

FERRO-CROMO ALTO CARBONO A PARTIR DE AGLOMERADOS AUTO-REDUTORES: EFEITO DE Fe-Si

Adolfo Pillihuaman Zambrano ¹Cyro Takano ²Alberto Eloy Anduze Nogueira ¹Marcelo Breda Mourao ²

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, aumentando o rendimento de recuperação de cromo ou economizando energia elétrica. Neste trabalho, são mostrados os efeitos benéficos de pequenas adições de Fe-Si nesses aglomerados. Pelotas auto-redutoras de cromita brasileira, contendo coque de petróleo e pequenas adições de Fe-75%Si, aglomeradas com cimento Portland, foram ensaiadas a 1.773K, até que não houvesse evolução dos gases de redução. Foram levantados os efeitos de adições até ~4% de Fe-Si na evolução das reações. O produto resultante foi analisado por microscopia eletrônica e a composição das fases presentes por EDS. As reações exotérmicas da redução silicotérmica ocorrendo nas micro-regiões dentro das pelotas, resultaram na aceleração surpreendente das reações de redução carbotérmica. Adições de ~1% e ~2% de Fe-75%Si aumentaram em até duas vezes a velocidade de redução. Adições em maiores quantidades de Fe-Si não apresentaram benefícios maiores.

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

FERROCHROMIUM HIGH CARBON FROM SELF-REDUCING AGGLOMERATES: EFFECT OF Fe-Si

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% of this electrical energy. This research aims to understand how the synergetic effects are when stronger reductant, like Fe-Si, is substituted for coke. Brazilian chromites containing 41.2%Cr₂O₃ were mixed with petroleum coke and agglomerated with cement as the binder. Small amount, 1%, 2% and 4% of Fe-75%Si were substituted for the equivalent petroleum coke, and pure silica plus hydrated lime were added for adjusting the slag composition. The mixture was pelletized, dried and submitted at temperatures 1,773K up to complete the reactions. The results showed that the reduction reactions were 1.4 and 2 times faster with 1% and 2%Fe-Si addition, respectively, than with no addition. The microscopic analysis showed that a liquid phase formed but the pellet did not collapse and indicated that the coalescence of the metallic phase depends on the dissolution of the pre-reduced particles of the chromites into slag.

Key words: Chromites; Self-reducing agglomerate; Ferrochromium.

I INTRODUÇÃO

A utilização de finos/concentrados de cromita para produzir a liga ferro-cromo alto carbono requer a aglomeração dos mesmos para seu emprego 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 relacionadas da adição de pré-reduzido são: i) menor consumo de energia elétrica; ii) aproveitamento de finos tanto de cromita como de redutor; e iii) melhor controle operacional do forno elétrico de fusão-redução.⁽¹⁾

As vantagens técnicas da auto-redução estão relacionadas à intimidade dos reagentes e a inexistência do nitrogênio no gás redutor, conseqüentemente com aumento substancial na velocidade de redução.

A pré-redução normalmente é feita a temperaturas até 1.623K.⁽¹⁾

Este trabalho é uma contribuição ao conhecimento do processo de redução carbotérmica de pelotas auto-redutoras de cromita com adições de até 4% de Fe-75%Si, quando

¹ Eng. Mestre em Eng. Metalúrgica. Doutorando do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

² Membro da ABM. Livre-Docente. Prof. Associado do Depto. de Eng. Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Av. Prof. Mello Moraes, 2463 – Cidade Universitária – 05508-900 – São Paulo, SP (cytakano@usp.br)

submetidas a temperaturas de 1.773K, e com a formação da fase escória.

As reações carbotérmicas de redução de cromita são bastante endotérmicas e portanto a adição de silício, em pequenas quantidades, deve contribuir com reações exotérmicas para acelerar as reações de redução de aglomerados auto-redutores de cromita.

2 CONSIDERAÇÕES FUNDAMENTAIS DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA CROMITA

A redução de cromita pode ocorrer principalmente através dos seguintes mecanismos:⁽²⁾ 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.⁽³⁾

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).

O minério de cromita é composto essencialmente de óxido de ferro (Fe_3O_4) livre, mais $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, os quais formam uma estrutura complexa de espinélio no estado sólido.^(4,5)

A atividade do espinélio de cromita não pode ser considerada unitária e Hino et al.^(4,5) avaliaram a atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ em uma estrutura complexa no estado sólido do tipo $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ coexistente com $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ e, observaram um desvio negativo da idealidade, na temperatura de 1.573K. A atividade de $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ varia muito pouco com a temperatura, sendo que a 1.473K é de aproximadamente 0,138 e a 1.773K em torno de 0,173.

Tomando-se a atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 1.418K em relação a 1.273K 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 1.285K para 1.423K.

Com relação à redução de óxido de cromo presente na estrutura da cromita, observa-se que só se inicia a uma tempera-

tura de 1.423K, formando carboneto de cromo do tipo Cr_7C_3 , e a uma temperatura de 1.496K quando se forma Cr metálico com atividade unitária, superior às temperaturas de 1.398K e 1.453K, respectivamente, quando se considera a atividade do $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ unitária.

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 na produção convencional de ferro-cromo alto carbono (FeCrAC), a reação metal/escória é predominante, e é lenta em relação às reações indireta e direta envolvendo cromita sólida e carbono também sólido.

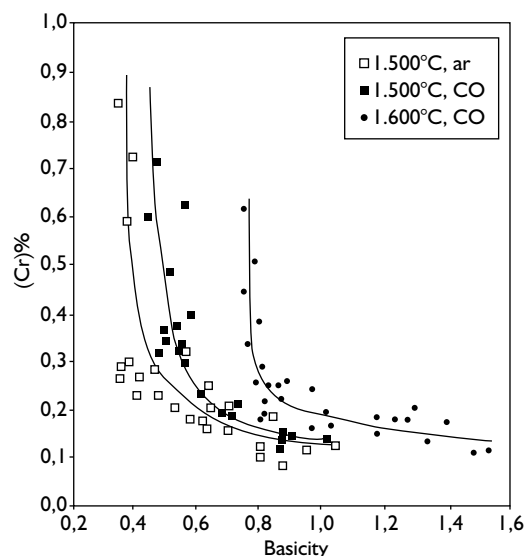


Figura 1. Efeito da basicidade binária no teor de cromo das escórias.⁽⁶⁾

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram finos de cromita brasileira, finos de coque de petróleo, cimento Portland e agentes fluxantes (cal hidratada e sílica). Estes fluxantes foram adicionados para se ter uma temperatura líquida da escória de 1.773K. Os materiais foram misturados a seco e foram pelotizados manualmente com adição de água. O diâmetro médio da pelota foi de 15 mm e com massa na faixa de 3,0 g-3,15 g. As Tabelas 1 e 2 mostram a caracterização química e granulométrica dos materiais. Detalhes da análise de cromita podem ser encontrados em Beneduce, Takano e

Tabela 1. Composição química dos materiais (%).

Componente	Cromita	Coque petrol.	Cimento portland	Fe-Si	Silica	Cal hidrat.
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 2. 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		

Mourão.⁽¹⁾ As pelotas foram produzidas com quatro composições (P1, P2, P3 e P4) diferentes, sem Fe-75%Si, com 1% Fe-75%Si, com 2% Fe-75%Si e com 4% Fe-75%Si (Tabela 3). Após a secagem, as pelotas foram submetidas aos ensaios de redução, num sistema especial com aquecimento indutivo e circulação de argônio de 2 NL/min (Figura 2). O termopar utilizado nos experimentos foi do tipo B (Pt / Pt-Rh 30%) As pelotas frias foram colocadas diretamente no cadinho já aquecido e estabilizado a 1.773K, 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 integração da área abaixo da curva de evolução de gases com o tempo. Nos ensaios foram utilizados cadinhos de grafita com diâmetro interno de 35 mm e altura interna de 50 mm.

A Figura 3 e a Tabela 4 mostram a fotomicrografia por 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.

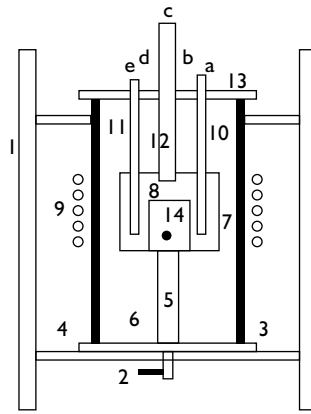


Figura 2. Representação esquemática do sistema para ensaio de redução. 1) Suporte de fixação do forno; 2) entrada de Ar; 3) base de latão do forno; 4) tubo de sílica fundida; 5) tubo refratário de sustentação do forno; 6) manta isolante de grafita; 7) suceptor do transdutor de pressão; 8) cadinho de trabalho; 9) bobina de indução; 10) termopar; 11) poço de pirômetro; 12) tubo de grafita; 13) tampa superior de latão; 13a) duto guia de termopar; 13b) saída dos gases gerados; 13c) visor e entrada das pelotas; 13d) duto de conexão; 13e) duto para leitura com pirômetro óptico; e 14) pelota.

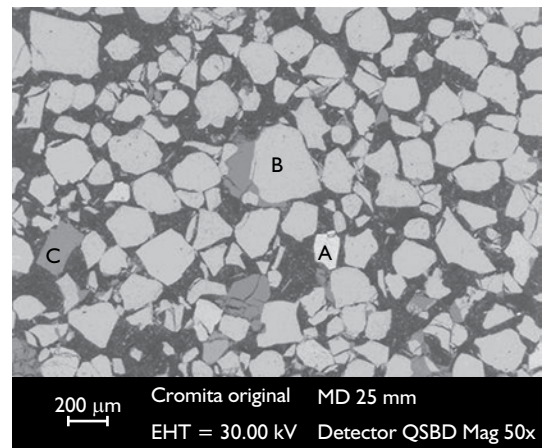


Figura 3. Microfotografia do minério de cromita (concentrado Jacurici), evidenciando a existência de três diferentes compostos.⁽¹⁾

Tabela 3. Composição das pelotas (%).

Pelota	P1	P2	P3	P4
Cromita	72,83	72,84	74,67	76,6
Coque de petróleo	12,44	11,5	11,16	9,81
Fe-Si (75%Si)	0,00	0,93	1,91	3,92
Cimento Portland	5,44	5,44	5,6	5,77
SiO ₂ (100% pureza)	5,57	5,57	2,86	0,00
Cal Hidratada	3,71	3,72	3,81	3,91

Tabela 4. Análise por EDS mostrando os componentes elementares dos compostos da Figura 3, em (%).

	A	B	C
O	28,9	34,4	46,2
Mg	0,8	8,2	20,3
Al	3,6	9,6	0,7
Si	-	0,01	29,2
Ti	0,6	0,2	0,2
Cr	27,1	35,3	0,7
Fe	38,9	12,3	2,7

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Evolução da Redução

A evolução da redução ao longo do tempo, a 1.773K, para pelotas P1, P2, P3 e P4 é apresentada na Figura 4, que mostra um incremento na velocidade de redução total com pequenas adições de Fe-Si. A taxa para a reação completa é altamente sensível às pequenas adições de Fe-Si, substituindo o coque de petróleo. A adição de 1,91% de Fe-Si aumenta a taxa de redução em 2 vezes em relação àquela sem adição de Fe-Si. Adições maiores que 2% de Fe-Si não apresentam benefícios significativos. O aspecto benéfico da adição de Fe-Si, substituindo parcialmente o redutor carbonáceo, na velocidade de reação de redução da cromita deve estar associado à reação exotérmica da mesma favorecendo a reação global de redução de cromita.

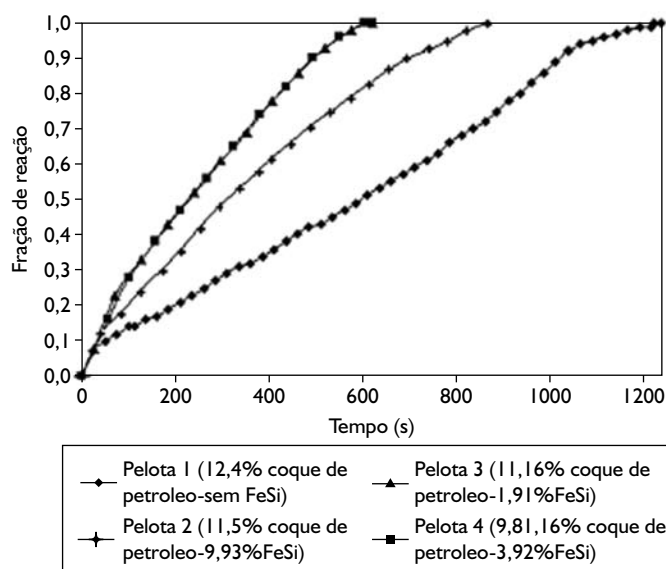


Figura 4. Evolução de redução com o tempo, a 1.773K, para pelotas P1, P2, P3 e P4.

Como a reação de redução da cromita por Si gera um óxido (SiO_2), este pode dificultar a reação de carvão e a cromita. Este fenômeno pode explicar porque adição acima de 2% de Fe-75%Si na pelota não melhora esta velocidade de redução.

4.2 Análise das Micrografias

As Figuras 5 e 6 mostram micrografias obtidas em MEV (elétrons retroespalhados) da pelota P1, após redução completa a 1773K, com pequeno e grande aumento, respectivamente.

A Figura 5 mostra a pelota após a redução, conservando ainda sua forma original. A fase cinza contínua de escória contém partículas de fase branca metálica. Com aumentos maiores, na Figura 6, observa-se este fato, e também pequenos nódulos metálicos (pontos brancos) contidos nas partículas originais de cromita. A Tabela 5 mostra as análises por EDS. No metal coalescido verifica-se a presença de duas fases: uma fase contínua constituída de Fe-Cr

rico em cromo (72% Cr, indicação 1 na Figura 6), e a outra constituída de precipitado de Fe-Cr pobre em cromo (~22% Cr, indicação 2 na Figura 6). O teor de carbono na fase com alto teor de Cr é maior ao se comparar com a fase com alto teor de Fe. A fase cinza de escória é composta de óxidos de cálcio, silício, magnésio e alumínio (Tabela 6). A fase mais escura da escória é um silicato de magnésio (indicação 3 na Figura 6).

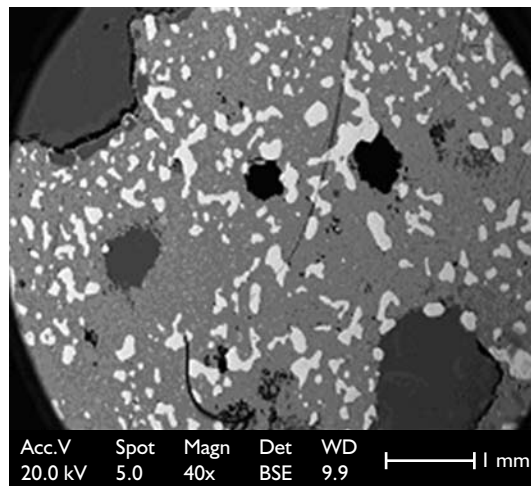


Figura 5. Fotomicrografia da pelota P1 a 1.773K, após redução completa. Pequeno aumento. Fase branca (metálica), fase cinza contínua (escória) com pontos pretos.

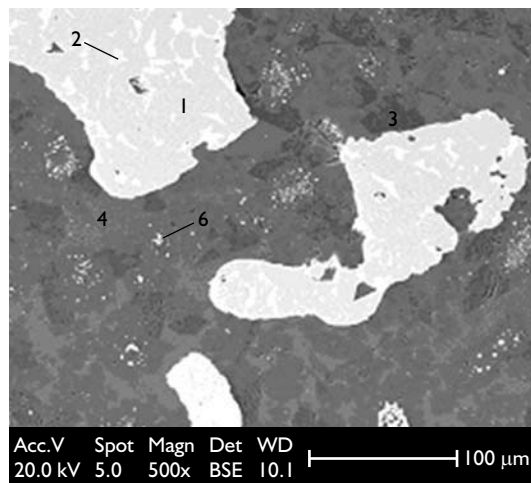


Figura 6. Fotomicrografia da pelota P1 a 1.773K, após redução completa. Detalhe da Figura 5, maior aumento. Fase branca (metálica), fase cinza contínua (escória) com partículas de cromita reduzidas.

Tabela 5. Análise por EDS da fase metálica da pelota P1, Figura 6, em (%).

	C	Si	P	S	Cr	Fe
geral	4,19	0,66	1,08	0,57	62,06	31,44
1	4,94	0,56	1,01	0,50	72,08	20,91
2	2,04	0,94	1,29	0,49	22,10	73,13
5	2,11	1,28	1,28	0,64	19,92	74,77

A Figura 7 mostra a fotomicrografia da pelota P2, com adição de 0,93% Fe-Si, e as Tabelas 7 e 8 fornecem as análises por EDS das fases presentes. A estrutura, as fases e as composições são similares às da pelota P1 (Figura 6 e Tabelas 5 e 6). Resultados similares foram obtidos com as pelotas P3 e P4, com teores de 1,91% e 3,92% de Fe-Si, respectivamente.

Todas as pelotas mostram que a coalescência da fase metálica não foi total, para as condições experimentais utilizadas neste trabalho. Verifica-se, ainda, a presença de partículas de cromita pré-reduzidas, não dissolvidas e dispersas na escória.

A partícula 6 da Figura 7, cuja composição elementar por EDS está na Tabela 8, mostra a partícula de cromita pré-reduzida não dissolvida proveniente do minério de cromita original, com alto

teor de cromo, como mostra a Figura 3 (partícula B), cujos óxidos formadores de escória (MgO e Al_2O_3) apresentam uma temperatura *liquidus* da ordem de 2.923K (2.650°C). Estes óxidos de alta refratariedade contribuem para a dificuldade de dissolução na escória e portanto dificultando a coalescência da fase metálica.

Considerando a análise da fase cinza (escória) por EDS, e estimando-se a composição dos óxidos correspondentes verifica-se que a temperatura *liquidus* é de aproximadamente 1.773 K.

5 CONCLUSÕES

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

- A taxa de redução é altamente sensível a pequenas adições de Fe-Si, utilizado em substituição parcial ao coque de petróleo. A adição de 1,91% de Fe-Si aumenta a velocidade de redução, ao se comparar com a pelota sem adição de Fe-Si. Adições maiores de aproximadamente 2% não apresentam vantagens econômicas.
- As evidências micrográficas, auxiliadas por análises por EDS, mostraram que a redução de Cr e Fe foi bastante completa.
- A coalescência das partículas metálicas, obtidas por pré-redução no estado sólido, depende da capacidade da escória de dissolver os óxidos remanescentes na partícula de cromita pré-reduzida.
- Houve formação da escória líquida porém a pelota conservou a forma original.

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, CAPES e do CNPq

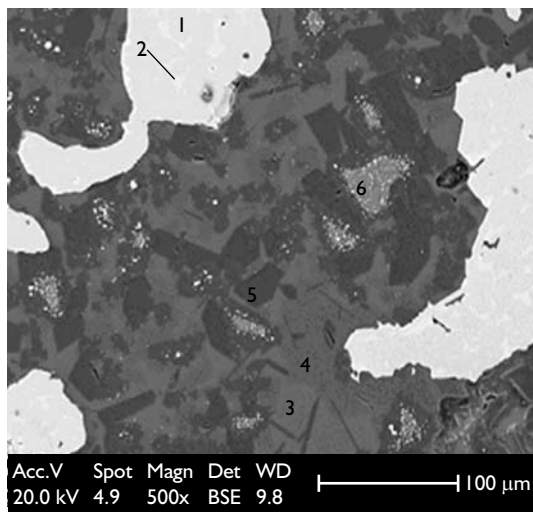


Figura 7. Fotomicrografia da pelota P2 (adição de 0,93% Fe-Si). Após redução completa a 1.773K.

Tabela 6. Análise por EDS da fase escória da pelota P1. Figura 6. (%).

	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	20,21	40,03	0,39	34,96	2,22	1,71	0,47
4	19,05	6,23	9,75	30,84	32,12	1,45	0,57

Tabela 7. Análise por EDS da fase metálica da pelota P2. Figura 7. (%).

	Geral	1	2
C	4,4	4,7	1,7
Si	1,2	0,6	3,4
P	1,0	0,8	1,2
S	0,4	0,3	0,4
Cr	57,5	71,2	18,8
Fe	35,6	22,3	74,6

Tabela 8. Análise por EDS da fase escória e fase dispersa na escória da pelota P2 (adição de 0,93% Fe-Si), após redução completa a 1.773K, conforme Figura 7.

% massa	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe
3	19,41	4,48	12,53	31,48	30,77	0,98	0,35
4	19,82	8,75	12,24	31,81	25,56	1,38	0,44
5	22,65	40,44	0,51	33,73	1,33	0,90	0,43
6	12,29	16,82	13,17	0,68	0,41	41,81	14,83

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**, v. 2, n. 2, p. 56-60, 2005.
- 2 RANKIN, W. J. Reduction of chromite by graphite and carbon monoxide. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Sect. C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy)**, v. 88, n. 6, p. C107-13, June 1979.
- 3 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**, v. 89, n. 2, p. 229-36, Feb. 2003.
- 4 HINO, M.; HIGUCHI, K.; NAGASAKA, T.; BAN-YA, S. Phase equilibria and thermodynamics of $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel structure solution saturated with $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. **ISIJ International**, v. 35, n. 7, p. 851-8, 1995.
- 5 HINO, M.; HIGUCHI, K.; NAGASAKA, T.; BAN-YA, S. Thermodynamic estimation on the reduction behavior of Iron-Chromium ore with carbon. **Metallurgical Transactions B**, v. 29B, p. 351-60, April 1988.
- 6 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**. v. 92, n. 4, p. 101-10, Apr. 1994.

Recebido em: 12/03/07

Aceito em: 28/10/07

Proveniente de: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO E MATÉRIAS-PRIMAS, 36., 2006, Ouro Preto, MG. São Paulo: ABM, 2006.