

# Utilización de pellets autorreductores en la producción de aleaciones (hierro-cromo alto carbono)

Utilization of the self-reducing agglomerates for the ferroalloys production (ferro-chromium high carbon)

**Adolfo Pillihuaman Z.\* y Manuel Shishido S.\***

RECIBIDO: 25/07/2012 - APROBADO: 15/09/2012

## RESUMEN

Los aglomerados autorreductores se mostraron eficientes en la reducción de cromitas para la producción de hierro-cromo alto carbono, sea mejorando la velocidad de reducción, sea aumentando el rendimiento de recuperación de cromo y sea economizando energía eléctrica. Los pellets autorreductores de cromita brasileña conteniendo coque de petróleo y 2% de Fe-75%Si, aglomeradas con cemento Portland con y sin adición de fluxantes (SiO<sub>2</sub> y CaO), fueron ensayados a 1773K hasta que no hubiese evolución de los gases de reducción. El producto resultante fue analizado por microscopía electrónica y la composición de las fases presentes por EDS. En este trabajo se demuestra que la adición de fluxantes en la composición de los pellets autorreductores de cromita antes de ser reducidos origina formación de una fase escoria, dificultando la velocidad de reducción. Los resultados mostraron que en los aglomerados autorreductores sin adición de fluxantes, la velocidad de reducción fue 2 veces más rápida, comparados con los que contenían fluxantes, a 1773K. Esto confirma la importancia del mecanismo de reacción gas-sólido en la reducción carbotérmica de la cromita.

**Palabras Clave:** Cromita, aglomerado autorreductor, hierro-cromo, autorreducción.

## ABSTRACT

Self-reducing agglomerates were effective in the reduction of chromites for Fe-Cr-C production, by any improving reduction rate or increasing the chromium recovery or saving electric energy. Self-reducing chromite pellets from Brazil containing petroleum coke, 2% Fe and 75% Si were agglomerated using Portland cement as the binder with and without fluxing additions (CaO + SiO<sub>2</sub>). Pellets were submitted to a temperature of 1773° K up to complete evolution of reducing gasses. The resulting product was analyzed by both Scanning Electron Microscopy and microanalysis (XEDS). This paper shows that the addition of fluxing to the pellet composition before being reduced, generates a slag phase which slow down reduction rate. The results showed that for self-reducing agglomerates without fluxing additions the reduction rate was twice as fast than self-reducing agglomerates with fluxing. These results confirm the importance of the gas/solid reaction in the carbo-thermic reduction of chromite.

**Keywords:** Chromites, self-reducing agglomerate, ferro-chromium, self-reduction

\* Docentes de la Facultad de Ciencias e Ingeniería - Pontificia Universidad Católica del Perú.  
Emails: apillihuaman@pucp.pe y mshishido@pucp.pe

## I. INTRODUCCIÓN

La utilización de concentrados finos de cromita para producir la aleación hierro-cromo alto carbono necesita de aglomeración para ser utilizado como material de carga del horno eléctrico de reducción. Su aprovechamiento fue inducido a la utilización del proceso de autoreducción para la producción del prereducido y posterior mezcla en la carga del horno de fusión-reducción. Las ventajas relatadas de la adición del prereducido son: i) menor consumo de energía eléctrica; ii) aprovechamiento de finos tanto de cromita como de reductor; iii) mejor control operacional del horno eléctrico de fusión-reducción (Beneduce et al, 2005).

Las ventajas técnicas de la autorreducción son: intimidad de los reactivos e inexistencia del nitrógeno en el gas reductor, consecuentemente con mejora sustancial en la velocidad de reducción. La prerreducción normalmente es hecha a temperaturas hasta 1623K (Beneduce et al, 2005).

Este trabajo es una contribución al conocimiento del proceso de producción de hierro-cromo alto carbono utilizando aglomerados autorreductores de cromita, mostrando el efecto de la adición de fluxantes ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ ) en el mecanismo de reacción, cuando son sometidos a temperaturas de 1773K.

## II. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA DE CROMITA EN EL ESTADO SÓLIDO

La reducción de cromita puede ocurrir principalmente: I) con la misma en el estado sólido y los reductores en el estado sólido o gaseoso; II) por la reacción metal/escoria, donde la cromita se disuelve en la escoria, es reducido por el carbono disuelto en la fase metálica; y III) por la reacción de la escoria con las partículas de carbono sólido que flotan.

En el horno eléctrico de reducción, los mecanismos II y III son predominantes. En procesos de autoreducción el mecanismo I es el más importante, pero cuando el aglomerado presenta formación de fase líquida, los mecanismos II y III pueden estar presentes.

En este trabajo el enfoque principal será la reducción en el estado sólido (Rankin, 1979) discute los 4 posibles mecanismos por el cual un óxido metálico en el estado sólido puede ser reducido por el carbono. Los 2 mecanismos importantes para la reducción de cromita son los de reducción indirecta por el CO (envolviendo la reacción de Boudouard) y de reducción directa (C reaccionando directamente o por el C disuelto en la fase metálica con los óxidos) (Pillihuaman, et al. 2011, 2007). La reacción directa se ha mostrado importante en los procesos de autoreducción (Meng, et al. 2003).

El mineral de cromo (cromita) es compuesto esencialmente de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) libre, más  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ , los cuales forman una estructura compleja de espinelio en el estado sólido (Hino, 1995,1998).

La actividad del espinelio de cromita no puede ser considerada unitaria (Hino, et al. 1995,1998) evaluó la actividad del  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una estructura compleja en el estado sólido del tipo  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  coexistiendo con  $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$  y observó un desvío negativo del ideal, en la temperatura de 1573°K. La actividad del  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede ser descrita en función de la composición y de la estequiometría de la célula unitaria de la cromita para las temperaturas dadas. Utilizando esta metodología, las estimativas (calculadas) para la cromita utilizada en este trabajo, muestran que la actividad del  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  varía muy poco con la temperatura, siendo que a 1473°K es de  $\sim 0,138$  y a 1773°K es de  $\sim 0,173$ .

Tomándose la actividad del  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  igual a 0,155, un promedio en el intervalo de temperatura de interés y todavía considerando que las actividades de los productos Fe e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  son unitarios, se verifica un aumento en la temperatura mínima de reducción del óxido de hierro (FeO) presente en la estructura de la cromita para 1418K en relación a 1273K cuando se considera actividad unitaria de la cromita. El mismo ocurre cuando el producto es un carburo de hierro del tipo  $\text{Fe}_3\text{C}$ , la temperatura mínima sube de 1285°K para 1423°K.

Con relación a la reducción del óxido de cromo presente en la estructura de la cromita, este solo se inicia a una temperatura de 1423°K, formando un carburo de cromo del tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , y a una temperatura de 1496°K cuando se forma Cr metálico con actividad unitaria, superior a las temperaturas de 1398°K y 1453°K, respectivamente, cuando se considera la actividad del  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  unitario. La tabla N°1 resume algunas de las condiciones calculadas.

**Tabla N.º 1.** Temperaturas mínimas para ocurrir las reacciones de reducción a partir del espinelio de cromita para obtener productos  $p_i$  con actividades unitaria y 0,155.

Producto $p_i$	T(°C) mínima $a_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$	T(°C) mínima $a_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,155$
Fe; $\text{Cr}_3\text{C}_2$	967	1000
Fe; $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1002	1145
$\text{Fe}_3\text{C}$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1012	1150
Fe; $\text{Cr}_7\text{C}_3$	1125	1150
Fe; Cr	1180	1223

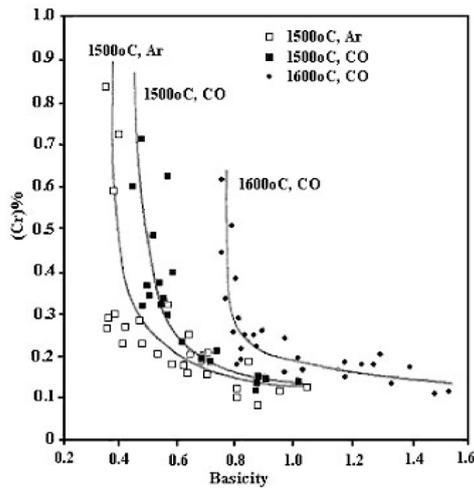


Figura N.º 1. Efecto de la basicidad en el contenido de cromo de las escorias (Akyuzlu, et al. 1994)

En equilibrio entre metal y escoria, en la etapa final, se tiene las reacciones de reducción de  $CrO$  y  $SiO_2$  contenidos en la escoria por el C y Si contenidos en la fase metálica. La actividad del  $CrO$  es aumentada por el aumento de la basicidad, a una determinada temperatura. La figura N.º 1, muestra para determinadas condiciones que con basicidad arriba de 0,6 se puede llegar a contenidos de Cr en la escoria de aproximadamente 0,2%. Conviene decir que la reacción metal/escoria es lenta lo que sucede en la

producción convencional de hierro-cromo alto carbono, en relación a las reacciones indirecta y directa envolviendo cromita sólida y carbono también sólido.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales utilizados fueron finos de cromita brasileña; finos de coque de petróleo; finos de ferrosilicio, cemento Portland ARI y agentes fluxantes (cal hidratada y sílica). Los materiales fueron mezclados y pelletizados. Las tablas 2 y 3 muestran las caracterizaciones químicas y granulométricas de los materiales. Los pellets con dos composiciones (P1, P2) diferentes, una sin adición de sílica y cal hidratada y la otra con adiciones de 2,86 y 3,81% en masa de estos materiales respectivamente, fueron producidos (tabla 4). Después del secado los pellets fueron sometidos a los ensayos de reducción, en un sistema especial con calentamiento inductivo y circulación de argón de 2L/min (Figura 2). Los pellets fríos fueron colocados directamente en el crisol ya calentado y estabilizado a 1773°K y mantenidos por tiempo suficiente para que no hubiese más la evolución de gases. Se apagaba el horno y se dejaba enfriar hasta temperatura ambiente. La fracción de reacción fue determinada por el pesado antes y después del ensayo. En los ensayos fueron utilizados crisoles de grafito con diámetro interno = 40 mm y altura interna = 50 mm.

Tabla N.º 2. Composición química de los materiales (% peso)

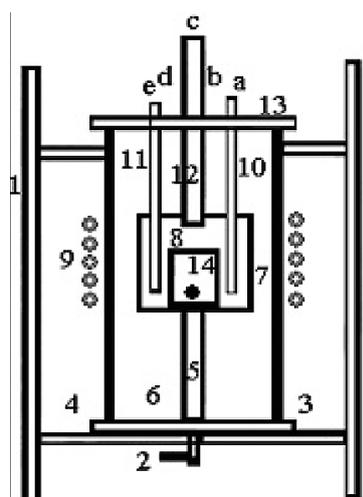
Compuesto	Cromita	Coque Petróleo.	Cemento Portland ARI	Fe-Si	Sílica (100% pureza)	Cal hidratada
$Cr_2O_3$	41,2					
$Fe_2O_3$	-		2,78			
FeO	16,86					
$SiO_2$	5,66		19,05		100	4
$Al_2O_3$	17,29		4,92			
MgO	15,63		0,55			31,7
CaO	0,38		64,30			57,4
CaO libre			1,01			
$CO_2$	-					
M Volátiles	-	10,8				6,9
Fe total	13,1			25		
P	0,007					
C fijo		88,8				
Cenizas		0,4				
S		0,8				
Si				75		
Ca				0,14		
$SO_2$			2,63			
$K_2O$			0,73			
$Na_2O$			0,04			
Otros			3,99			

**Tabla N.º 3.** Análisis granulométrico de los materiales (% en peso pasante)

Malla	Abertura (µm)	cromita	Coque petróleo	Cemento 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		

**Tabla N.º 4.** Composición de los pellets (% peso)

Pellet	P1	P2
Cromita	76,00	74,67
Coque de petróleo	17,00	11,16
Fe-Si (75%Si)	2,00	1,91
Cemento Portland ARI	5,00	5,6
Sílice (100% pureza)	-	2,86
Cal hidratada	-	3,81



- |  |   |
|--|---|
| 1. Soporte de fijación del horno.              | 11. Pozo de pirómetro.                              |
| 2. Entrada de Argón.                           | 12. Tubo de grafito.                                |
| 3. Base de latón delhorno.                     | 13. Tapa superior de latón.                         |
| 4. Tubo de sílice fundida.                     | 13.a. Ducto guía de termopar.                       |
| 5. Tubo refractario de sustentación del horno. | 13.b. Salida de los gases producidos.               |
| 6. Manta aislante de grafito.                  | 13.c. Visor y entrada de los pellets.               |
| 7. Suceptor.                                   | 13.d. Ducto de conexión del transductor de presión. |
| 8. Crisol de trabajo.                          | 13.e. Ducto para lectura con pirómetro.             |
| 9. Bobina de inducción.                        | 14. Pellet.   |
| 10. Termopar.                                  |   |

**Figura N.º 2.** Representación esquemática del sistema para ensayo de reducción.

La Figura N.º 3 y la Tabla N.º 5 muestran la microfotografía del MEV y el análisis por EDS presentando los compuestos del mineral. Las partículas A y B son cromitas, siendo la A mas rica en hierro. La partícula C es una ganga constituida principalmente por silicato de magnesio.

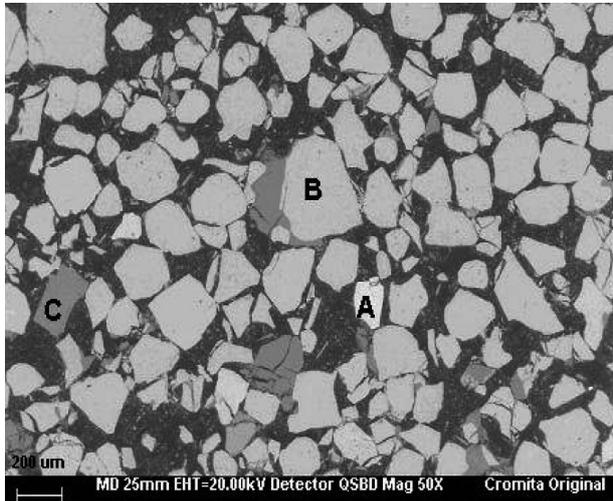


Figura N.º 3. Microfotografía del mineral de cromita (concentrado Jacurici), donde muestra tres diferentes compuestos.

Tabla N.º 5. Análisis por EDS mostrando los compuestos de la Figura N.º 3.

% peso	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe
A	28,94	0,83	3,64	-	0,61	27,09	38,91
B	34,41	8,15	9,59	0,01	0,22	35,30	12,31
C	46,23	20,31	0,69	29,18	0,23	0,69	2,67

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Evolución de la reducción

La evolución de la reducción a lo largo del tiempo, a 1773°K, para pellets P1 y P2 está mostrado, en la Figura N.º 4.

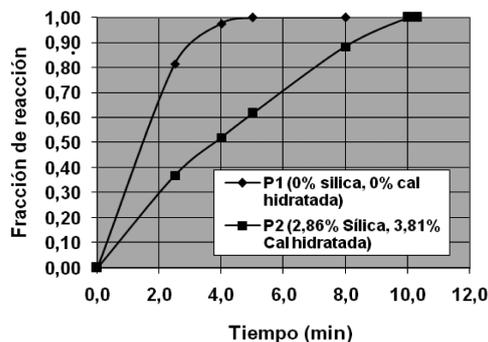


Figura N.º 4. Evolución de la reducción con el tiempo, a 1773°K, para pellets P1 y P2.

La Figura N.º 4 muestra un aumento en la velocidad de reducción total en el pellet sin adición de fluxantes ( $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ ). La adición de  $\text{SiO}_2$  (2,86%) y  $\text{CaO}$  (3,81%) disminuye la velocidad de reducción en 2 veces, si se compara con aquella sin adición de  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ .

Se verifica una diferencia significativa entre los pellets conteniendo componentes formadores de escoria (fluxantes), mostrando una velocidad de reducción en el pellet P1, bien superior en comparación con el pellet P2. Esta diferencia de comportamiento es debido a: i) en el pellet P1 (sin adición de fluxantes) la reacción indirecta (gas/sólido) fue favorecida, pues, el inicio de la formación de fase líquida (escoria) debe ocurrir después de la reducción de cromita y estar prácticamente completa; y ii) en el pellet P2 (con adición de fluxantes) debido a la formación más rápida de escoria, en relación al pellet P1, la reacción de reducción gas/sólido (más rápida) fue perjudicada. En este caso, conforme resultado mostrado en la Figura N.º 4 indica que hubo una formación gradual de escoria, tal que la fase escoria que se fue formando cubrió las partículas de cromita dificultando la reducción por  $\text{CO}$ .

La figura 5 muestra que los pellets, después de ser reducidos, conservaron su forma original, a pesar de formar fase escoria en su interior.

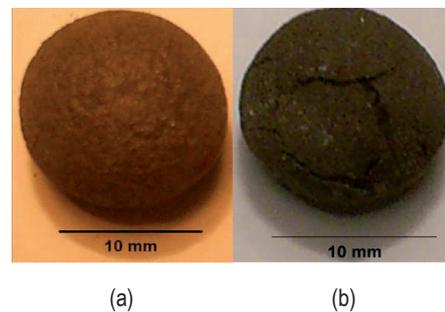
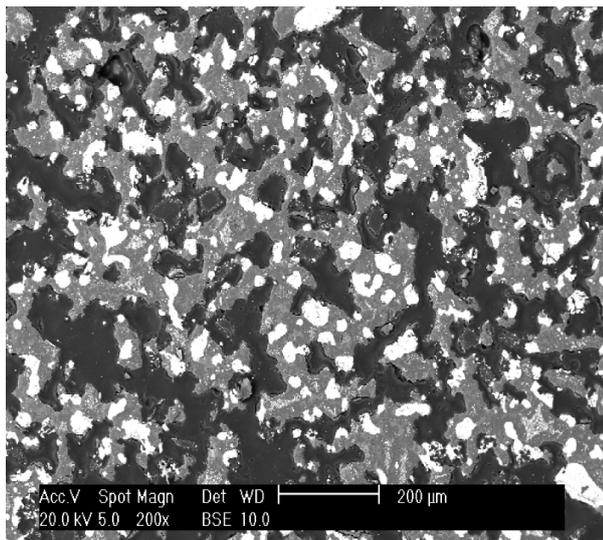


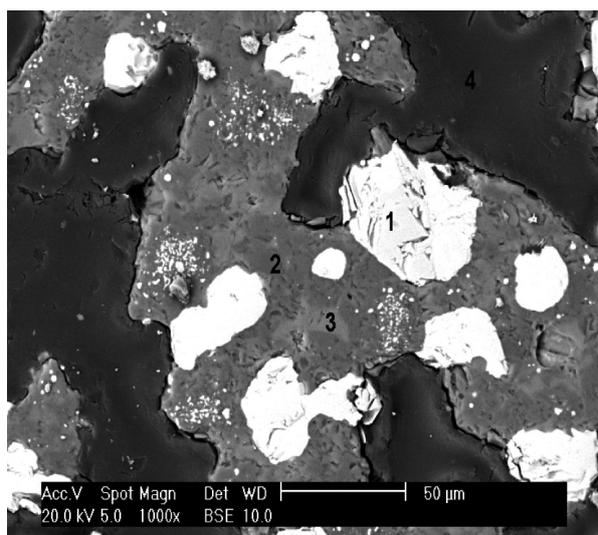
Figura N.º 5. (a) Pellet sin reducir; (b) Pellet reducido.

### 4.2. Análisis de las micrografías

Las micrografías de los pellets, después de la reducción completa a 1773K están presentadas en las figuras 6 a 9. Las figuras 6 y 7 muestran el pellet P1 sin adición de fluxantes ( $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ ), con pequeño y gran aumento, respectivamente. La fase gris continua de escoria, contiene partículas de fase blanca metálica (Fig. N.º 6) Con mayores aumentos, en la figura N.º 7, se observa mejor este hecho, y también pequeños nódulos metálicos (puntos blancos) contenidos en las partículas originales de cromita que no se disolvieron en la escoria.



**Figura N.º 6.** Fotomicrografía del pellet P1 a 1773°K, con reducción completa (5 min). 200 aumentos. Fase blanca (metálica), fase gris continua (escoria), fase negra (resina). Sección transversal del pellet.



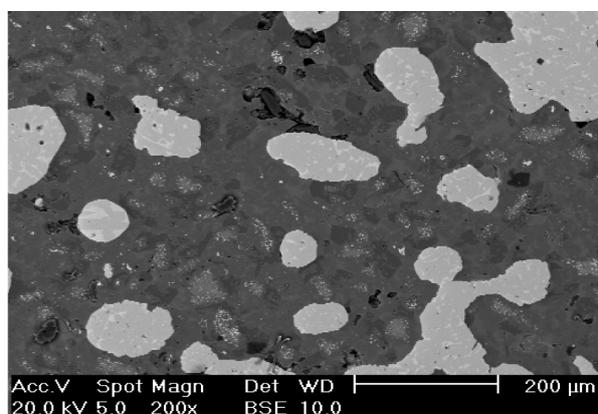
**Figura N.º 7.** Fotomicrografía del pellet P1 a 1773°K, con reducción completa (5 min). 1000 aumentos. Detalle de La Figura N.º 6. Fase blanca (metálica), fase gris continua (escoria), partículas de cromita reducida, pero no disueltas en la escoria, fase negra (resina).

La Tabla N.º 6 muestra los análisis por EDS, de la fase metálica coalecida con 60% Cr (indicación 1 en la figura 7) y con contenido de carbono de ~4%. La fase gris de escoria es compuesta de óxidos de calcio, silicio, magnesio y aluminio (indicaciones 2 y 3 en la figura 7). La escoria tiene un contenido de cromo inferior a 1%, mostrando un alto rendimiento de reducción de cromo. La fase más oscura de la escoria es un silicato de magnesio (indicación 2 en la Figura N.º 7), correspondiente a la ganga de la cromita. Se verifica también que por tratarse de una ganga bastante refractaria ella no se disolvió totalmente en la escoria.

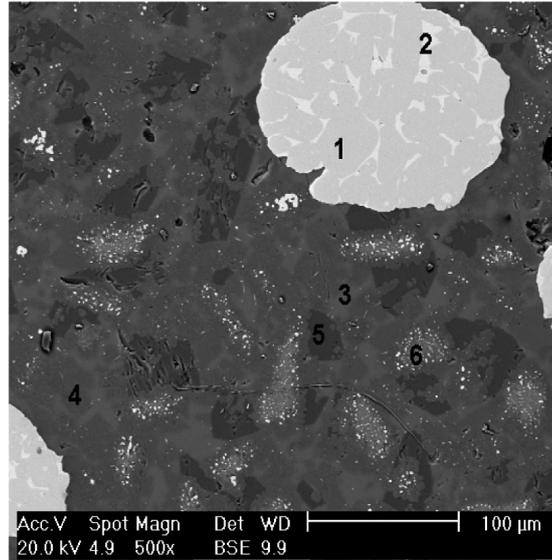
**Tabla N.º 6.** Análisis por EDS de la fase metálica del pellet P1, con reducción completa (5 min). Figura 7.

% peso	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	4,31	-	-	1,13	-	0,61	0,18	60,08	33,69
2	18,34	-	37,85	4,81	32,93	4,28	-	-	0,98	0,81
3	18,37	-	5,10	11,80	30,16	33,10	-	-	0,75	0,71
4	Resina									

Las Figuras N.º 8 y 9 muestran la fotomicrografía del pellet P2, con adición de fluxantes ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ ) y los análisis por EDS de las fases presentes está en la Tabla N.º 7. Las fases y las composiciones son similares a las del pellet P1 (Figura N.º 7 y Tabla N.º 6). Se observa que las partículas de carbono están contenidas en la escoria, sin que hubiese segregación, por flotación, para la superficie de la escoria. Este hecho es importante para que la reacción directa (carbono/escoria y carbono disuelto en el metal/escoria) continúe reduciendo y consecuentemente, aumentando el contenido de Cr en el Fe-Cr-C, que llegó hasta 64%. Se verifica que hubo una reducción intensa en las partículas de cromita.



**Figura N.º 8.** Fotomicrografía del pellet P2 a 1773°K, con reducción completa (10 min). 200 aumentos. Fase blanca (metálica), fase gris continua (escoria), fase negra (resina). Sección transversal del pellet.



**Figura N.º 9.** Fotomicrografía del pellet P2 a 1773°K, con reducción completa (10 min). 500 aumentos. Detalle de la Figura N.º 8. Fase blanca (metálica), fase gris continua (escoria), partículas de cromita reducida no totalmente disuelta en la escoria, fase negra (resina).

**Tabla N.º 7.** Análisis por EDS de la fase metálica del pellet P2, con reducción completa (10 min).Figura N.º 9.

% peso	O	C	Mg	Al	Si	Ca	P	S	Cr	Fe
1	-	3,65	-	-	0,57	-	1,01	0,50	64,15	30,13
3	18,71	-	3,97	8,79	29,50	37,06	-	-	1,54	0,43
4	18,13	-	9,60	9,96	33,23	25,08	-	-	3,47	0,54
5	Resina									
6	Cromita reducida									

Comparando las morfologías de los pellets reducidos P1 y P2 se verifica que aquella sin adición de fluxante (P1) se presenta mucho más porosa. En el pellet P2 (Fig.9) la escoria prácticamente llenó todas las porosidades. Para llegar al nivel de reducción de P2 semejante al de P1, se necesitó el doble de tiempo, lo que comprueba la velocidad de reacción lenta, cuando se forma fase escoria, cubriendo las partículas de cromita.

Los pellets muestran que la coalescencia de la fase metálica no fue total, para las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.

## V. CONCLUSIONES

Para las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo se puede concluir:

La reducciones altamente sensible (disminuye) con la adición de fluxantes, en este caso SiO<sub>2</sub> y CaO.

El mecanismo de reducción por la reacción indirecta (sólido/gas) es notablemente más rápido que el mecanismo de reducción por la reacción directa.

Las evidencias micrográficas, auxiliadas por análisis por EDS, mostraron que las reducciones de Cr y Fe fueron completas.

Hubo formación de fase escoria, pero el pellet conservó la forma original.

Los resultados muestran un gran potencial del proceso de autoreducción en la producción de hierro-cromo alto carbono.

## VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen los apoyos recibidos por el vicerrectorado de investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú y a la Facultad de Ciencias e Ingeniería - Sección Minas por el uso de los laboratorios para investigación. Así mismo al Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por la publicación de esta investigación.

**VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

1. BENEDUCE, F. TAKANO, C. MOURÃO M. B. (2005). Efeito do tipo de redutor na redução de finos de cromita. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*. ABM. São Paulo, v. 2, n. 2, p. 56-60.
2. RANKIN, W. J. (1979). Reduction of Chromite by Graphite and Carbon Monoxide. *Trans. Inst. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metal)* p. C107-C113.
3. PILLIHUAMAN, A. TAKANO, C. MOURAO, M, B. TAGUSAGAWA, S. IGUCHI, Y. (2011). High carbon Ferrochromium Production by Self-reducing Process: Effects of Fe-Si and fluxing Agents Additions. *ISIJ International*, v. 51, n. 8, p. 1296-1300.
4. PILLIHUAMAN, A. TAKANO, C. NOGUEIRA, A. E. A. MOURAO, M, B. IGUCHI, Y. (2007). Chromites Reduction Reaction Mechanisms in Carbon-Chromites Composite Agglomerates at 1773K. *ISIJ International*, v. 47, n. 11, p. 1585-1589.
5. 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*, v. 89, p. 229-236.
6. HINO, M. HIGUCHI, K. NAGASAKA, T. BAN-YA, S. (1995). 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. 851-858.
7. HINO, M. HIGUCHI, K. NAGASAKA, T. BAN-YA, S. (1988). Thermodynamic estimation on the reduction behavior of Iron-Chromium ore with carbon. *Metallurgical and Transactions B*, v. 29B, p. 351-360.
8. AKYÜZLÜ, M. ERIC, R. H. (1994). 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. 101-110.