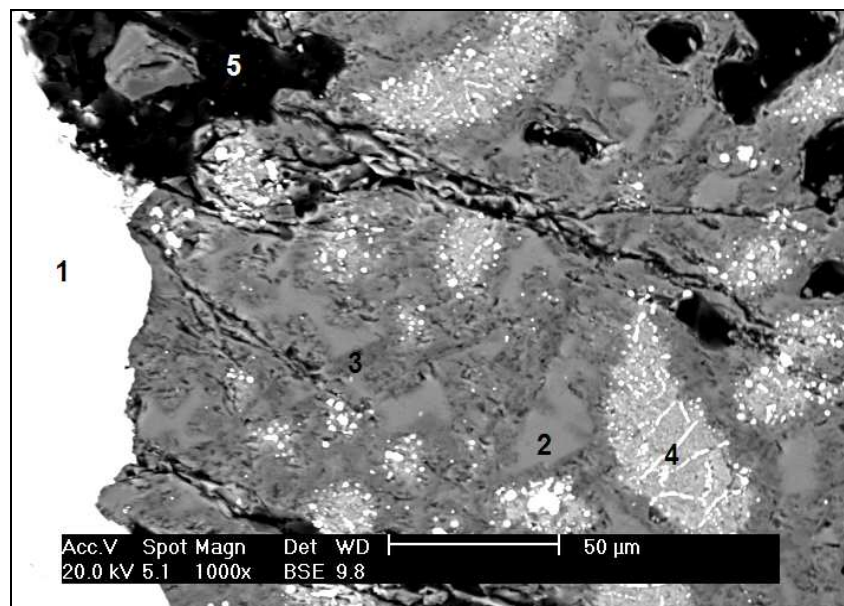


Figura 9. Imagem de elétrons retro-espalhados da parte central da pelota P3 (com 2%Fe-Si e adição de fluxantes), a 1.500°C, depois de 12 minutos. Indicações 1: fase metálica; 2 e 3: fase escória; 4: cromita reduzida. Fração de reação de 0,98.

A Tabela 3 mostra os resultados de composição química das fases obtidas por EDS e indicadas nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9.

Os resultados da evolução microestrutural de redução de cromita corroboram o comportamento dessa reação em função da fração de redução com o tempo e temperatura.

Tabela 3. Composição química (%), por EDS, das fases indicadas nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9

Indicação	O	C	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
Figura 5								
1	-	8,5	-	-	0,5	-	46,5	43,6
2	-	9,2	-	-	0,6	-	58,1	31,2
3	11,5	-	12,3	14,7	0,5	0,3	42,6	18,1
4	16,5	-	28,0	24,0	20,5	8,9	1,1	1
Figura 6								
1	-	10	-	-	0,3	-	63,3	26,2
2	24,2	-	31,8	0,4	30,3	10,5	2,1	0,7
3	21,4	-	37,4	32,2	5,2	2,1	1,2	0,5
Figura 7								
1	-	8,1	-	-	0,3	-	70,6	21,0
2	17,2	-	16,7	7,6	26,8	29,8	1,1	0,7
Figura 8								
1	-	4,3	-	-	1,1	-	60,1	33,7
2	18,3	-	37,9	4,8	32,9	4,3	1,0	0,8
3	18,4	-	5,1	11,8	30,2	33,1	0,8	0,7
Figura 9								
1	-	7,8	-	-	0,4	-	74,0	17,4
2	17,6	-	7,5	12,9	31,6	26,3	3,6	0,5
3	20,2	-	40,1	1,0	34,4	1,2	2,6	0,4

4 CONCLUSÕES

- (1) A redução carbotérmica de aglomerados auto-redutores de cromita melhora sensivelmente com o aumento de temperatura desde que o mecanismo principal de reação seja via intermediários gasosos.
- (2) Inicialmente as partículas finas de cromita são reduzidas e a fase metálica tende a coalescer na região periférica de partículas grandes de cromita e na superfície de partículas de coque.
- (3) Fase metálica difunde da parte interna de partículas originais de cromita e tende a coalescer ao redor dela.
- (4) Após a redução, a coalescência da fase metálica é prejudicada pela presença de fases refratárias componentes da cromita original (aluminato de magnésio).
- (5) Adição de pequenas quantidades (2%) de Fe-Si diminui o tempo para redução completa em até 6 vezes, à temperatura de 1500°C.
- (6) A presença de componentes nos aglomerados que favoreçam a formação de uma escória inicial, antes que a redução seja completa, afeta fortemente a velocidade de redução, negativamente.

Agradecimentos

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico)

REFERENCIAS

- 1 Niayesh, M.J.; Fletcher, G. W. An assessment of smelting reduction processes in the production of Fe-Cr-C alloys. Ranburg, Council for Mineral Technology. Mintek Review 6, p. 21-27, 1987.
- 2 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.
- 3 Ding, Y. L.; Warner, N. A.; Merchant, A. J. Reduction of chromite with CaO-SiO₂ fluxes. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. v. 26, p. 55-63, 1997.
- 4 Lekatou, A.; Walker, R. D. Solid State Reduction of Chromite Concentrate: Melting of Prereduced Chromite. *Ironmaking and Steelmaking*. v. 22, n. 5, p. 378-92, 1995.
- 5 Nafziger, R. H.; Tress, J. E.; Paige, J. I. Carbothermic reduction of domestic chromites. *Metallurgical Transactions B*. v. 10B, p. 5-14, 1979.
- 6 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, p. 1-4, 2006.
- 7 Van Deventer, J. S. J. The effect of additives on the reduction of chromite by graphite: isothermal kinetic study. *Thermochimica Acta*, v. 127, p. 25-35, Elsevier; Science BV, Amsterdam, 1988.
- 8 Jansson, A.; Brabie, V.; Fabo, E.; Jansson, S. Slag formation and its role in the ferrochromium production. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. v. 31, p. 314-320, 2002.
- 9 Takano C, Zambrano A P, Nogueira A E A, Mourao M B, Iguchi Y. Chromites Reduction Reaction Mechanisms in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1773 K. *ISIJ International*, v. 47, n. 11, p. 1585-1589, 2007.