

OBTENÇÃO DE FERRO-CROMO ALTO CARBONO A PARTIR DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE CROMITA PELO PROCESSO DE REDUÇÃO-FUSÃO¹

Adolfo Pillihuaman Zambrano²
Cyro Takano³
Marcelo Breda Mourão³
Solon Yasuhiko Tagusagawa⁴

Resumo

Este trabalho mostra uma rota tecnológica para a obtenção da liga ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), baseado no processo de redução-fusão sobre banho metálico. A utilização de aglomerados auto-redutores têm-se mostrado eficiente na redução de cromitas para produção de 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 e ferro-silício, foram aglomeradas com cimento Portland ou melaço e cal virgem hidratada. Foram carregadas 200 g destas pelotas sobre o banho de FeCrAC e observou-se a evolução de sua redução no estado sólido. Após 20 minutos, as pelotas ainda estavam integras na superfície do banho e a temperatura medida foi de 1773K (1500°C). Passados mais 20 minutos, as pelotas começaram a amolecer e fundir. A temperatura do banho atingiu 1873K (1600°C), ocorrendo a separação metal-escória. Os produtos obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por EDS para determinação química, obtendo-se uma recuperação de cromo de 99,0%.

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

HIGH CARBON FERRO-CROMIUM FROM SELF-REDUCING PELLETS OF CHROMITE BY REDUCTION-SMELTING PROCESS

Abstract

One technological route for obtaining high carbon ferro-chromium (HCFeCr), based on reduction and melting process on metallic bath was studied. It was already presented that the utilization of self-reducing pellets of chromite is an efficient process for production of HCFeCr due to improving the reduction rate, increasing the chromium recovery and saving electric energy. Self-reducing pellets of Brazilian chromite with petroleum coke and ferro-silicon were agglomerated with Portland cement or molasses and hydrated lime. These pellets were charged on HCFeCr bath and the reduction behavior was observed. The pellets did not disintegrate after 15 minutes. The measured temperature was 1773K (1500°C). After 20 minutes more, the pellets started to melt. The temperature achieved 1873K (1600°C) and the metal/slag separation occurred. Final products (metal and slag) were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and chemical analysis (XEDS). The metal recovery yield reached 99.0%.

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

¹ Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, 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

O futuro da indústria de ferro-ligas depende da eficiência da produção existente, minimizando custos. Igualmente importante é o desenvolvimento de um processo inovador de redução carbotérmica, mais flexível e mais eficiente. O processo de redução-fusão utilizando-se pelotas auto-redutoras de cromita teria potencial para cumprir estes objetivos e é atrativo quanto à recuperação de cromo.

Vários trabalhos foram publicados enfocando a redução de aglomerados sinterizados de cromita ou minério de cromo (briquetes cilíndricos), não auto-redutores, em que um só briquete (~4 g) foi carregado em banho de liga Fe-Cr-C-Si.⁽¹⁻⁵⁾ Destes trabalhos, podem se extrair as conclusões que se seguem.

A redução da cromita ou óxido de cromo por carbono dissolvido na liga Fe-Cr é favorecida pelas altas temperaturas (acima de 1600°C), pelo alto teor de carbono do banho (carbono saturado), pela alta taxa de agitação do briquete⁽¹⁻⁵⁾, e pela adição do silício no banho metálico.^(3,4) O efeito do teor de cromo do banho metálico na velocidade de redução é inconclusivo. Demir e Eric^(3,4) afirmam que a adição de cromo no banho metálico Fe-C (carbono saturado) incrementa a taxa de redução da cromita. Sevinc e Elliot⁽¹⁾ mostram um efeito negativo da adição de cromo influenciando a taxa de redução da cromita e Uslu e Eric⁽⁵⁾ mostram uma relação direta entre a taxa de redução da cromita com o teor de Cr, mas até 50%. Acima desse valor a taxa de redução diminui.

A velocidade de redução de uma cromita sinterizada (1.400°C, 3 horas) ou de briquetes cilíndricos de óxido de cromo em banhos líquidos Fe-C é muito baixa.⁽³⁾ Por exemplo, obtem-se 8% de redução para um tempo de 100 minutos a 1.873K (1.600°C) com ou sem agitação do briquete. Reduções de até 80% podem ser obtidas com adições de até 50% de Cr e 4% de Si⁽⁴⁾ no banho metálico de Fe-C (carbono saturado) a 1.873K (1.600°C), por pelo menos 100 minutos.

É sabido que aglomerados auto-redutores são uma alternativa para melhorar a cinética de redução. Adicionalmente, o processo de redução-fusão está sendo consolidado a nível industrial pela Tecnored na planta da Gerdau (Pindamonhangaba), em que se utilizam briquetes auto-redutores de hematita para produzir gusa, matéria prima para aciaria elétrica.

Na presente pesquisa, foi considerada a tecnologia de redução-fusão de aglomerados auto-redutores, objetivando as seguintes vantagens tecnológicas e econômicas:

- a redução e posterior fusão se realizam num único forno, com melhor eficiência térmica;
- não há problemas de re-oxidação das pelotas por ter redução e fusão num mesmo forno e sequencialmente; e
- carregam-se aglomerados auto-redutores (pelotas ou briquetes) de cura a frio para obter a liga almejada.

Tendo em vista os resultados promissores da redução da pelota contendo 17% coque de petróleo, 2% Fe-75%Si em ensaios de laboratório,⁽⁶⁻⁸⁾ este trabalho apresenta os resultados de experiências redução-fusão, em que estas pelotas auto-redutoras de cromita foram processadas num forno de indução para a produção de FeCrAC. Adições foram feitas na pelota para fluidificar a escória e ter uma boa separação metal-escória. Neste caso, o metal e a escória se fundiriam a 1.873K (1.600°C).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram finos de cromita brasileira; finos de coque de petróleo; finos de ferro-silício, cimento Portland ARI, cal virgem previamente hidratada e melaço. A composição química dos materiais está mostrada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos materiais (%)

Componentes	Cromita	Coque de petróleo	Cimento	Fe-Si	Cal Virgem
Cr ₂ O ₃	41,2				
Fe ₂ O ₃	-		2,8		
FeO	16,9				
SiO ₂	5,7		19,0		1,9
Al ₂ O ₃	17,3		4,9		
MgO	15,6		0,6		0,5
CaO	0,4		64,3		90,0
CaO livre			1,0		
Material volátil		10,8			
Fe total	13,1			5,0	
P	0,007				
C fixo		88,8			
Cinzas		0,4			
S		0,8			
Si				75,0	
Ca				0,14	
SO ₂			2,6		
K ₂ O			0,7		
Na ₂ O			0,04		
Outros			4,0		2,5

A mistura de materiais utilizados para a confecção das pelotas auto-redutoras está na Tabela 2. As pelotas tipo A foram aglomeradas com cimento e cal, enquanto que a tipo B com melaço e cal.

Tabela 2. Composição das pelotas (% massa)

Pelota	A	B
Concentrado de Cromita	69,9	70,7
Coque de petróleo	15,6	15,8
Fe-Si (75%Si)	2,0	2,0
Cimento Portland ARI	5,0	-
Melaço	-	2,0
Cal virgem hidratada	9,9	12,6

Banho metálico: A liga comercial (875 g) de FeCrAC utilizada na formação do banho metálico foi gentilmente fornecida pela Ferroligas da Bahia S. A. (Ferbasa). A Tabela 3 apresenta a composição química.

Tabela 3. Composição química do FeCrAC da Ferbasa⁽⁹⁾

%Cr	%C max	%Si max	%P max	%S max
50-55	6-9	5	0,035	0,03

Após a secagem (393K por 24 horas) em estufa, as pelotas (~200 g) foram submetidas ao ensaio de redução-fusão sobre banho metálico. Para tanto, utilizou-

se um forno de indução, contendo um cadinho de grafita, com uma carga de 875 g de liga comercial FeCrAC (Figura 1). Após a fusão desta liga, a temperatura do banho foi controlada a 1.600°C.

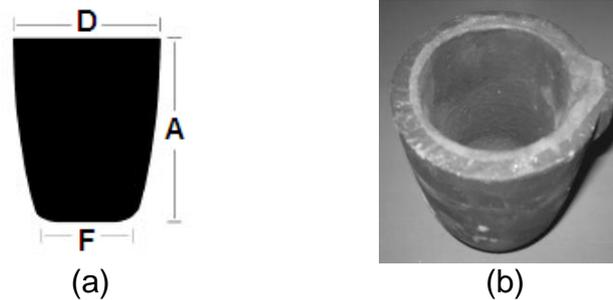


Figura 1. (a) Desenho do cadinho, A = 135 mm, D = 105 mm e F = 75 mm (b) Vista geral do cadinho de grafite utilizado nos ensaios de redução-fusão.

As 200 gramas de pelotas frias e secas foram divididas em 3 cargas (~66,7g cada). A primeira carga foi adicionada sobre o banho de FeCrAC (Figura 2), insuflando-se argônio (2 l/min) por cima, para evitar a oxidação. Após 20 minutos, a temperatura das pelotas atingia 1.500°C. Foi mantida a esta temperatura durante 25 minutos quando ocorreu a fusão completa. Observou-se o início da fusão 5 minutos antes dessa fusão total. Aos 15 minutos a esta temperatura uma pelota foi retirada e resfriada com argônio para posterior caracterização, mostrando que a esta temperatura, 15 minutos são suficientes para se obter uma redução total da cromita.

Uma vez fundido a primeira carga de pelotas se adicionou a segunda carga, esperando a sua redução e fusão. Repetiu-se o procedimento para a terceira carga. Cada ciclo de carga foi de aproximadamente 45 minutos, como no esquema mostrado na Figura 3.

Após a fusão completa da terceira carga, o cadinho de grafita foi retirado do forno e os produtos finais – metal e escória solidificaram dentro do cadinho.

Durante o ensaio não se verificou a desintegração das pelotas independente das composições ensaiadas.

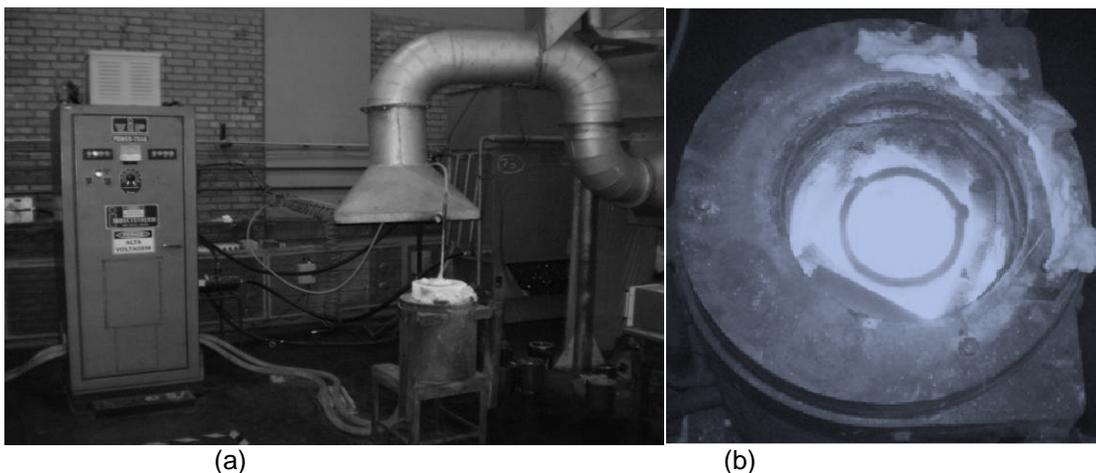


Figura 2. (a) Forno de indução e seus equipamentos auxiliares. (b) Forno de indução, mostrando o cadinho de grafita.

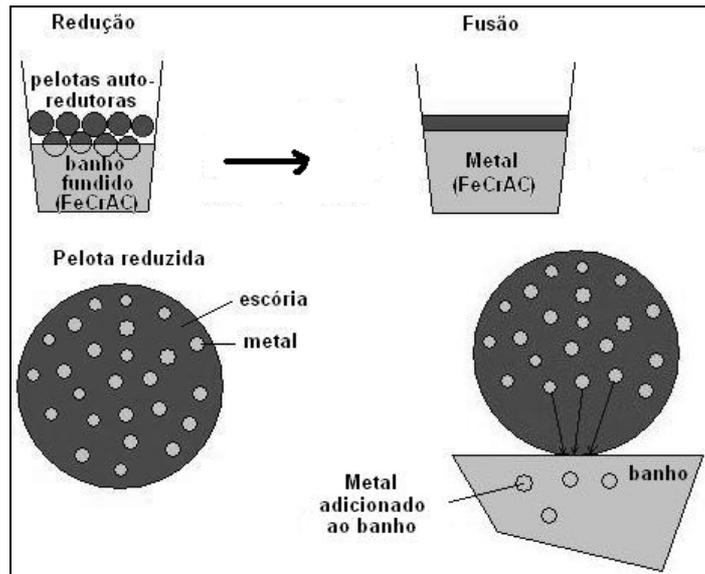


Figura 3. Esquema do processo redução-fusão em banho fundido (FeCrAC) das pelotas auto-redutoras de cromita.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4 mostra a imagem de elétrons retro-espalhados da pelota após 15 minutos de permanência na superfície do banho metálico. Como pode se observar, houve uma redução da cromita, atingindo-se praticamente fração de reação unitária, com alto teor de cromo na fase metálica (62,0%) (indicação 1, Tabela 4) e baixo teor de cromo na escória adjacente ao metal (~1,5%) (indicação 2 e 3, Tabela 4).

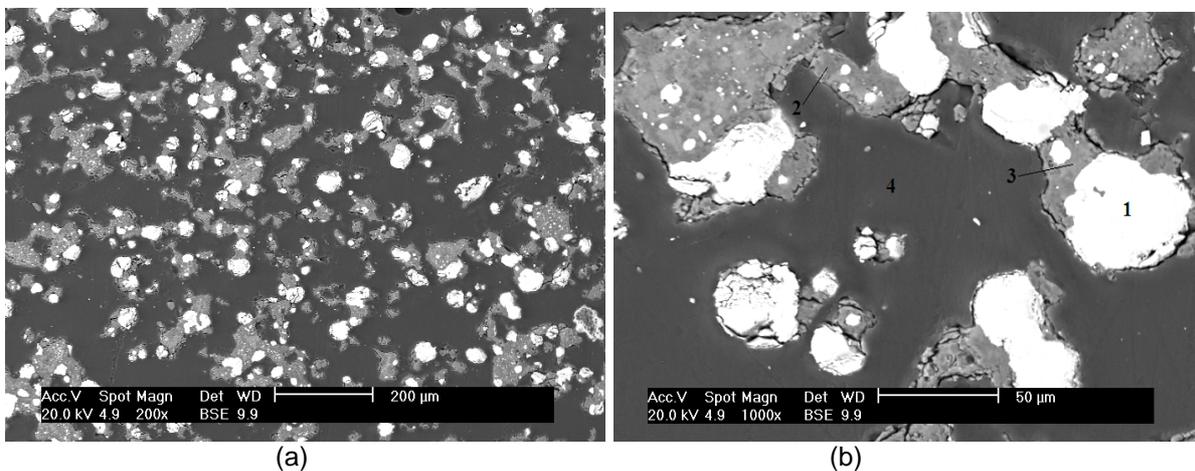


Figura 4. Imagem de elétrons retro-espalhados da pelota após 15 minutos de permanência na superfície do banho metálico (FeCrAC) (a) 200x, (b) 1000x.

Tabela 4. Composição química dos pontos identificados na Figura 4b

%massa	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	7,2	-	-	1,2	-	0,4	0,2	62,0	28,8
2	21,0	-	16,8	34,6	11,8	13,0	-	-	1,9	0,7
3	17,2	-	9,2	1,3	24,0	46,5	-	-	0,9	0,8
4	Resina de embutimento									

A Figura 5 (a e b) mostra o metal e a escória respectivamente, obtidos após redução e fusão das pelotas auto-redutoras do tipo B, utilizando-se como aglomerantes melaço e cal hidratada. A Figura 5a apresenta o metal com três fases na sua microestrutura. O teor médio de cromo é de 62,0% (Tabela 5). A Figura 5b, apresenta a microestrutura da escória, mostrando a presença de glóbulos metálicos retidos (indicação 1, da Tabela 6). Mesmo assim, o teor geral da amostra considerada apresenta 1,0% Cr e 0,7% Fe (geral, Tabela 6). As outras fases (indicação 2 e 3) são escórias propriamente ditas com 0,4%Cr e 0,5%Cr, respectivamente. A fase escura (indicação 2, Tabela 6) é um silicato de magnésio com teor de 42,2% Mg e 35,0% Si, a fase cinza (indicação 3, Tabela 6) é composto de óxidos de magnésio, alumínio, silício e cálcio.

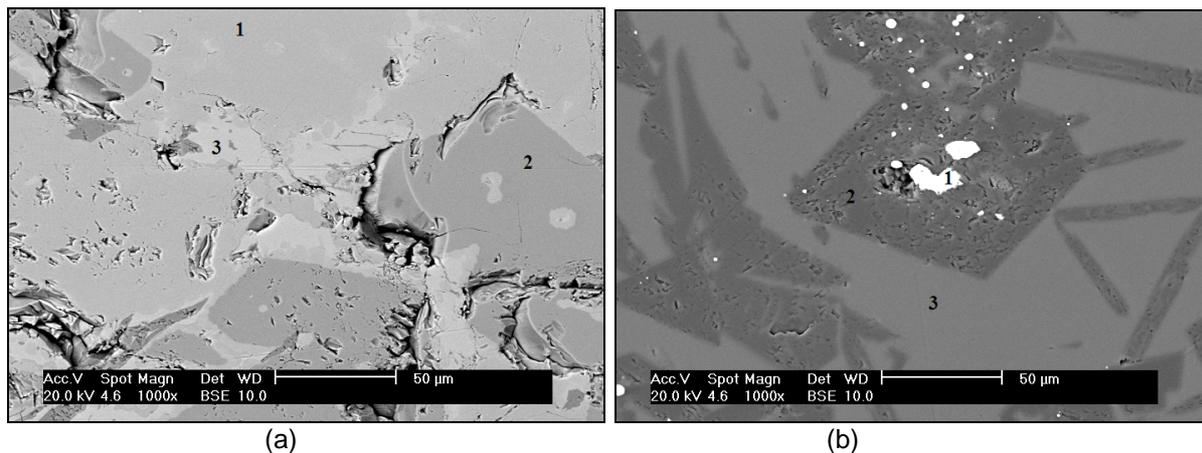


Figura 5. Imagem de elétrons retro-espalhados dos produtos obtidos por redução-fusão da pelota B, utilizando-se como aglomerantes melaço e cal hidratada, (a) liga ferro-cromo alto carbono, (b) escória com glóbulos metálicos.

Tabela 5. Composição química das fases identificadas na Figura 5a (fase metálica)

Fase	C	Si	P	S	Cr	Fe
geral	5,1	0,5	0,4	0,2	62,0	31,8
1	7,4	0,4	0,3	0,1	70,4	21,3
2	9,7	0,4	0,4	0,2	84,2	5,1
3	5,7	5,2	0,5	0,3	29,3	58,8

Tabela 6. Composição química das fases identificadas na Figura 5b (fase escória)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
geral	19,1		16,6	22,4	24,0	15,9	-	-	1,0	0,7
1	-	7,5	-	-	1,3	-	0,5	0,3	20,4	69,9
2	19,0	-	42,2	1,2	35,0	1,8	-	-	0,4	0,3
3	17,6	-	8,0	13,7	31,8	27,9	-	-	0,5	0,4

Convertendo os teores (indicações 2 e 3, Tabela 6) do EDS a seus respectivos óxidos, obtém-se a composição das fases da escória como mostra a Tabela 7. A temperatura *líquidus* e *sólidus* calculada pelo software FactSage de cada fase está mostrada na mesma tabela. A estimativa da temperatura *líquidus média* é de 1.773 K (1.500°C).

Tabela 7. Composição química das fases da escória (indicação 2 e 3, Tabela 6)

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	T <i>líquidus</i> (°C)	T <i>sólidus</i> (°C)
2	45,9	2,9	48,9	1,6	0,3	0,2	1.741	1.174
3	7,7	29,8	39,2	22,5	0,3	0,3	1.397	1.163
media	25,6	17,2	43,7	12,7	0,3	0,3	1.500	1.172

A Figura 6 (a e b) mostra o metal e a escória respectivamente, obtido após redução e fusão das pelotas auto-redutoras, do tipo A, utilizando-se como aglomerantes cimento e cal hidratada. A Figura 6a apresenta o metal com três fases na sua microestrutura e o teor médio de cromo é de 61,6% (Tabela 8). A Figura 6b apresenta a microestrutura da escória, que mostra também glóbulos retidos de fase metálica, com altos teores de Cr e Fe (indicação 1, Tabela 9). As outras fases são escórias propriamente ditas, com baixo teor de cromo (~0,3%). A fase escura (indicação 2, Tabela 9) é um aluminato de magnésio, a fase cinza (indicação 3, Tabela 9) é composto de óxidos de magnésio, alumínio, silício e cálcio e a fase cinza escura (indicação 4, Tabela 9) é uma mistura de óxidos de magnésio, silício e cálcio.

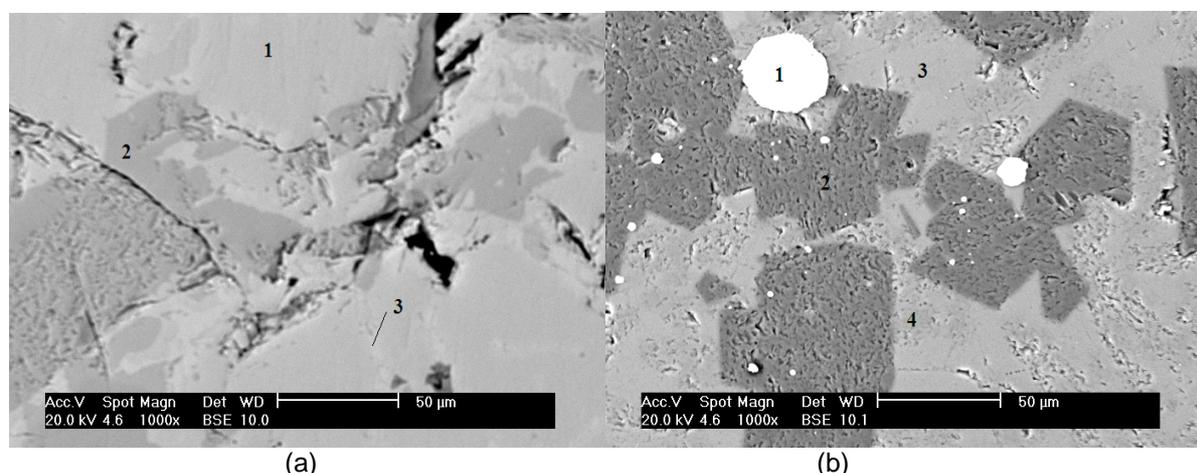


Figura 6. Imagem de elétrons retro-espalhados da liga ferro-cromo alto carbono obtida, por redução-fusão da pelota A, utilizando-se como aglomerantes **cimento e** cal hidratada. (a) liga ferro-cromo alto carbono, (b) escória com glóbulos metálicos.

Tabela 8. Composição química das fases identificadas na Figura 6a (fase metálica)

Fase	C	Si	P	S	Cr	Fe
geral	7,4	1,1	0,4	0,2	61,6	29,3
1	4,8	0,5	0,3	0,2	71,5	22,7
2	7,1	0,4	0,4	0,2	86,3	5,5
3	5,6	12,9	0,4	0,3	15,3	65,4

Tabela 9. Composição química das fases identificadas na Figura 6b (fase escória)

Fase	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	5,7	-	-	0,5	-	0,4	0,2	74,7	18,6
2	17,9	-	23,1	57,5	0,5	0,3	-	-	0,3	0,3
3	15,1	-	5,6	13,5	27,1	38,1	-	-	0,3	0,2
4	15,4	-	21,1	1,5	28,3	33,1	-	-	0,2	0,3

Convertendo os teores (indicação 2, 3 e 4, Tabela 9) do EDS a seus respectivos óxidos, obtém-se a composição das fases da escória e suas temperaturas *líquidus* e *sólidus* (Tabela 10) calculada pelo software FactSage. A temperatura *líquidus média* é de 1.877K (1.604°C).

Tabela 10. Composição química das fases da escória (indicação 2, 3 e 4, Tabela 9)

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CrO	FeO	T líquidus (°C)	T sólidas (°C)
2	14,9	84,1	0,5	0,2	0,1	0,2	2.032	1.367
3	5,4	29,6	33,6	30,9	0,2	0,2	1.333	1.165
4	23,6	3,9	40,8	31,2	0,2	0,3	1.418	1.203
media	14,3	47,3	20,7	17,3	0,2	0,2	1.604	1.165

A Figura 7 mostra os produtos obtidos após redução-fusão das pelotas auto-redutoras de cromita, do tipo B, sendo estes liga de ferro-cromo alto carbono (fase metálica) e escória propriamente dita.

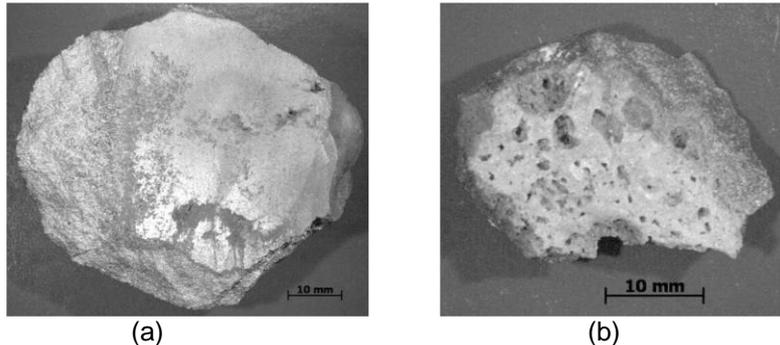


Figura 7. Produtos típicos obtidos após a redução-fusão (a) Fase metálica; (b) Fase escória.

A Tabela 11 mostra uma estimativa da recuperação de cromo dos ensaios. O baixo teor de cromo das escórias obtidas indica alta recuperação de cromo (99%) no processo redução-fusão. Os benefícios podem ser enormes sobre os processos convencionais em que a recuperação é da ordem de 90%, com perdas de Cr na escória que podem chegar a 5%.

Tabela 11. Recuperação (R) de cromo para os dois tipos de pelotas auto-redutoras, processadas no forno de indução de laboratório

Pelota	Massa esc. (g)	%CrO	CrO esc. (g)	Cr esc. (g)	Cromita (g. Minério)	Cr ₂ O ₃ (g)	Cr (g)	Cr (g. na liga)	R (%)
A	79,06	0,3	0,28	0,34	141,38	58,24	39,9	39,5	99,1
B	83,70	0,2	0,14	0,18	139,74	57,58	39,4	39,2	99,5

Portanto, no processo de redução-fusão a utilização de pelotas auto-redutoras para a obtenção da liga ferro-cromo alto carbono indica ser bastante eficiente e justifica-se o empenho para desenvolver uma rota tecnológica baseando-se no princípio de redução completa por reação gás-sólido seguido de fusão ou coalescimento da fase metálica.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as experiências realizadas de adição (carregamento) de pelotas auto-redutoras sobre o banho metálico a 1.600°C permitem concluir que:

1. As reações de redução gás-sólido podem atingir níveis de redução metálica praticamente unitária, com bom controle da temperatura do banho e da composição da pelota.
2. Não se notou a re-oxidação da pelota no processo.



3. O rendimento de recuperação de cromo foi da ordem de 99%, contra da ordem de 90% no processo convencional.
4. Os resultados mostram um grande potencial do processo de redução-fusão e justifica-se o empenho para se desenvolver uma rota tecnológica baseando-se no princípio de redução completa por reação gás-sólido seguido de fusão ou coalescimento da fase metálica.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 SEVINC, N.; ELLIOT, J. F. Kinetics of reduction of Cr_2O_3 (s) by liquid Fe-Cr-C alloys. *Ironmaking and Steelmaking*. v. 3, p. 268-278, 1976.
- 2 FRUEHAN, R. J. Rate of reduction of Cr_2O_3 (s) by carbon and carbon dissolved in liquid iron alloys. *Metallurgical transactions B*. v. 8, p. 429-433, 1977.
- 3 DEMIR, O.; ERIC, R. H. The reduction of chromite in Fe-Cr-C-Si alloys. In *Proceedings of the 6th International Ferroalloys Congress*, Cape Town (Johannesburg: SAIMM, 1992), v. 1, p. 99-105.
- 4 DEMIR, O.; ERIC, R. H. The reduction of chromite in Fe-Cr-C-Si alloys. *Metallurgical transactions B*. v. 25, p. 549-559, 1994.
- 5 USLU, E.; ERIC, R. H. The reduction of chromite in liquid iron-chromium-carbon alloys. *Journal South African Institute Mineral and Metallurgy*. v. 91, p. 397-409, 1991.
- 6 ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B.; IGUCHI, Y. Chromites Reduction Reaction Mechanism in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1773K. *ISIJ International*, v. 47, n^o11, p. 1585-1589, 2007.
- 7 ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURAO, M. B. High Carbon Ferro-Chromium by Self-Reducing Process: Fundamentals. *Songklanakarin Journal of Science and Technology Research and Development*, v. 31, n^o4, p. 433-439, 2009, Jul-Aug, THAILAND.
- 8 ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Ferro-cromo alto carbono a partir de aglomerados auto-redutores: efeito de Fe-Si. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. ABM. São Paulo. v. 4, n^o 1, p. 42-47, 2007.
- 9 Informação disponível em www.ferbasa.com.br acesso em 30 de Junho de 2007.