

# **UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA**



## **“COMPORTAMIENTO DEL FÓSFORO EN ESCORIAS SINTÉTICAS DE PELLET FEED PARA REDUCCIÓN DIRECTA”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO DE INGENIERO METALURGISTA**

**PRESENTADO POR**

**EDELINK EFRAIN TINOCO FALERO**

**ASESORA**

**DSc.Ing. ORFELINDA AVALO CORTEZ**

**LIMA – PERU**

**2013**

## RESUMEN

Los pellets de minerales de hierro tienen sus propiedades fuertemente dependientes de la naturaleza de las fases escorificadas que se forman durante el proceso de quema. En este trabajo se presentan los resultados de una de las pesquisas que componen el proyecto cooperativo entre empresa y universidad, envolviendo la posibilidad de utilización de minerales de hierro portadores de fósforo (finos para peletizado), en la producción de pellets para reducción directa (RD). Con este objetivo fueron generadas muestras de escorias sintéticas de la misma composición que las de los pellets RD comerciales, los cuales fueron sometidos a condiciones experimentales análogas a las de un proceso industrial. Inicialmente a ciclos térmicos en horno tipo parrilla y, posteriormente a escala laboratorio usando horno de mufla, seguido de etapas de enfriamiento a distintas velocidades. Fue posible constatar que velocidades más altas de enfriamiento aplicadas en la etapa final de los ciclos térmicos, producen escorias sintéticas sensiblemente amorfas, lo que llevó a la conclusión que las fases escorificadas de los pellets RD también se presentarían con estructuras no cristalinas. Finalmente, por medio de experimentos específicamente desenvueltos para el análisis selectivo de fósforo en fases oxidadas, se consiguió obtener una mayor eficiencia en la medición de este elemento cuando está disuelto en escorias amorfas, lo que viabilizó la medida de las cantidades de fósforo que efectivamente migraron para las mismas, cuando se sometían las muestras de finos para peletizado a diferentes temperaturas, variados tiempos de residencia y distintas basicidades. Así, fue posible concluir que el incremento de la basicidad de finos para peletizado es un factor significativo de mejora para el transporte y la disolución de fósforo en las escorias, en particular cuando son sometidos a temperaturas superiores a 900°C.

## ABSTRACT

Iron ore pellets's properties are strongly dependent on the nature of the phases present in the slags formed during pelletization. This research presents the first results of a research program involving the utilization of iron ores bearing phosphorous in the production of DR pellets (Direct Reduction pellets). Aiming at this, synthetic slags, produced with same composition of the gangue of la commercial DR pellet, were submitted to operational conditions similar to those of the industrial pelletizing process performed in la pot-grate reactor and in la laboratory furnace. The slags samples obtained were cooled at different rates, letting to observe that at high cooling rates the slags obtained were amorphous, suggesting the occurrence of la similar amorphous structure for the slags present in the DR pellets. Finally, tests developed for la selective analysis of phosphorous in oxide phases, showed better efficiency for amorphous slags than to crystalline ones.

Further, the behavior of the phosphor dissolution in the obtained slags during the heating of pellet feed samples was evaluated. In this phase different temperatures, resident times and basicities were experimented using a laboratory furnace. The results indicated improvements in the phosphor dissolution with the basicity increase when temperatures above 900 °C were applied.

# ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVOS	11
RELEVANCIA Y JUSTIFICATIVA	11
CAPÍTULO I	
1. REVISIÓN DE ANTECEDENTES	15
1.1. Ocurrencias del fósforo	15
1.1.1 Procesos de fijación de fósforo en minerales de hierro	16
1.1.2. La influencia de fósforo en las propiedades del acero	18
1.2. Aprovechamiento de minerales de hierro	20
1.3. Proceso de Peletización de Minerales de Hierro	25
1.4. Ocurrencia de fisuras y formación de estructura dúplex en el pellet quemado	30
1.5. Influencia de algunos elementos químicos en la reducción de los óxidos	31
1.6. Reducción de pellets de hematita en el rango de temperatura entre 900 y 1200 °C	35
CAPÍTULO II	
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	37
2.1. Minerales de hierro	38
2.2. Diagrama de equilibrio Hierro - carbono (Fe-C)	41
2.3. Reducción de los óxidos de hierro por el monóxido de carbono	42
2.3.1. Diagrama de Predominancia (Fe-O-C)/ Oxi-reducción	43
2.4. Diagrama de Boudouard - gasificación del carbono	44
2.5. Reducción de los óxidos de hierro por el hidrógeno	45
2.5.1. Diagrama de predominancia (Fe-O-H)	45
2.6. Reducción de los óxidos de hierro por la mezcla CO e H <sub>2</sub>	46
2.7. Consideraciones cinéticas y fenomenológicas de la reducción de los óxidos de hierro	48

2.8.	Principales procesos de Reducción Directa	50
2.9.	Procesos emergentes	55
CAPÍTULO III		
3.0	PARTE EXPERIMENTAL	57
3.1.	Equipos e Insumos	57
3.2.	Procedimiento experimental	60
3.3.	Reacciones químicas durante la quema de pellets de minerales de hierro.	63
3.4.	Metodología de análisis secuencial para disolución del fósforo contenido en las escorias	65
3.5.	Modelamiento cinético de la liberación de fósforo de las escorias	66
CAPÍTULO IV		
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	69
4.1.	Horno parrilla y horno de mufla	69
4.2.	Difracción de Rayos X	70
4.3.	Selectividad del método cualitativo	79
4.4.	Fósforo en las escorias sintéticas	80
4.5.	Superficie respuesta	89
5.	CONCLUSIONES	92
6.	RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	94
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
	ANEXOS	98

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Rango granulométrico de los principales productos de la extracción	21
Figura 2	Minerales de Hierro ( <i>pellet feed</i> )	21
Figura 3	Pellets aglomerados crudos	21
Figura 4	Peletización – Diagrama de flujo general	24
Figura 5	Horno de parrilla móvil (Dwight-Loyd-1940)	26
Figura 6	Fisuras de resiliencia, (alta unidad)	31
Figura 7	Fisuras térmicas	31
Figura 8	Diagrama de equilibrio Fe-O (André Luiz V. de la Costa e Silva 2008)	39
Figura 9	Diagrama de equilibrio (Fe - C)	41
Figura 10	Diagrama de Chaudron (Oxi-Reducción)	43
Figura 11	Efecto de la presión sobre el equilibrio de la reacción de Boudouard	44
Figura 12	Diagrama de predominancia operacional (Fe-O-H)	45
Figura 13	Diagrama de predominancia operacional para el sistema	46
Figura 14	Diagrama de flujo del proceso Midrex®	51
Figura 15	Diagrama de flujo del proceso HYL	53
Figura 16	Horno eléctrico de mufla (Combustol)	58
Figura 17	Disco piloto para producción de pellets crudos	58
Figura 18	<i>Pot-grate</i> : esquema del proceso de endurecimiento de pellets	59
Figura 19	Posicionamiento del termopar y del crisol inoxidable en el Interior del “ <i>Pot-grate</i> ”	59
Figura 20	Muestras de la mezcla de los insumos puros “escoria sintética”	60
Figura 21	Perfil térmico en el horno parrilla para el tratamiento de las escorias sintéticas	69
Figura 22	Difractograma de la mezcla para producción de la escoria sintética	71
Figura 23	Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de parrilla	72

Figura 24	Difractograma de la escoria sintética formada en horno de mufla (40min); enfriamiento fuera del horno, sin ventilación (20 min)	73
Figura 25	Difractograma de la escoria sintética formada en horno de mufla (40min), enfriamiento fuera del horno, con ventilación forzada (6min)	74
Figura 26	Difractograma de la escoria sintética formada en el Horno de mufla (40min) enfriamiento dentro del horno (20 h)	75
Figura 27	Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (120min), enfriamiento fuera del horno, sin ventilación (20 min)	76
Figura 28	Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (120 min), enfriamiento fuera del horno, con ventilación forzada (6min)	77
Figura 29	Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (120 min); enfriamiento dentro del horno (20 h)	78
Figura 30	Velocidades iniciales de liberación de fósforo	80
Figura 31	Ajuste de datos experimentales del análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias (B=0,1)	83
Figura 32	Gráfico de Arrhenius (B=0,1), $E_a$ (kJ/mol)=47,44 ± 10%	83
Figura 33	Ajuste de los datos experimentales del análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias	85
Figura 34	Gráfico de Arrhenius (B=0,6), $E_a$ (kJ/mol) = 41,17 ± 5%	85
Figura 35	Ajuste de los datos experimentales del análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias	87
Figura 36	Gráfico de Arrhenius (B=0,9), $E_a$ (kJ/mol) = 42,55± 4%	87
Figura 37	Influencia de la basicidad binaria, y la energía de activación aparente	88
Figura 38	Superficie respuesta de la liberación de fósforo de las escorias	89
Figura 39	Superficie respuesta de la liberación de fósforo de las escorias	91
Figura 40	Superficie respuesta de la liberación de fósforo de las escorias	91
Figura 41	MEB del experimento 2(la), ( $T^{\circ}C=1380$ ; B=0,1; t min=6,80)	98
Figura 42	MEB del experimento 3(b), ( $T^{\circ}C=1300$ ; B=1; t min=6,80)	99

## LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 1	Relación de los gases de hidrogeno y carbono de algunas tecnologías de reducción	47
Tabla 2	Composición de la pelota RD comercial	63
Tabla 3	Composición de la ganga de la pelota RD comercial	63
Tabla 4	Composición de la escoria sintética	63
Tabla 5	Caracterización de finos para peletizado	64
Tabla 6	Datos termodinámicos de la descomposición de la goethita	65
Tabla 7	Datos termodinámicos de la descomposición del carbonato de calcio	65
Tabla 8	Datos termodinámicos de la descomposición de carbonato de Magnesio	65
Tabla 9	Datos termodinámicos para la formación de $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	66
Tabla 10	Datos termodinámicos para la formación de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	66
Tabla 11	Datos termodinámicos para la formación de $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	66
Tabla 12	Datos termodinámicos para la formación de $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	66
Tabla 13	Datos termodinámicos para la formación de $\text{MgSiO}_3$	66
Tabla 14	Análisis del fósforo en las escorias sintéticas	79
Tabla 15	Análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias después del calentamiento de finos para peletizado (B=0,1)	82
Tabla 16	Análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias después del calentamiento de finos para peletizado (B=0,6)	84
Tabla 17	Análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias después del calentamiento de finos para peletizado (B=0,9)	86
Tabla 18	Análisis químico del experimento 2(a), con MEB	99
Tabla 19	Análisis químico del experimento 3(b), con MEB	99



## INTRODUCCIÓN

El mineral de hierro, es uno de los minerales más importantes y viene mostrando un elevado aumento en su demanda. Debido a la necesidad de aumento de las ofertas de este mineral, diversos estudios están siendo direccionados para tornarlos económicamente viables. La exploración de depósitos de minerales que, presentan porcentajes elevados de hierro, tienen concentraciones de impurezas en niveles no aceptables para el mercado. Como consecuencia, se tiene la necesidad de hacer estudios de caracterización y procesamiento del mineral para obtenerse una mejor comprensión sobre la ocurrencia y eliminación de esos contaminantes, experimentos aplicados que involucran la utilización de los aglomerados “contaminados” en los propios procesos siderúrgicos, también han sido consideradas.

El presente trabajo tiene como objetivo principal, dar soporte a los proyectos aplicados que viabilicen el uso de aglomerados (pellets, sinter y briquetas) producidos a partir de minerales de hierro “contaminados”, en particular refiriéndose al elemento fósforo.

El fósforo es un contaminante que se presenta en las operaciones de concentración dificultando la remoción en algunos minerales, principalmente por encontrarse diseminado e íntimamente asociado a las Goethitas.

Diferentes minerales de hierro, debido a sus variadas génesis, poseen propiedades distintas y como consecuencia, comportamientos variados en las operaciones de extracción y procesamiento, así como en los procesos siderúrgicos, principalmente en los reactores de reducción. Cuando en la forma de aglomerados, se han mostrado dependientes esencialmente de los tipos de mineral para sinterizar / mineral para peletizado de la naturaleza de los fundentes, de la granulometría de sus constituyentes, entre otros factores.

En el caso particular de los pellets para Alto Horno y Reducción Directa, la presencia de fósforo es siempre indeseable, por su inevitable migración al arrabio y al hierro esponja. Así, restricciones sobre sus porcentajes en los pellets para AH e RD es siempre motivo de atención por parte de las plantas integradas y semi-integradas. En el caso particular de los pellets RD, foco del presente trabajo, la restricción ha sido cerca de 0,04%. Considerando que algunos concentrados poseen porcentajes de fósforo más elevados que este, un programa de pesquisa fue entonces definido de forma a viabilizar su uso en la fabricación de pellets RD, sin que eso traiga perjuicio para el uso de DRI en la operación de refino realizada en el Horno Eléctrico a Arco-EAF.

En este trabajo son presentados los resultados obtenidos en la primera etapa de este programa de investigación, o sea, los relacionados a la definición de los niveles de cristalinidad de las escorias formadas en los pellets RD en función de las condiciones impuestas por el ciclo térmico de la peletización y, sobre sus interacciones con el elemento fósforo. Para eso fueron formuladas y producidas escorias sintéticas con composiciones similares a las gangas de los pellets RD comercial, utilizando en su elaboración sustancias puras. Fue realizado también trabajos con mineral para peletizado que inicialmente presentaban basicidad binaria de 0,1, adicionando una cantidad adecuada de CaO para obtenerse basicidades de 0,6 y 0,9, que fueron sometidas a temperaturas de 900, 1150 y 1350°C dentro de un horno de mufla con tiempos de residencia de 10, 30 y 60 minutos, para cada temperatura. Para medir y acompañar el transporte del fósforo en la estructura del óxido de hierro obtenido de los experimentos anteriores fue aplicado y probado un método analítico específicamente desarrollado para este fin, presentando alta selectividad en relación a la fase oxidada conteniendo fósforo.

## **OBJETIVOS**

- 1) Evaluar el método de análisis de disolución selectiva de fósforo en las escorias sintéticas y las generadas en los experimentos con mineral para peletizado;

## **RELEVANCIA Y JUSTIFICACIÓN**

La explotación de hierro viene experimentando una expansión sustancial en los últimos años, fruto de la gran escala de producción y de consumo de acero en los países asiáticos, China en particular. El crecimiento exponencial de la economía en esa región viene acarreado el incremento de la demanda por productos siderúrgicos. Esta trayectoria viene siendo reforzada por las significativas inversiones gubernamentales en infraestructura, por el desarrollo de la industria de bienes de capital y por el incremento de consumo de bienes durables.

El mineral de hierro es la materia prima básica de la siderurgia, respondiendo por las unidades metálicas de alimentación de los reactores de reducción, como alto Horno y el módulo de reducción directa. Procesado en esas instalaciones, el mineral da origen al hierro primario arrabio, DRI y HBI, que tratado en las acerías se convierten en acero. Es importante resaltar que la chatarra ferrosa también tiene un importante papel en la siderurgia por medio de su utilización directa en los Hornos eléctricos a arco y como complemento de carga en los conversores básicos a oxígeno. Sin embargo la chatarra ferrosa posee una representatividad menor que la del mineral de hierro, respondiendo por cerca de 30% de unidades de hierro en la siderurgia mundial.

El mineral de hierro es muy utilizado en la industria siderúrgica (>97%), pequeñas cantidades de la producción son destinada a la industria de cemento. Posteriormente se hace la explotación del mineral del yacimiento, encaminándose el producto bruto para el tratamiento y el mismo procesamiento. Luego este material es sometido a una serie de operaciones de fragmentación, clasificación por tamaños, concentración, etc. Con el intento de adecuarlo química, física y metalúrgicamente al requerimiento de las exigencias de los procesos siderúrgicos.

Un aspecto muy importante para caracterizar los productos minerales que salen de la planta de tratamiento es su distribución granulométrica. Durante su explotación y conminución, son generados muchos finos, los cuales son inadecuados al uso directo en los reactores de reducción, siendo aglomerados previamente en plantas de sinterización y peletización. De un modo general, los productos de minerales de hierro, en función de la granulometría, pueden ser clasificados en granulados, en finos para sinterización y en finos para peletización. El rango de tamaño de granulado es de 6,3 a 31,7 mm, la de los finos para sinterización de 0,15 a 6,3 mm; y los finos para peletización abajo de 0,15 mm.

La extracción de hierro es tanto más económica cuanto mayor es la proporción de granulados. La calidad de las reservas y de los yacimientos son determinantes en este aspecto. Los procesos de concentración y aglomeración tienen costo operacional.

La producción de finos para sinterizar y finos para peletizado en las minas implican la necesidad de sus previas aglomeraciones para que puedan ser utilizados en las siderúrgicas. Las cargas metálicas típicas de los altos hornos consisten de granulados, de sinter (6 a 50 mm) y de pellets (8 a 18 mm). A su vez, la carga de los módulos de reducción directa contempla granulados y pellets (8 a 18 mm).

Diferentes minerales de hierro, debido a las variadas génesis, poseen propiedades totalmente distintas y, consecuentemente, comportamientos

muy variados, no sólo en las operaciones de extracción y concentración, sino también en los reactores de los procesos siderúrgicos. De la misma forma, aglomerados como los pellets, presentan características y desempeños en la reducción también muy particulares y variados, dependiendo del tipo de mineral para peletizado, de fundentes y del grado de molienda utilizada en su fabricación.

En el ámbito mundial, se verifica la disminución de las reservas y de la producción de mineral granulado, tanto en volumen, como en calidad. En 1983 la producción mundial de granulado fue equivalente a 45% del mercado transoceánico y 25% de la producción total de mineral de hierro. En el 2000, la cantidad de granulado ya había disminuido para 19% del mercado transoceánico y 8% de la producción global de mineral. En cuanto a la calidad, se constata una reducción progresiva en la resistencia y en las características químicas de los minerales granulados disponibles en el mercado: porcentajes de contenido de hierro, cuanto mayor, mejor es el mineral de hierro; en el caso de la presencia de alúmina y fósforo cuanto mayor es la presencia de ellos peor es la calidad del mineral de hierro.

Cuando se analiza los nuevos proyectos de empresas establecidas y de potencias entrantes en la extracción mundial de hierro, se verifica que varios emprendimientos tienden a generar un volumen creciente de mineral para peletizar, por lo que en algunos casos, ese tipo de mineral responderá por la totalidad de la futura producción. En esas condiciones ocurrirá un aumento de los costos debido a una mayor intensidad de las inversiones y una mayor complejidad de las operaciones de extracción y procesamiento. La peletización de mineral de hierro viene ganando cada vez más importancia en función de cuatro factores importantes:

- 1) La disminución de los granulados que estimulan el incremento del uso de pellets en la carga de los altos Hornos;

- 2) Las restricciones ambientales a la expansión de la sinterización, ya en vigor en los países desarrollados, que también vienen induciendo a un aumento de consumo de pellets;
- 3) La mayor difusión de la tecnología de reducción directa que va ampliando la demanda de pellets para estas aplicaciones específicas;
- 4) La creciente generación de mineral para peletizado que viene consolidando la peletización, como la tecnología más adecuada para el uso de este mineral súper fino.

El fósforo presenta un efecto indeseable en el arrabio y acero, causando la aparición de fisuras y aumentando la fragilidad a frío. La remoción y reducción de la concentración de este elemento para niveles aceptables es altamente requerida en el procesamiento, puesto que su cantidad en el acero depende directamente del porcentaje presente en los minerales, habiendo la necesidad de viabilizar depósitos que a pesar de presentar alto porcentaje de hierro, contienen niveles de impurezas por encima de las especificaciones del mercado.

La motivación de este estudio se justifica por la búsqueda de una tecnología viable, que posibilite la remoción de esas impurezas durante el procesamiento de los minerales de hierro y en las etapas iniciales en la fabricación de acero.

## CAPÍTULO I

### REVISIÓN DE ANTECEDENTES

#### 1. GENERALIDADES

##### 1.1. Ocurrencias del fósforo

El fósforo, componente esencial de la vida, es encontrado en la naturaleza en diversas formas alotrópicas: el “fósforo blanco” que contiene moléculas en coordinación tetraédrica, el “fósforo negro” ortorrómbico y romboédrico donde los átomos se disponen en capas, y el “fósforo rojo”, monoclinico, que presenta una estructura más complicada, en que se presentan de 2 a 3 átomos de fósforo coordinados.

Bajo alta presión el fósforo negro presenta una estructura cúbica, con átomos de fósforo en coordinación octaédrica. Los fosfatos  $[\text{PO}_4^{3-}]$  son prácticamente los únicos compuestos de fósforo que ocurren en la naturaleza <sup>(8)</sup>. La apatita es el mineral de fósforo más común en sedimentos. En algunos casos, los fosfatos de hierro y aluminio son abundantes, y en las rocas ricas de óxidos de hierro con alta fracción de minerales de arcilla, la adsorción puede ser un factor importante. El fósforo contenido en esas rocas varía en cuanto a su origen y tamaño

de grano. Generalmente, con la disminución de tamaño de grano del mineral absorbente el contenido de fósforo aumenta <sup>(8)</sup>.

La forma en la cual el fósforo y el aluminio se encuentra en los minerales de hierro aun no es bien conocida, pero con base en resultados encontrados para muestras sintéticas de goethita y hematita, se puede inferir que el fósforo, probablemente se encuentra en la forma de fosfato, adsorbido en la superficie de las partículas, ocluido en los micro poros, inserido en la estructura cristalina o como mineral fosfatado <sup>(7,15)</sup>.

La teoría de adsorción superficial puede ser usada para explicar la existencia de fósforo en la goethita y para el proceso de desfosforación. El calentamiento de minerales de hierro en presencia de ácido sulfúrico causa la deshidratación de la goethita, liberando el fósforo en la forma de ácido soluble, siendo posible reducir el porcentaje de fósforo hasta 65% <sup>(4)</sup>.

### **1.1.1. Procesos de fijación de fósforo en minerales de hierro**

Los óxidos de hierro, hidróxidos y oxi-hidróxidos pueden presentar sitios de sorción para compuestos con alta afinidad por la superficie de óxido de hierro, como es el caso de muchos metales trazas, tales como el silicio y fósforo. La disponibilidad de fósforo para el medio ambiente habría sido procesada por la actividad de microorganismos, permitiendo su absorción por las raíces de los vegetales y en consecuencia, por toda la secuencia de la cadena alimenticia. Al fin de su ciclo de vida, esos microorganismos devuelven el fósforo para el suelo donde, en período de estaciones lluviosas, una parte de ese fósforo entra en solución juntamente con el hierro ( $\text{Fe}^{+2}$ ), percolando a través de la formación ferrífera. La saturación relativa de esa solución promueve la cristalización (en caso de la goethita) en poros, fracturas, diaclasas, etc. Como de modo general la formación ferrífera es pobre



en cationes libres (metales alcalinos y alcalino-térreos), el fósforo tiene pocas posibilidades de sintetizar un fosfato, permaneciendo entonces como una fase posiblemente aniónica adsorbida en la micro porosidad de la goethita. Por eso, en algunos casos, aún en ausencia de esos cationes libres, el fósforo puede asociarse al aluminio para formar un fosfato denominado wavelita,  $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH};\text{F})3.5\text{H}_2\text{O}$ .

Según TORRENT, et al. (1992), la absorción de fósforo en goethita puede ser controlada por un tipo de fase cristalina que se muestra dominante en cristales naturales o sintéticos, los resultados de microscopía electrónica de transmisión apuntan para la fase [110]. La adsorción de fosfatos en hematita parece estar asociada no solamente al área superficial de las partículas (superficie específica), sino también con el formato de estas. Así, fases basales de hematita no adsorben fosfato, mientras que las no basales si pueden adsorber fosfato <sup>(2)</sup>. En cuanto a la capacidad de adsorción de fosfato, la hematita adsorbe menos fosfato por unidad de área teniendo menos afinidad por este, en comparación a la *goethita* <sup>(7)</sup>.

Estudios recientes conducidos por LER e STANFORTH (2003) sugieren que la interacción entre fosfato y goethita incluyen adsorción ternaria/precipitación superficial, así como la formación de un complejo superficial. Los procesos de adsorción ternaria y precipitación superficial envuelven la disolución del cristal de goethita y la subsecuente adsorción de hierro en la superficie de ligación con fosfato. La superficie de precipitación de los aniones envueltos en el modelo engloba la disolución del cristal de goethita que provee los iones hierro en la estructura cristalina. Las etapas envueltas son las siguientes:

- Etapa 1 - La llegada de fosfato forma un complejo mono o bidentado con los hidroxilos, en la superficie de la goethita (los estudios revelan la posibilidad de ambas formas);

- Etapa 2 - El fosfato adsorbido actúa como un sitio de sorción para el hierro disuelto<sup>2</sup>, formando un complejo ternario y reduciendo la concentración de hierro en solución;
- Etapa 3 - La goethita es disuelta para entonces abastecer el ion hierro en solución, que puede así adsorber fosfato en su superficie. Ha sido demostrado que aniones adsorbidos pueden formar complejos ternarios con metales en solución;
- Etapa 4 - El hierro adsorbido actúa como un sitio de sorción para el fosfato, y el proceso continúa.

### **1.1.2. La influencia del fósforo en las propiedades del acero**

Los productos siderúrgicos presentan normalmente, a parte del carbono como principal elemento de aleación, una serie de impurezas como el fósforo, azufre, manganeso, silicio y aluminio. La mayor parte de ellos reaccionan entre sí o con otros elementos no metálicos como el oxígeno y eventualmente el nitrógeno, formando las llamadas "inclusiones no metálicas". La formación de esas inclusiones se da, en gran parte, en la fase final de desoxidación de los aceros. En realidad, algunas de las inclusiones pueden ser consideradas necesarias o beneficiosas, debido al efecto de cierto modo positivo, que pueden transportar. Aun así, y principalmente, cuando las condiciones de servicio provocan el apareamiento de esfuerzos cíclicos y alternados, algunos tipos de inclusiones pueden ser perjudiciales, sobre todo cuando su cantidad, forma y dimensiones, están fuera del que se considera aceptable <sup>(5)</sup>.

Entre las impurezas, el fósforo fue considerado por mucho tiempo un elemento exclusivamente nocivo por conferir al acero una fragilidad muy alta para trabajado en frío, sobre todo en los aceros duros de alto carbono, cuando su porcentaje sobrepasa ciertos límites. Por esta razón, las especificaciones son rigurosas respecto al fósforo <sup>(4)</sup>. En los

aceros aleados, en algunos casos, el fósforo es especificado en composición máxima de 0,04 %. Este elemento no tiene tendencia a formar carburos, pero se disuelve en la ferrita, endureciéndola y aumentando el tamaño de grano del material, ocasionando fragilidad en frío, representado por baja resistencia al choque y baja tenacidad. Esa influencia es tanto más seria, cuanto más alto es el porcentaje de carbono del acero. Por otro lado, el fósforo presenta algunos aspectos favorables, puesto que al aumentar la dureza del acero, aumenta igualmente su resistencia a la tracción, hecho que puede ser aprovechado en los aceros de bajo carbono, donde su efecto nocivo es menor, juntamente con otros elementos como cobre, níquel y cromo en bajos porcentajes. El contenido de fósforo no debe sobrepasar el 0,12 %, puesto que sus efectos negativos podrían prevalecer <sup>(5)</sup>.

El concepto “acero limpio”, libres de inclusiones, es relativo, porque bajo el punto de vista técnico es tecnológicamente imposible, mas aun, algunas de las, micro-inclusiones son en general necesarias. Lo importante es la identificación de esas inclusiones desde el punto de vista de la composición, cantidad y dimensiones, y perfeccionar los procesos de fabricación de los productos siderúrgicos, de modo que afecten lo menos posible a las propiedades básicas de los productos. Las inclusiones más perjudiciales son las macro-inclusiones. Frecuentemente se utiliza como frontera que separa las micro-inclusiones de las macro-inclusiones, la dimensión entre 5 a 100  $\mu$  <sup>(17)</sup>.

## **1.2. Aprovechamiento de minerales de hierro**

La producción de minerales de hierro genera tres productos básicos: granulado, finos para sinterización, y finos para peletizado. El mineral para sinterizar se constituye, actualmente, en la carga metálica más importante para la siderurgia, ellos son aglomerados en plantas de sinterización, generando el sinter, que se alimenta a los altos hornos.

El sinter es un producto que se fragmenta fácilmente, no resiste el manejo y transporte. Tales acciones podrían degradarlo, generando finos indeseables para el alto horno. Por esas razones, las plantas de sinterización están predominantemente localizadas dentro de las plantas siderúrgicas.

El mineral para peletizar es aglomerado en las peletizadoras, generando los pellets para alto horno, y los pellets para reducción directa. Los pellets constituyen un material más resistente a la manipulación, que los granulados y el sinter. Otra ventaja es que presentan un alto nivel de calidad física, química y metalúrgica.

Por ajustes en procesos productivos, es posible producirlas con amplia variedad de composición química, variando, por ejemplo, los porcentajes de silicio y de alúmina, ganga básica (óxido de calcio y magnesio) y elementos nocivos (fósforo, azufre, vanadio, titanio, plomo y cloro). En cuanto a las peletizadoras que se pueden localizar dentro de complejos siderúrgicos, ellas usualmente se sitúan fuera del ambiente de las siderurgias. Como las inversiones en plantas de peletización son altas, las empresas mineras han asumido esa actividad y dominado el mercado mundial de pellets.

El pellet es un producto de alta resistencia mecánica, con mayor porcentaje de hierro de que los sinters. La peletización es un proceso más complejo que la sinterización para el aprovechamiento de finos (**Figura 1**). Mientras pueda ser usada en altos hornos, el pellet (**Figura 3**), es la materia prima preferida de los procesos de reducción directa, generando pre-reducidos (hierro esponja, briquetas), posteriormente transformados en acero en los hornos eléctricos a arco.



**Figura 1** - Rango granulométrico de los principales productos de la minería del hierro



**Figura 2** - Minerales de hierro para peletizar



**Figura 3** - Pellets aglomerados crudos

Se constata la tendencia de aumento de finos en la extracción de los minerales de hierro, lo que viene a estimular la producción de pellets. Tal proceso tiende a ser reforzado por las restricciones a la ampliación de las actividades de sinterización, por la cantidad de poluentes que estas generan y las restricciones ambientales en la

actualidad, verifican inclusive la trayectoria de disminución de números de unidades de sinterización. Resaltándose que la emisión media de CO<sub>2</sub> en las peletizaciones (100 kg/ton de pellet) es muy inferior a los valores presentados en las sinterizaciones (230 kg/tonelada de sinter), y aun se espera que nuevas tecnologías de aglomeración, alternativas a las plantas de sinterización y aún la peletización mismo, vengán a ser desarrolladas. Pues la preocupación principal va a través de:

- 1) Discontinuidad de la producción de granulados, prevista para la próxima década;
- 2) Generación de finos y tendencia a producir DRI en mayor proporción.

En ese contexto, dos son las directrices principales:

- a) Mejoría del desempeño técnico ambiental de las plantas en operación;
- b) Fomento del desenvolvimiento de tecnología específica.

En cuanto a la mejoría del desempeño técnico-ambiental de las plantas en operación, se recomienda:

- Desarrollar estudios con el objetivo de aumentar la eficiencia energética de los procesos de peletización y sinterización;
- Desarrollar estudios garantizando la disminución y control de las emisiones en los procesos de peletización y sinterización;
- Desarrollar pellets y sinters con mayores porcentajes de hierro, teniendo en cuenta la disminución de las emisiones, el incremento de la productividad y menor consumo de reductor en los altos hornos y módulos de reducción directa;

- Apoyar a los grupos de investigación orientados al estudio y la producción de pellets con contaminantes concentrados en la fase escorificada.

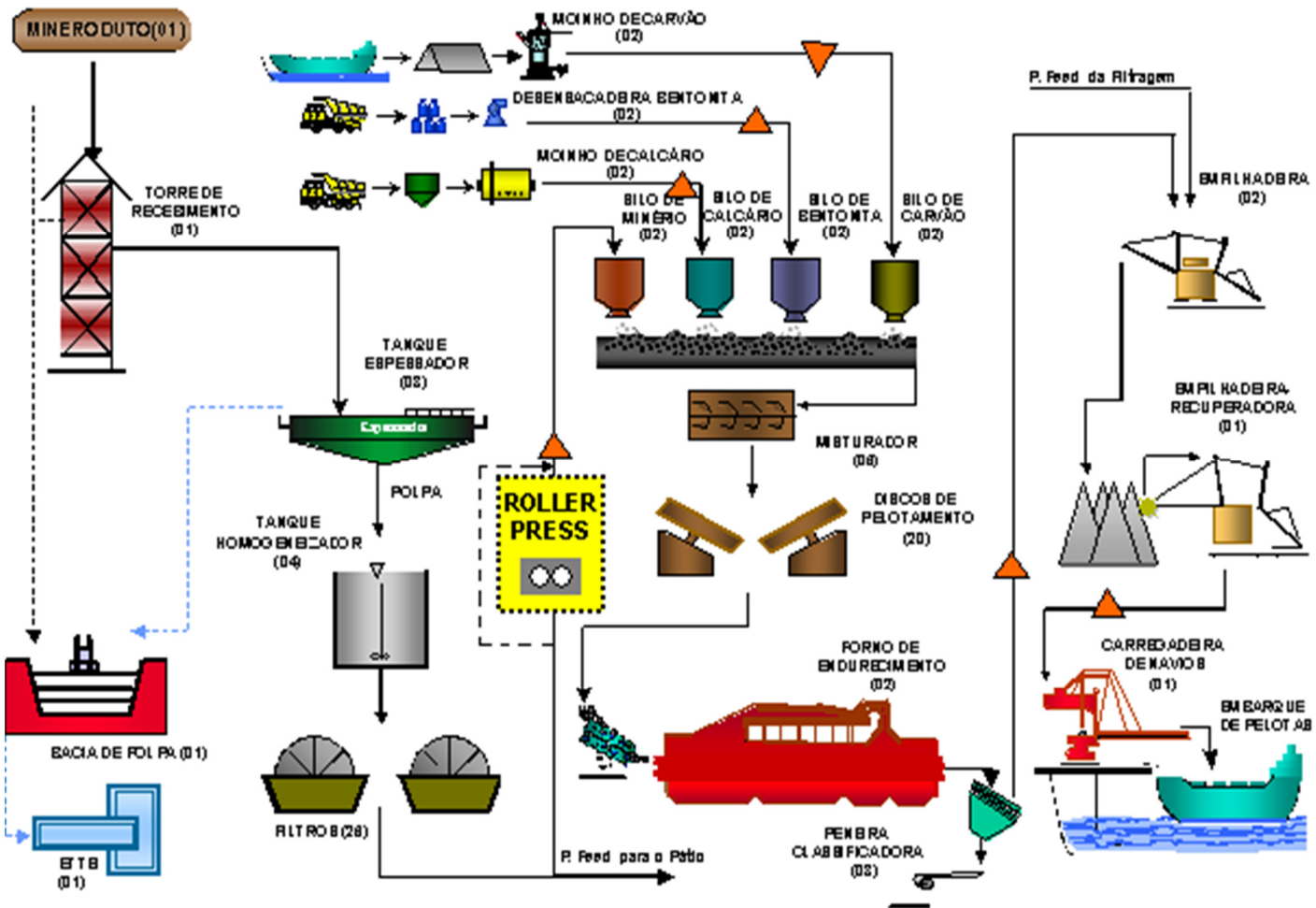


Figura 4 - Peletización – Diagrama de flujo general (Fuente: SAMARCO Mineracao S.A)



### 1.3. Proceso de Peletización de Minerales de Hierro

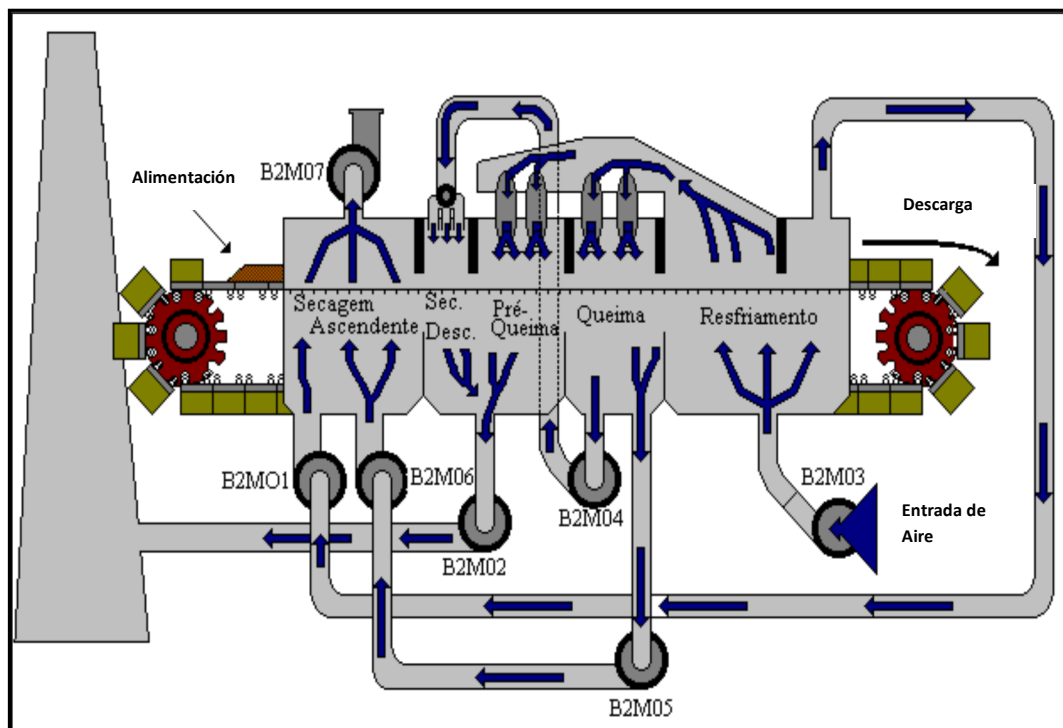
El proceso de peletización de minerales de hierro tuvo inicio a finales de los años 40, principalmente en los E.U.A, como un proceso de aglomeración del concentrado producido por el beneficiamiento de minerales magnetíticos, denominado taconito, de bajos porcentajes (~30% Fe) que tenían que ser molidos abajo de la malla 200 (74  $\mu\text{m}$ ) para liberar la ganga y elevar el porcentaje de Fe por encima de 64 %, por separación magnética. Las plantas de peletización tenían la ventaja de poder ser construidas cerca de las minas y los pellets transportados hasta las plantas siderúrgicas, mientras que las plantas de sinterización requerían, estar localizadas dentro de las plantas integradas, puesto que el sinter no podía ser transportado por largas distancias sin que su calidad fuese deteriorada <sup>(17)</sup>.

A inicio de los años 70, el aumento de la demanda mundial por minerales con altos porcentajes de Fe llevó a descubrir nuevos depósitos de minerales de hierro de diferentes composiciones químicas y mineralógicas en varios países.

Tal hecho representó un marco en la tecnología del proceso de peletización que pasó a utilizar diferentes *blends* de minerales naturales y concentrados provenientes de diferentes minas, dando inicio a la construcción de nuevas plantas de peletización próximas a puertos, entre las cuales están: Vale (Tubarão), Samarco (Ponta Ubú), Marcona (Perú), *Wabush* (Canadá), *Hamersley* y *Robe River* (Australia).

Actualmente, las principales tecnologías utilizadas para la producción de pellets de minerales de hierro son: la parrilla móvil con horno rotativo (*grate kiln*) y la parrilla móvil (*traveling grate*).

En el horno tipo *grate kiln* las reacciones de oxidación ocurren en un lecho estacionario de pellets. Luego en seguida los pellets son cargados en un horno rotativo a fin de ser sinterizados.



**Figura 5** - Horno de parrilla móvil (*Dwight-Loyd-1940*)

En el horno tipo *traveling grate* (**Figura 5**), el lecho estacionario de pellets es transportado por medio de carros de parrilla por las zonas de secado, pre-queima (oxidación), queima (sinterización) y enfriamiento. Básicamente una planta de peletización está constituida por las siguientes etapas principales:

La primera etapa comprende la formación de los pellets crudos (o verdes) en discos o tambores, donde los minerales de hierro, constituido por

partículas extremadamente finas con distribución granulométrica adecuadas, después de ser mezclado los aditivos, son peletizados con adición o no de agua complementaria. En esta etapa, la función de los aditivos, entre los cuales se destacan el calcáreo, la Magnesita, el carbón y el aglomerante, es corregir las características químicas y de aglomerabilidad de los minerales de hierro, atendiendo los requerimientos de las etapas posteriores. Cabe resaltar que la adecuación de la composición química tiene como objetivo atender las especificaciones de calidad exigidas por los clientes e influyen de forma decisiva en las características físicas y metalúrgicas finales del pellets quemado.

En la segunda etapa, los pellets verdes son sometidos a tratamiento térmico, donde son secados, pre-calentados, quemados y enfriados, por medio de ciclos térmicos pre-determinados, con la finalidad de garantizar la producción de los pellets quemados.

Una de las principales ventajas de la tecnología del horno del tipo parrilla móvil, es la utilización de varios quemadores en las zonas de pre-quema y quema, lo que permite que los perfiles de temperatura, a largo del horno, puedan ser ajustados para el tratamiento térmico de las materias primas (minerales de hierro y aditivos) de diferentes características <sup>(29)</sup>.

Típicamente, el perfil térmico de un horno parrilla móvil está compuesto por cuatro fases: secado (S), pre-quema (PQ), quema (Q) y enfriamiento (R).

El flujo de gas primario atraviesa el lecho de pellets dos o tres veces; inicialmente, en sentido ascendente, en la primera fase del enfriamiento. Este flujo es entonces distribuido y direccionado, de forma descendente, por el lecho en las zonas de quema (Q) y pre-quema (PQ). Usualmente, parte de ese gas es recuperado y utilizado en la primera etapa del secado

de forma ascendente (SA) o descendientemente en la segunda etapa de secado (SD). El flujo de gas secundario pasa, ascendentemente, por la segunda fase del enfriamiento y es usado entonces en la primera y en la segunda fase de secado (para complementar la ruta del flujo de gas primario). Como el primer flujo gaseoso sale de la primera etapa del enfriamiento, tiene una temperatura media de 1000 °C. Junto con el calor de los quemadores en las zonas de pre-quema (PQ) y quema (Q), el nuevo flujo gaseoso de esta zona es dividido para quemar los pellets a, aproximadamente, 1300°C. La temperatura del gas de estas zonas está, normalmente, en el orden de 400°C. Una parte de este flujo de gas es usado junto con el gas de salida del enfriamiento, la temperatura entre 200 y 400°C, para secar el lecho de pellets, reduciendo el *spalling* (fenómeno de fragmentación de los pellets debido a la presión del vapor generado, cuando los pellets son secados a tasas muy rápidas; típicamente, causado por la utilización de flujo gaseoso con temperaturas muy altas).

Otra preocupación es la fragilización de las pellets húmedos, debido:

- 1) Al propio peso de ellas en el lecho;
- 2) La re-condensación de la humedad del flujo de gas, retornando para dentro del lecho;
- 3) La fuerza ejercida por la caída de la presión, generada por el flujo gaseoso a través del lecho. Estas son las razones predominantes, por las cuales la mayoría de los hornos de peletización usa zonas de secado.

Como productos del proceso de peletización, son obtenidos los pellets quemados con características físicas, químicas y metalúrgicas adecuadas, permitiendo el procesamiento metalúrgico en los altos-hornos y reactores de reducción directa. Esos pellets quemados son utilizados como componente de la carga metálica y presentan ventajas cuando son

comparados al sinter y los minerales granulados, destacándose su elevada resistencia física, alta metalización, buena porosidad y uniformidad de tamaño.

Para los pellets de minerales de hierro, la difusión se produce entre las partículas de minerales de hierro y las fases escoriñcadas. Estas últimas a su vez, tienen sus átomos difusos entre si y entre otras fases escoriñcadas, conteniendo especies diferentes. Estudios de TORÍBIO (2001) y SÁ (2003) concluyeron que la eficiencia de sinterización es influenciado por la tipología del mineral procesado, con destaque para sus porcentajes de hematita (especular y porosa) y goethita. Para cada tipo mineralógico que componen los minerales, las características intrínsecas son diferentes (densidad real, difusividad térmica, área superficial) y estas diferencias pueden llevar a comportamientos distintos durante la sinterización.

PÉREZ-MAQUEDA (1999), BALEK (2002) y CANN (2004) estudiaron el efecto de la temperatura de calentamiento sobre la formación de poros y coalescimiento de partículas sintéticas de goethita y hematita porosa. Según los autores, la goethita pura se descompone en hematita en dos etapas: (a) retiro del agua de hidratación a temperaturas entre 120 - 140 °C y (b) des-hidrolización de la goethita entre 250 - 350 °C; el producto final de la descomposición térmica de la goethita, calentada a 350 °C, es la hematita porosa.

En ciertos casos, la presencia de aditivos puede auxiliar el coalescimiento de las partículas de minerales de hierro durante el calentamiento (sinterización), el CaO por ejemplo, favorece la difusión atómica, aumentando la movilidad de los electrones en la estructura de los pellets. Esto ocurre porque el CaO reacciona con la hematita y con la sílice, formando fases escoriñcadas, cuyo punto de fusión normalmente es

menor que el punto de fusión de los elementos puros. La presencia de una fase líquida es capaz de disolver algunas de las partículas sólidas las que producen un camino de transporte que geométricamente es el mismo por el contorno del grano, en la sinterización de la fase sólida <sup>(22)</sup>. Esas fases, en contacto con la superficie de las partículas de hematita, funcionan como un vehículo de transporte para el proceso de difusión atómica. De esa forma, es como se procesa la difusión atómica y la movilidad de electrones, más eficiente es la sinterización y el crecimiento de los granos, partiendo de la superficie de contacto entre las partículas de minerales de hierro.

Existen resultados de experimentos que evidencian la influencia del CaO y de la temperatura de la quema, en el tamaño de los granos de hematita <sup>(22)</sup>.

En general, los aditivos de sinterización favorecen la densificación cuando:

- 1) Disminuyen la tasa de aumento de la capa en las primeras etapas de la sinterización;
- 2) Aumentan la tasa de densificación;
- 3) Disminuyen la tasa de crecimiento del grano;
- 4) Aumentan la movilidad del poro, para que no ocurra la separación poro-contorno de grano.

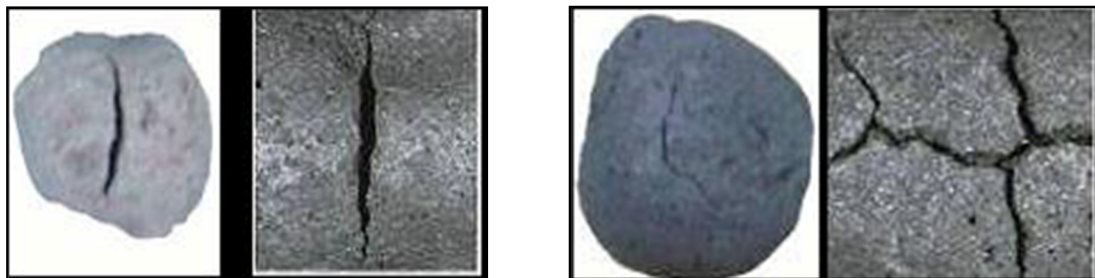
#### **1.4. Ocurrencia de fisuras y formación de estructura dúplex en el pellet quemado**

Algunos trabajos han mostrado la ocurrencia de fisuras y formación de estructura dúplex durante el tratamiento térmico de endurecimiento (calentamiento) de los pellets en el horno de peletización, mostrando el

efecto de estos fenómenos sobre la caída de la resistencia física de los pellets quemados.

FONSECA (2004), estudió la influencia de la distribución granulométrica del mineral para peletizado en el proceso de aglomeración y en la calidad de pellets para procesos de reducción directa, identificó la ocurrencia de dos tipos de fisuras durante el tratamiento térmico de los pellets:

- 1) Fisuras térmicas, **Figura 6**, como consecuencia del choque térmico en los pellets en la transición de la etapa de secado descendente para la etapa de pre-quema, que a su vez es también una consecuencia de la deficiencia en la etapa de secado;
- 2) Fisuras de resiliencia **Figura 7**, resultantes de esfuerzos de compresión en los pellets en las etapas de secado en función del exceso de humedad en las capas superiores durante el calentamiento del lecho de pellets; <sup>(14)</sup>.



**Figura 6-** Fisuras de resiliencia, (alta humedad)      **Figura 7 -** Fisuras térmicas

Según el autor, las fisuras de resiliencia están asociadas a la pérdida de resistencia, que por su vez está asociada a la saturación de los poros del pellet con agua. Las fisuras térmicas fueron asociadas al secado de los pellets y al perfil térmico del horno. La minimización de las fisuras fue obtenida a través de una adecuación del perfil térmico del horno, con

mejoría de la etapa de secado de los pellets, y optimización de los gradientes de temperaturas entre las zonas de secado descendente, pre-quema y quema.

Otro fenómeno que debe recibir atención especial se refiere a los cambios en la estructura cristalina de la matriz del pellet durante el tratamiento térmico en el horno de peletización. La transformación de la hematita hexagonal en magnetita cúbica genera tensiones internas que debilitan la estructura de los pellets <sup>(19)</sup>, donde parte de la magnetita se debe reoxidar dando origen a la hematita secundaria o reoxidada.

### **1.5. Influencia de algunos elementos químicos en la reducción de los óxidos**

El comportamiento del óxido durante la reducción puede ser alterado por la presencia de impurezas. Esas impurezas se pueden agregar al mineral durante los procesos de sinterización o peletización, las composiciones químicas de los óxidos de Fe, después estos procesos de aglomeración, son frecuentemente diferentes de las materias primas originales y contienen elementos en la solución sólida, los cuales fueron introducidos por reacción con las fases vecinas. Existe también la posibilidad que las impurezas estén presentes en los reductores utilizados. GEVA y colaboradores estudiaron la reducción de muestras de wustita y magnetita en mezclas de CO/CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mostraron que elementos en solución sólida, los óxidos pueden afectar significativamente los mecanismos durante la reducción y las condiciones para el crecimiento de Fe poroso. Estos investigadores estudiaron la influencia de los



siguientes elementos en la formación de hierro poroso: P, Mg, Ti, Si, Ca, K y Al. A partir de esas informaciones se puede concluir que la presencia de las impurezas en solución sólida con el óxido, pueden tener un gran efecto en la determinación de la morfología del producto final de Fe, para un conjunto dado de condiciones de reducción. Se puede concluir que con mayor cantidad de aluminio en el óxido, más alta es la cantidad necesaria de CO para el crecimiento de Fe poroso.

La adición de  $Al_2O_3$  en la wustita es indeseable ya que ocurre la tendencia de restricción de las condiciones en las cuales el Fe poroso es formado.

Por eso en los estudios de GEVA en experimentos realizados con la reducción de muestras conteniendo  $FeO-Al_2O_3-CaO$  en ausencia de azufre, se obtuvo crecimiento de Hierro poroso en un amplio rango de condiciones. En ese caso, la  $Al_2O_3$  es beneficioso como supresor del hinchamiento catastrófico. Por tanto, el efecto individual de los elementos de adición es diferente cuando están en combinación con otros elementos.

De acuerdo con MOON E WALKER, el hinchamiento es disminuido por la adición de CaO, cuando la temperatura de quema del pellet es suficientemente alta para promover la ligación  $CaO \cdot 2Fe_2O_3$  y eliminar el CaO libre, coincidentemente la reductibilidad es mejorada, probablemente como resultado del aumento de la difusión gaseosa.

GOUGEON y colaboradores investigaron la influencia del potasio en la reducción de cristales de wustita en atmósfera semejante al de la zona de reserva química del alto horno, en un rango de temperatura entre 600 -1000°C. A través de observaciones realizadas en microscopio electrónico de barrido, los investigadores concluyeron que con la

presencia de potasio en óxido genera un producto morfológico poroso, muy diferente de metal generado de la wustita pura.

Fue verificado también que el potasio es eficiente en pequeñas concentraciones y que este elemento actúa en la superficie. Las explicaciones para esta última son las siguientes:

- 1) Ninguna traza de potasio fue identificado dentro de la red;
- 2) Ninguna característica del seno de la wustita fue alterado por cualquier adición;
- 3) Después de lavar las muestras con adición de potasio, se restaura la cinética de las muestras puras.

Pequeñas cantidades de potasio son suficientes para incrementar la tasa de nucleación. A partir de esas observaciones, se puede concluir que el potasio modifica las propiedades superficiales del hierro, de allí la estructura de los poros y consecuentemente la permeabilidad.

Los cationes tales como  $\text{Ca}^{2+}$  (0,99 Å),  $\text{Na}^+$  (0,97 Å) e  $\text{K}^+$  (1,33 Å) que tienen diámetros mayores que el  $\text{Fe}^{2+}$  (0,75 Å) causan la expansión de la red y es razonable suponer que la difusión de vacancias sea favorecida, de acuerdo con NICOLLE E RIST. Para estos investigadores, los iones soluto provocan la formación de *whiskers* de dos maneras:

- 4) Ellos contribuyen en el almacenamiento de grandes cantidades de hierro;
- 5) Causan defectos en la superficie de nucleación. Aparte de eso, fue investigado también el efecto de las adiciones de MgO en la wustita. Siendo el ion de  $\text{Mg}^{2+}$  (0,66 Å) menor que del  $\text{Fe}^{2+}$ , se observó que este, al contrario del  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , no provocan el crecimiento en la forma de *whisker*.

NAKIBOGLU et al. desarrollaron investigaciones de reducción de calcio-wustita en atmosferas de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  a temperaturas de 800 a 1100 °C. Percibieron que la adición de cal extiende considerablemente el rango de actuación de las condiciones de la atmósfera, en las cuales el hierro poroso de (tipo A) es generado como producto final. Ellos estudiaron también la influencia del azufre sobre el calcio-wustita en atmósfera de mezcla gaseosa  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Después del análisis de los resultados concluyeron que:

- 1) La presencia de azufre limita severamente las reacciones de remoción de  $\text{O}_2$  a partir de la superficie de crecimiento de la fase hierro, y que el sitio predominante para la remoción de  $\text{O}_2$  se torna la superficie de óxido;
- 2) En presencia de azufre el crecimiento de los núcleos de Fe sobre la superficie de óxido se torna limitado por la difusión de los iones Fe a través de la superficie de la wustita;
- 3) El hinchamiento catastrófico debido al crecimiento de *whisker* no es suprimido por la reducción de calcio-wustita en atmósfera de mezcla gaseosa  $\text{CO}/\text{CO}_2$  conteniendo azufre en las temperaturas entre 800 y 1100 °C.

### **1.6. Reducción de pellets de hematita en el rango de temperatura entre 900 y 1200 °C**

En general la reacción sólido-sólido es más lenta de que la reacción gas-sólido. Por tanto, no es de esperarse la formación de esos compuestos a no ser que el rango de reducción en la etapa final sea tan lento, a punto que la reducción  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}$  sea la etapa controladora. Esto debe representar la influencia de varios factores. Entre ellos están el disminución en el área superficial de la wustita y del carbón con el

progreso de la reducción, la penetración de gas inerte dentro del pellet con subsecuente caída en la presión parcial de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y la disminución en el flujo de calor necesario para la reacción de Boudouard.

Cuando el pellets alcanza la temperatura del horno, se verifica que en el amplio rango de temperatura, el proceso es caracterizado por una etapa inicial de alta tasa de reacción, durante la cual ocurre la mayor parte de la reducción. Para 1100 y 1200°C la reducción está virtualmente completa entre los 10 primeros minutos de exposición a la temperatura del horno. La segunda etapa es caracterizada por una baja tasa de reacción la cual decrece continuamente con el tiempo, en esta etapa la conversión wustita para el hierro es lenta y el proceso completo se detiene a temperaturas inferiores a 1000°C.

## CAPITULO II

### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 2. EL HIERRO

El hierro se encuentra en la proporción de 4,2% de la litósfera, siendo el metal más abundante después del aluminio (7,5%). A pesar de que sus compuestos son numerosos, se presenta en grandes concentraciones solamente bajo la forma de óxidos. Casi todos los óxidos e hidróxidos de hierro existen en la forma cristalina. El grado de ordenación estructural y el tamaño del cristal dependen de las condiciones en que fueron formados. Óxidos e hidróxidos de hierro consisten de un arreglo de iones hierro, iones  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ . Como los aniones son más grandes que los cationes, el arreglo de los aniones determina la estructura cristalina a ser formada. El hierro está presente en el suelo, disuelto orgánicamente, acomplejado, o dentro de las estructuras cristalinas de una gran variedad de minerales, la mayoría silicatos o óxido. Probablemente la mejor descripción de los óxidos de hierro es que son compuestos de empaquetamiento cerrado con los iones  $O^{2-}$  y Fe ocupando los intersticios. Los óxidos de hierro ocurren tanto en arreglos hexagonales (hcf) como cúbicos (ccf). Hematita ( $Fe_2O_3$ ) e goethita ( $FeOOH$ ) son los minerales más comunes con arreglos del tipo (hcf), en cuanto maghemita ( $Fe_2O_3$ ) y lepidocrocita ( $FeOOH$ ) los más comunes de arreglos (ccf).

Después la reducción de los óxidos, el hierro es utilizado principalmente para la fabricación de acero, el principal material aplicado en la industria moderna. Las aleaciones ferrosas son las más utilizadas entre todas las aleaciones metálicas. El hierro es un metal de fácil procesamiento y se caracteriza por la ligación con muchos otros elementos metálicos y no metálicos, siendo el principal de ellos el carbono.

## 2.1 Minerales de Hierro

Entre los principales minerales de hierro tenemos:

### a) Goethita

La goethita es el hidróxido de hierro más común, siendo típicamente formada bajo condiciones oxidantes como producto del intemperismo de los minerales portadores de hierro y tiene estructura cristalina del tipo (hcf), con el oxígeno ocupando sitios e hidroxilos formando planos paralelos a la dirección [100] y con Fe (III) octaédricos. La estructura cristalina de la goethita presenta un sistema cristalino ortorrómbico y tiene dimensiones de celda unitaria de  $a = 0,4608$ ;  $b = 0,9956$  y  $c = 0,3021$  nm. Es isoestructural con la manganita ( $MnOOH$ ) y con la diáspora ( $AlOOH$ ). Tiene color amarillo hasta marrón, y no presenta carácter magnético, conteniendo 62,8% de hierro. Generalmente tiene poca consistencia y presenta textura porosa, brillo adamantino y opaco. Con calentamiento en temperaturas entre 250 e 350°C, la goethita se transforma en hematita.

### b) Hematita

La hematita es la principal fuente de hierro del mundo, y el más abundante mineral que lo contienen. El  $Fe_2O_3$  existe sobre dos formas cristalinas: el más común es la forma hexagonal, designada  $Fe_2O_3-\alpha$ , en cuanto la forma romboédrica, maghemita es designada  $Fe_2O_3-\gamma$ . La hematita es estequiométrica, presentando una región de composición variable con la temperatura (**Figura 8**).

En la producción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a través de la oxidación de la magnetita, pueden ser obtenidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ; esta diferenciación se hace muy importante, puesto que en la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocurre el efecto de la transformación anisotrópica de la estructura de espinela invertido (cfc) para (hc), lo que normalmente implica en la formación de micro fisuras.

La hematita es un mineral ampliamente distribuido en rocas de todas las edades y forma el mineral de hierro más abundante e importante. Puede ocurrir como producto de sublimación en conexión con las actividades volcánicas, en depósitos metamórficos de contacto, como mineral accesorio, en las rocas ígneas feldespáticas, tales como el granito.

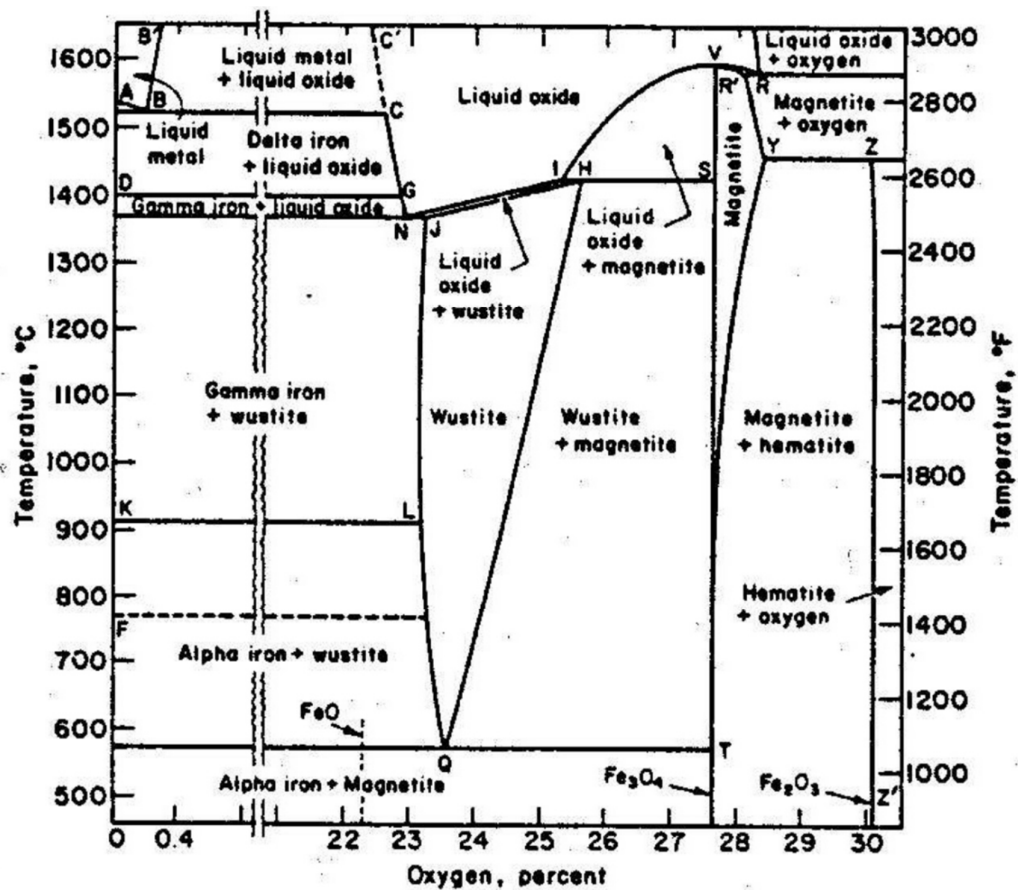


Figura 8 - Diagrama de equilibrio Fe-O (André Luiz V. da Costa e Silva 2008)

La hematita es isoestructural con el corindón. La celda unitaria es hexagonal con dimensiones  $a = 0,5034$  e  $c = 1,3752$  nm. La estructura de la hematita puede ser descrita como arreglos del tipo (hcp) de iones oxígeno acomodados en la dirección [001] y presenta sistema cristalino romboédrico. El color varía de negro hasta rojo, dependiendo de la granulometría; contienen 69,9 % de Fe. Placas delgadas pueden estar agrupadas en forma de rosetas.

La hematita es encontrada principalmente:

Asociada con goethita-limonita y en minerales oolíticos; asociada con goethita, calcita y cuarzo clástico; en areniscas y cuarcitas ferruginosas como materiales de cementación. Los minerales oolíticos son de origen sedimentar y pueden ocurrir en capas de tamaño considerable <sup>(12)</sup>.

La sustitución isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  es un fenómeno natural común en la goethita y hematita, siendo más frecuente en goethitas de clima tropical <sup>(27)</sup>.

### c) Magnetita

La magnetita es, igualmente, uno de los principales minerales de hierro. Es un óxido de la familia de los espinelos, correspondiendo a la fórmula general  $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4^{2-}$ . Los iones  $Fe^{2+}$  (ferrosos) y los iones  $Fe^{3+}$  (férricos) ocupan sitios bien determinados entre los iones  $O^{2-}$ . Puede ser considerada estequiométrica a temperaturas inferiores a 1000°C. La magnetita puede tener composición variable a temperaturas por encima de 1000°C, debido al hecho que su red puede disolver iones de oxígeno. Sin embargo, la región de composición variable con la temperatura aún es mucho menor que el de la wustita.

La magnetita ( $Fe_3O_4$ ) cristaliza en el sistema cúbico con parámetro de red  $a = 0,839$  nm. Ella difiere de los demás óxidos/hidróxidos de hierro, puesto que contienen tanto hierro divalente como trivalente en



su estructura <sup>(9)</sup>. Un tercio del total de hierro ocurre como Fe (III) en los sitios tetraédricos, un tercio de Fe (III) ocurre en coordinación octaédrica y un tercio como Fe (II) en coordinación octaédrica. Con calentamiento ( $T \sim 250^\circ\text{C}$ ) bajo condiciones oxidantes, la magnetita de pequeño tamaño de partícula forma maghemita <sup>(27)</sup>. La transformación de la magnetita para maghemita es acompañada por la reducción del volumen de la celda unitaria efectuada a través de la sustitución de Fe (II) con radio iónico de 0,074 nm para Fe (III) con radio de 0,065 nm <sup>(13)</sup>. La magnetita tiene color negro, es fuertemente magnética, conteniendo 72,4 % de Fe, comúnmente asociada a rocas metamórficas cristalinas <sup>(12)</sup>.

## 2.2. Diagrama de equilibrio Hierro - Carbono (Fe-C)

En el estado sólido, la solubilidad del carbono en hierro varía dependiendo de la temperatura.

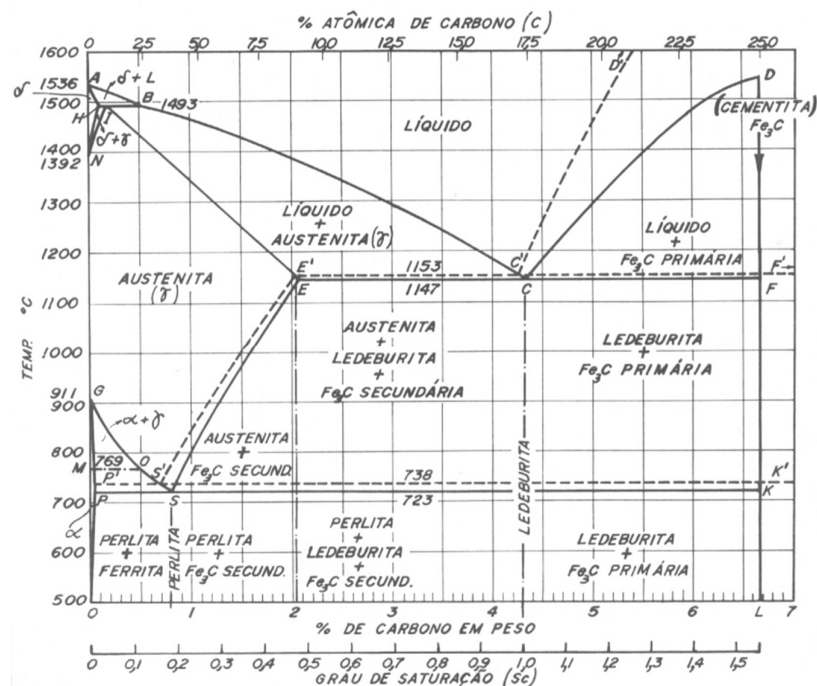


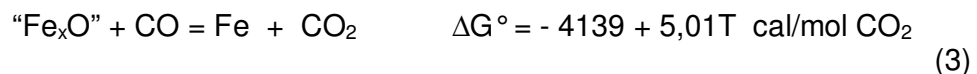
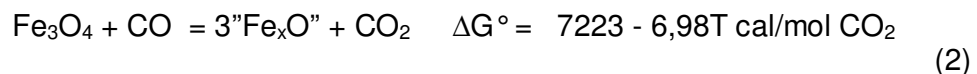
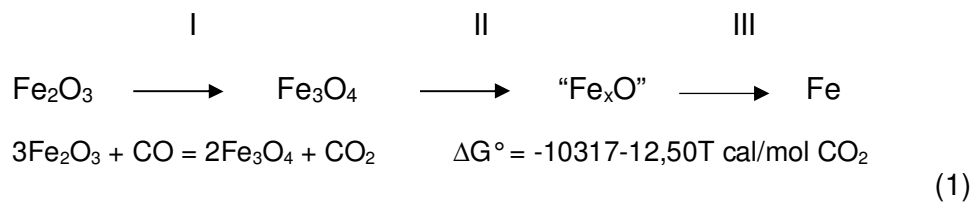
Figura 9 - Diagrama de equilibrio (Fe - C).

El sistema hierro-carbono es de alta importancia técnica y de gran interés científico, no solamente por la existencia del sistema estable Fe-grafito y el sistema inestable Fe-cementita, o por las varias microestructuras que pueden ser obtenidas por diferentes porcentajes de carbono y tratamientos térmicos.

El diagrama Fe-C, en la **Figura 9**, es de hecho, un diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C, visto que a su extremidad derecha corresponde a 6,7% de carbono, que es la composición de carburo de hierro Fe<sub>3</sub>C. Varios factores pueden afectar la posición de las curvas de equilibrio representadas en el diagrama Fe-C, principalmente la adición de elementos de aleación.

### 2.3. Reducción de los óxidos de hierro por el monóxido de carbono

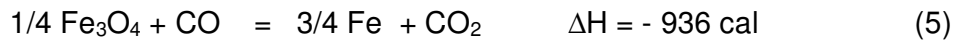
La reducción de los óxidos de hierro por el CO(g) ocurre en tres etapas para temperaturas encima de 570 °C.



La reacción global de reducción de los óxidos de hierro por el CO es exotérmica.

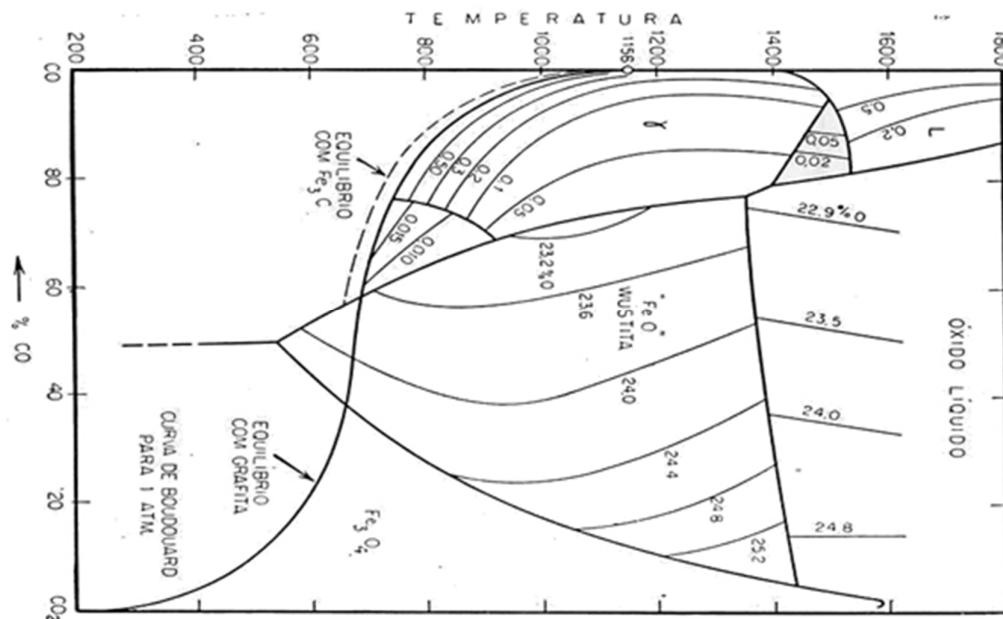


En temperaturas abajo de 570 °C, la wustita, "Fe<sub>x</sub>O", es metaestable y la reducción en bajas temperaturas ocurre en apenas dos etapas. Por eso, la magnetita es reducida a hierro directamente, así:



### 2.3.1 Diagrama de predominancia (Fe-O-C)/oxi-reducción

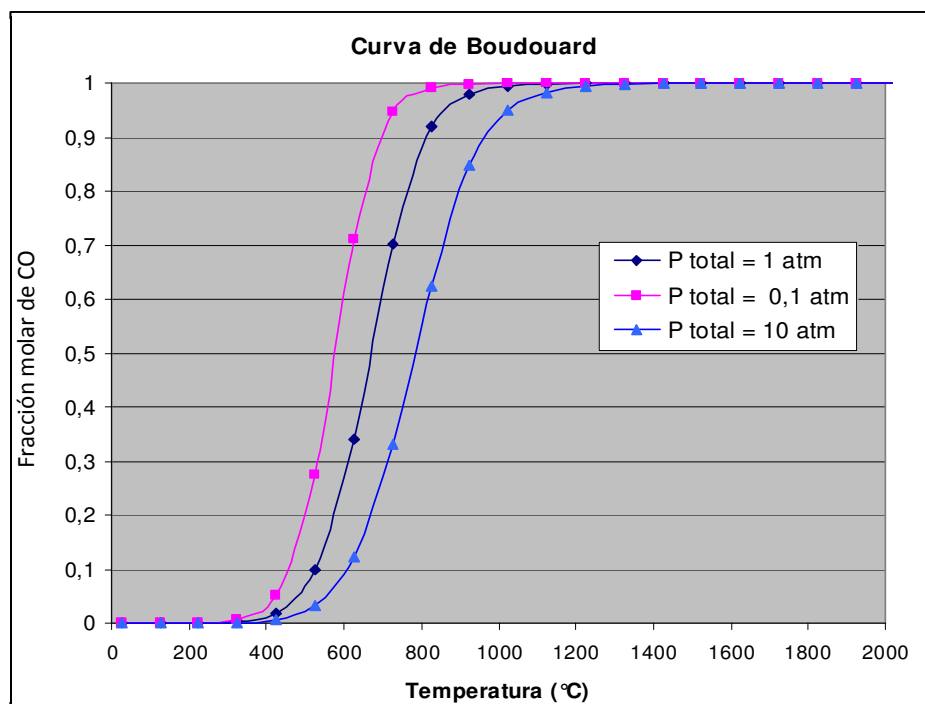
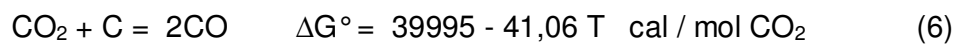
La **Figura 10** muestra el equilibrio para el sistema Fe-C-O el cual es muy importante para los procesos de reducción de los óxidos de hierro. También podemos ver que a temperaturas encima de 710 °C, todos los óxidos de hierro pueden ser reducidos por mezclas de CO/CO<sub>2</sub> a una presión total de 1 atm, los cuales están en equilibrio con carbono e pueden ser reducidos consecuentemente por el propio carbono. A bajas temperaturas solo algunas mezclas tienen acción de reducción sobre wustita la cual está súper saturada de carbono y que consecuentemente, de acuerdo a la reacción de Boudouard, debe reaccionar para la deposición de carbono.



**Figura 10** - Diagrama de Chaudron (Oxi-Reducción).

## 2.4 Diagrama de Boudouard - gasificación del carbono

La reacción de Boudouard es endotérmica y, por lo tanto, favorecida en altas temperaturas. Esta reacción tiene mucha importancia en los procesos de reducción y carburación de los óxidos de hierro. La curva de reacción de Boudouard es la responsable para definir el equilibrio entre el carbono y sus fases gaseosas CO e CO<sub>2</sub>.



**Figura 11** - Efecto de la presión sobre el equilibrio de la reacción de Boudouard.

Se muestra en la **Figura 11** la influencia de la presión sobre el equilibrio del sistema. Como se puede observar de la reacción de Boudouard, un volumen de CO<sub>2</sub> produce dos volúmenes de CO a la presión constante, luego esta reacción causará un aumento en la presión total del sistema.

## 2.5 Reducción de los óxidos de hierro por el hidrógeno

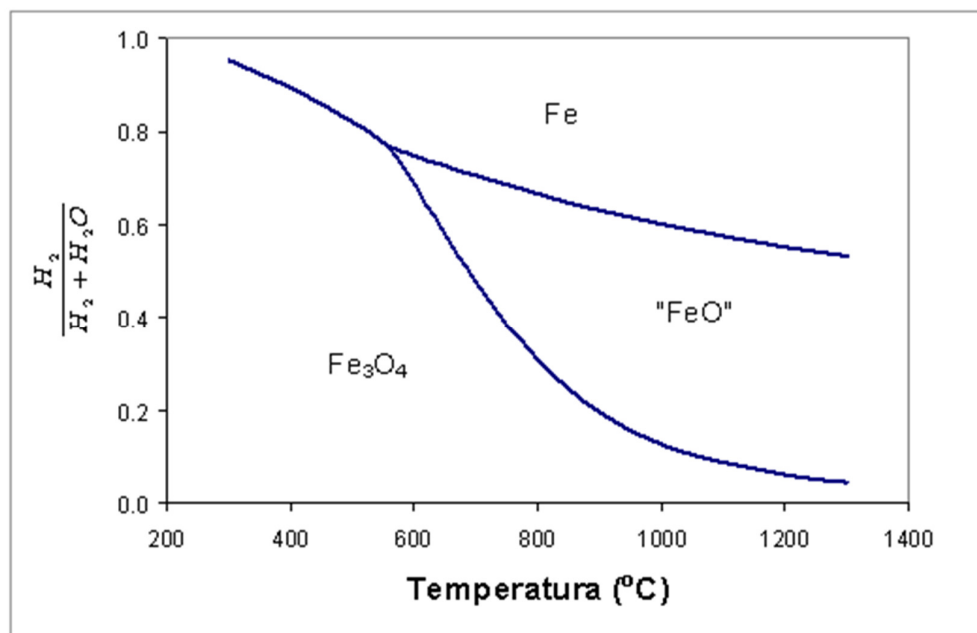
Los óxidos de hierro también pueden ser reducidos por el hidrógeno, en el proceso de reducción directa, ese gas es generado por la reforma catalítica del gas natural.

La reducción por el hidrógeno ocurre en tres etapas:



### 2.5.1. Diagrama de predominancia (Fe-O-H)

A partir de las reacciones de equilibrio entre los óxidos de hierro con el hidrogeno, se puede levantar el diagrama de predominancia de fases Fe-H-O, como mostrado en la **Figura 12**.



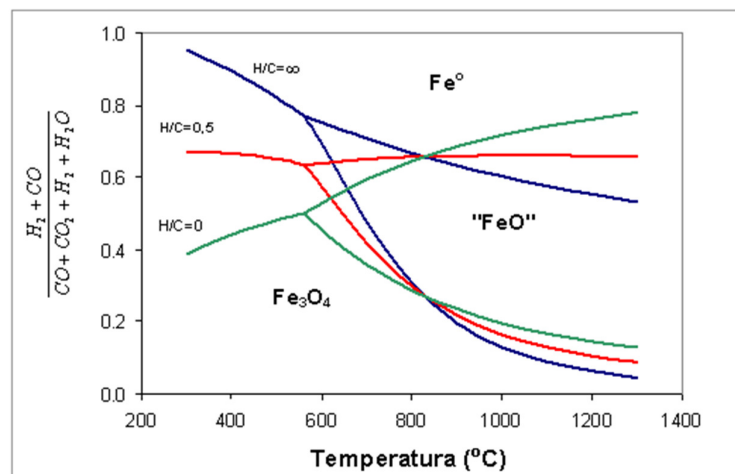
**Figura 12** - Diagrama de predominancia operacional (Fe-O-H).

A pesar de la viabilidad técnica, el uso de hidrógeno como agente termo-reductor en procesos de reducción es inferior al uso de carbono por las siguientes razones:

- 1) Hidrógeno puede servir como agente reductor o combustible, pero nunca para ambos casos, lo que difiere del carbono;
- 2) En la etapa crítica ("FeO" → Fe), la reducción vía hidrógeno es endotérmica, en cuanto CO realiza esta tarea exotérmicamente;
- 3) El poder reductor de mezclas H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O se deteriora con la disminución de la temperatura, resultando en menor velocidad de utilización de H<sub>2</sub> en los gases de salida. Mezclas CO/CO<sub>2</sub> se comportan de manera opuesta con el aumento de la temperatura;
- 4) Hidrógeno necesita ser producido industrialmente, normalmente con alto costo.

## 2.6 Reducción de los óxidos de hierro por la mezcla CO e H<sub>2</sub>

En varios procesos de reducción, los óxidos de hierro no son reducidos apenas por CO o por H<sub>2</sub>, pero si por una mezcla de los dos agentes, en proporciones que dependen del proceso en cuestión.



**Figura 13** - Diagrama de predominancia operacional para el sistema Fe-O-C-H.

En el diagrama de oxidación-reducción Fe-C-H-O, de la **Figura 13**, se nota que, termodinámicamente, en temperaturas menores que 810°C el monóxido de carbono es el mejor reductor, mientras que para temperaturas mayores el comportamiento se invierte y el H<sub>2</sub> pasa hacer el mejor reductor.

La relación entre los gases de hidrógeno (H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) y de carbono (CO + CO<sub>2</sub>) es definida por el parámetro  $\eta_{H/C}$ . Los procesos clásicos de reducción operan con diferentes valores de  $\eta_{H/C}$ , conforme puede ser visto en la **Tabla 1**.

**Tabla 1** – Relación de los gases de hidrógeno y carbono de algunas tecnologías de reducción.

Tecnología	$\eta_{H/C}$
$\eta_{H/C} = 1 \rightarrow \infty$	H <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O solamente
HyL	3,5
Midrex	1,6
Alto-Horno a coque	~ 0,0
$\eta_{H/C} = 0$	CO: CO <sub>2</sub> solamente

En el diagrama Fe-C-H-O, en el cual se evalúa la estabilidad de los óxidos de hierro en atmosferas conteniendo CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, considerándose las siguientes informaciones:

- 1) El poder o potencial reductor indica la mayor o menor presencia de los reductores H<sub>2</sub> e CO en la mezcla gaseosa y es definido por la siguiente expresión:

$$\Omega = \frac{\%H_2 + \%CO}{\%H_2 + \%H_2O + \%CO + \%CO_2} \quad (10)$$

- 2) El índice  $\eta_{H/C}$ , cuyas mezclas gaseosas conteniendo solamente CO y CO<sub>2</sub> asumen el valor 0 y aquellas mezclas en que apenas coexisten H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O asumen un valor muy grande y próximo al infinito.

$$\eta_{H/C} = \frac{\%H_2 + \%H_2O}{\%CO + \%CO_2} \quad (11)$$

## 2.7. Consideraciones cinéticas y fenomenológicas de la reducción de los óxidos de hierro

La reducción de los óxidos de hierro es un proceso complejo que principalmente es influenciado por la naturaleza física de los minerales de hierro y por el cambio de estructura en los sólidos que ocurren en el de correr de la reducción. Son muchos factores que afectan la velocidad de la reacción química, tales como orígenes y composición de los óxidos, flujo y composición de los gases reductores y la temperatura.

Vale enfatizar que, la producción de hierro primario en estado sólido a partir de los óxidos de hierro envuelve la remoción de oxígeno gaseoso por reacciones heterogéneas, y a bajas temperaturas de reducción el hidrógeno es más eficiente que el monóxido de carbono como reductor, pues con H<sub>2</sub> se consigue mejor reducción y también mayores velocidades de conversión. La bibliografía es rica en informaciones referentes a la cinética de reducción de óxidos de hierro con los diferentes agentes reductores, y aun, con la mezcla de estos, en las temperaturas de los procesos de reducción directa.

En la reducción de hematita para wustita con CO esta es una reacción sólido-gas compleja, en la cual, la cinética está enfocada en la mudanza estructural en el óxido de hierro intermediario (magnetita) formado durante la reacción. Adicionalmente, en una etapa avanzada



del proceso, el progreso de la reducción es fuertemente controlado por la difusión interna de los gases reductores. La estructura porosa, determinada por la transformación cristalina hematita-magnetita y magnetita-wustita, puede afectar considerablemente la velocidad del proceso global de reducción, más allá de la deposición de carbono en la superficie por la reacción de Boudouard, que influyen en la difusión ya que crea una resistencia al paso de los gases.

En la cinética de la reducción de hierro sólido en una atmosfera rica en CO deben ser consideradas tres etapas fundamentales:

- 1) Transporte de CO del fluido hasta la frontera gas-sólido.
- 2) Reacción de interface entre el CO y el hierro.
- 3) Difusión del carbono en el hierro desde la superficie hasta el interior del sólido.

Por otro lado varios autores también hacen comentarios muy generales, indicando que el transporte de CO hasta la interface gas-sólido, sería la etapa controladora, pues se dispone de una atmosfera rica en CO, bien agitada y que fluye de manera continua. Los resultados de las simulaciones numéricas mostraron que los mecanismos que controlan el proceso son de origen termodinámico y de transporte de masa. A temperaturas menores de la eutéctica la etapa controladora es la difusión de carbono, en tanto que a temperaturas mayores de la eutéctica, la etapa controladora es de naturaleza termodinámica. El modelo es potencialmente útil para optimizar las condiciones operativas de la sección de carburización en reactores de reducción directa y en el diseño de nuevos procesos de fabricación de hierro primario que pretenden reducir drásticamente los consumos de energía mediante la disminución de la temperatura de fusión del hierro esponja obtenido.

## 2.8. Principales procesos de Reducción Directa

Entre los principales procesos de reducción directa tenemos:

### 2.8.1. Proceso Midrex

Este proceso fue inicialmente desarrollado por la *Surface Combustion Corporation*, Toledo, Ohio, en el año de 1966, donde construyeron la primera planta piloto. En el año de 1967, la *Midland-Ross* junto con la industria *Korf y Handel GmbH & KG-Alemana*, iniciaron la producción de hierro esponja (*DRI-Direct Reduced Iron*) en escala industrial. El proceso Midrex convierte el mineral de hierro en hierro esponja usando el gas natural, haciendo previamente su reforma. El horno de cuba, reactor utilizado por esta tecnología, consta principalmente de la zona de reducción, zona de transición y la zona de resfriamiento.

Para maximizar la eficiencia del reformador, los gases de salida superior del horno, a una temperatura de 370 - 480 °C son reciclados y mezclados con el gas natural rico. Estos gases son alimentados en el reformador, donde son calentados y reformados utilizando un catalizador. Los gases reformados calientes, contienen de 90 a 92% de H<sub>2</sub> y CO, son alimentados directamente en la parte intermedia del horno de cuba, con gases reductores.



La proporción de CO y H<sub>2</sub> en el gas reformado pueden ser controlados por la proporción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en el gas que reacciona, con las limitaciones impuestas por la reacción:



Esta reacción es exotérmica ( $\Delta H^\circ = -35,7\text{kJ/mol}$ ), y por tanto tiende a dislocarse en el sentido de formación de hidrógeno a bajas temperaturas, y en el sentido de formación de CO a altas temperaturas.

En la reducción, los óxidos de hierro, en la forma de pellet o mineral granulado, son alimentados a través de un distribuidor en la parte superior del horno de cuba. En cuanto el mineral cae por gravedad a la vez es calentado en contracorriente por los gases reductores que ingresan a una temperatura de 760 a 930 °C. Esta mezcla reductora reacciona con los óxidos, convirtiéndose el hierro metálico, y liberando  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ .

Para descargar el DRI frío (40 °C), el hierro reducido es refrigerado, enfriado y carburado por un flujo de gases en contracorriente en la zona de enfriamiento (parte más baja del horno de cuba).

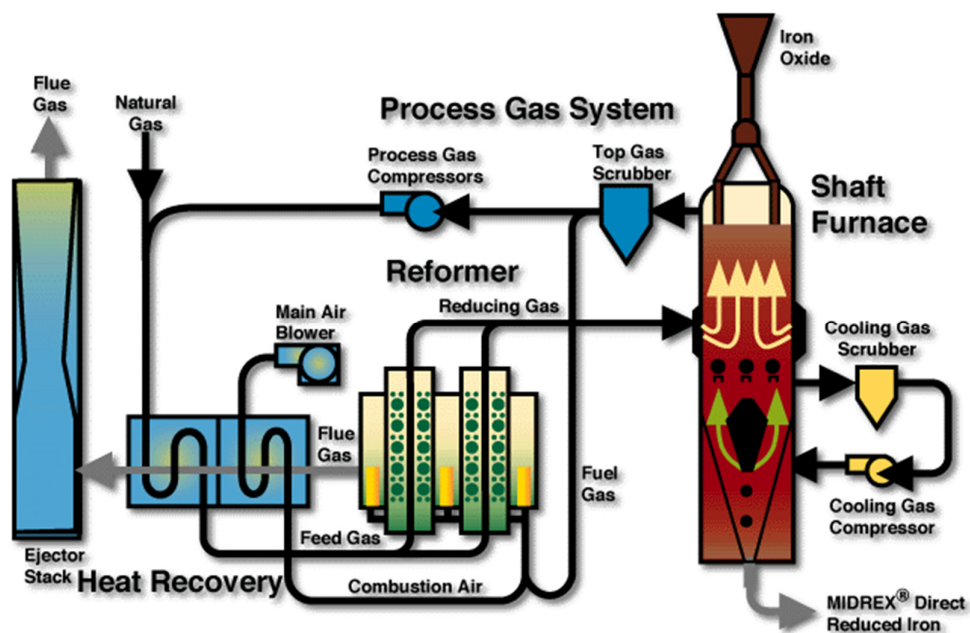


Figura 14 - Diagrama de flujo del proceso Midrex®

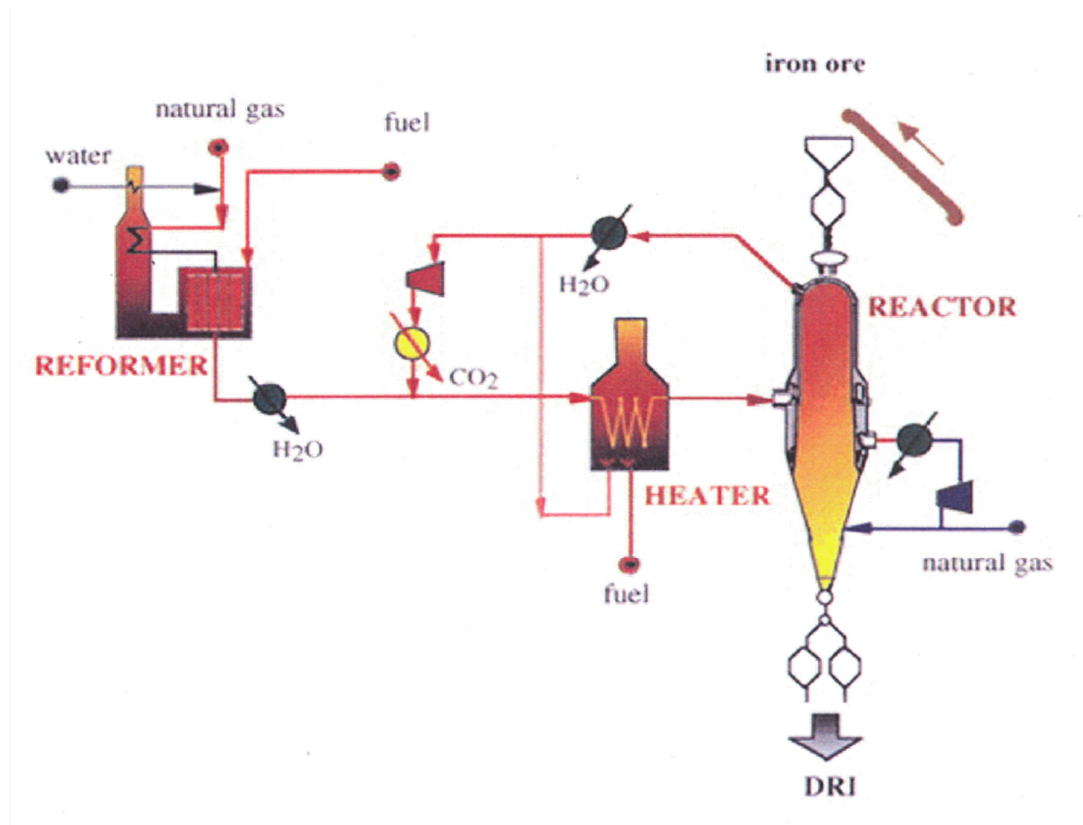
El DRI puede también ser descargado caliente. En este caso es alimentado a una máquina de briquetear para la producción de HBI (*Hot Briquetted Iron*), es alimentado caliente, como HDRI (*Hot Direct Reduced Iron*), directamente en un Horno Eléctrico a Arco (FEA) (sistema *Hotlink*). El HBI mejora las características de transporte, manipulación y almacenamiento del hierro esponja producido, puesto que tiene alta resistencia a la re-oxidación, baja cantidad de finos generados durante su manipulación y operación, alta densidad del lecho (2,6 - 2,7 t/m<sup>3</sup>), y baja absorción de agua (2 - 4%). (*Midrex Technologies*, 2003). (**Figura 14**).

Desde el inicio de su operación, hasta la actualidad, el proceso ha tenido varias mudanzas. <sup>(23)</sup> La adición de oxígeno, en el gas reductor, al final de la década de los 90 permitió aumentar la temperatura de los gases reductores y, para obtenerse un mayor control de la temperatura del gas inyectado, se implantó una técnica, en la cual el oxígeno y el gas natural reaccionan antes de ser alimentados al horno (OXY+2000).

### **2.8.2. Proceso HYL**

Después de años de investigación, en 1957 fue puesto en marcha el primer proceso de reducción directa de minerales de hierro del mundo, por la empresa Hojalata y Lámina S.A. (Hylsa) en Monterrey, México. El proceso HYL está basado en el uso de gas natural, donde el mineral de hierro es reducido mediante una mezcla de gases reductores (H<sub>2</sub> y CO), los cuales pueden ser generados a partir de la reforma "in-situ" del gas natural (con vapor de agua). Aprovechando el efecto catalítico del hierro metálico que se produce en el reactor, en el primer caso (tecnología más moderna), o usando la catálisis de contacto con el níquel, en el segundo caso. El horno del proceso HYL está dividido básicamente en dos zonas: la zona de reducción y la zona de enfriamiento. El gas natural es mezclado con los gases

reductores reciclados, que vienen de la parte superior del horno, después de la remoción del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta mezcla es calentada hasta  $930^\circ\text{C}$  y alimentada en la zona de reducción, a una presión de  $5.5$  a  $8 \text{ kgcm}^{-2}$ . Los gases suben por el reactor fluyendo en contracorriente a los óxidos de hierro que forman el lecho en movimiento descendente. El oxígeno es removido del mineral mediante reacciones químicas con los gases reductores, hidrógeno y monóxido de carbono, en cuanto se produce la generación “in-situ” de los gases reductores. Los gases salen en la parte superior del horno a aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , siendo pasados a través de un sistema de enfriamiento y lavado brusco, donde el vapor de agua generado es condensado y removido del gas. En seguida el gas lavado ingresa a un sistema de remoción de  $\text{CO}_2$



**Figura 15** - Diagrama de flujo del proceso HYL

Cuando la descarga es un producto (hierro esponja o DRI) frío (temperatura inferior a 50°C), un circuito de gas natural para enfriamiento es incluido en el sistema (zona más baja del reactor) para controlar el enfriamiento y la carburación. Si el producto (hierro esponja) fuese briquetado, el sistema de enfriamiento es eliminado y el producto caliente es descargado a 700°C en una máquina de briquetear generando el HBI. Cuando el producto va directamente para un horno a arco eléctrico (FEA) el sistema es llamado HYTEMP (Hylsamex Mexico's Steel, 2001). El diagrama de flujo del proceso HYL es mostrado en la (**Figura 15**)

El proceso HyL puede utilizar otras fuentes alternativas generadoras de gases reductores:

- 1) Reformador convencional de gas natural con vapor de agua;
- 2) Gases de los procesos de gasificación de otras fuentes de carbono;
- 3) Gases de coquerías;
- 4) Hidrógeno;
- 5) El Proceso HyL generó, a largo del tiempo, innovaciones:
  - En 1986, un sistema de remoción de CO<sub>2</sub> fue incorporado al circuito de los gases reductores.
  - La partir de 1995, oxígeno fue inyectado a la mezcla reductora antes de ingresar en el reactor.
  - En 1998 se inició el sistema de “auto-reforma”, donde se alimentaba gas natural enriquecido con oxígeno directamente en el reactor.
  - Con estas mudanzas, la utilización de los sistemas de reforma del gas natural en reactores independientes fue eliminada.

De modo simplificado las reacciones están colocadas a seguir, a través de las siguientes ecuaciones, siendo globalmente caracterizada por un dominante comportamiento exotérmico, y por la favorable

formación de adicionales cantidades de los gases reductores  $H_2$  e  $CO$ .



## 2.9. Procesos emergentes

Entre los principales procesos emergentes de Reducción Directa tenemos: ITmk3, Fastmet y Proceso Danarex.

### 2.9.1 Proceso ITmk3

El proceso ITmk3 usa los pellets, producidos a partir de una mezcla de finos de minerales de hierro, agente reductores y un aglutinante, son secados y clasificados de acuerdo a su tamaño, en el rango de 17 a 19 mm. Todo el material no clasificado recircula en el proceso de aglomeración.

Los pellets son entonces cargados en un horno, que presenta tres regiones de calentamiento (alimentación, reducción y fusión) y una zona de enfriamiento. En la primera zona ocurre el calentamiento hasta temperaturas de  $1350^\circ C$ , donde los pellets son secados, se elimina la materia volátil del carbón y empieza la reducción de los óxidos de hierro. En la segunda zona, o zona de reducción, se da la reducción de los óxidos, y el calentamiento de la ganga y de las cenizas, que lleva al ablandamiento y subsecuente fusión de la escoria. Después, una capa de hierro metálico es formada, teniendo en su parte interior un nódulo de escoria. En la zona de mayor temperatura, o zona de fusión, ocurre la formación de las primeras gotas de hierro líquido, y el colapso de la capa metálica, seguida del proceso de fusión de las gotas de hierro metálico, formando una especie de una moneda de hierro completamente separado la de la escoria, llamada *nugget*. El proceso opera a altas temperaturas y a presión atmosférica.

El proceso comenzó a ser desarrollado en 1996, con la primera planta piloto construida en Kakogawa, Japón, en 1998.

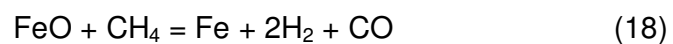
### **2.9.2 Fastmet / Fastmelt**

El proceso Fastmet, reduce pellets de cura a frío, producidos a partir de finos de minerales de hierro, residuos siderúrgicos ricos en hierro y finos de carbón. Los pellets son cargados en el horno por medio de un sistema de alimentación vibratoria. Después de cargados los pellets son calentados en 3 zonas, por quemadores instalados junto a las paredes de horno. Todos los quemadores son proyectados para la combustión de gas natural. Un panel refrigerado a agua es posicionado después de la tercera zona para promover el enfriamiento del DRI a 1000 – 1200°C, antes de su descarga. El material producido puede ser colectado para producir briquetas a caliente, o directamente cargado en hornos eléctricos. El proceso opera a presión moderadamente negativa, y en forma hermética. En 1992 se construyó la primera planta piloto Fastmet con capacidad de 0.15 t/h.

### **2.9.3 Proceso Danarex**

Desenvuelto por la empresa Danieli, es un proceso basado en gas que convierte los óxidos de hierro, en la forma de pelotas y/o granulados, en hierro-esponja altamente metalizado.

Los gases reductores son obtenidos mediante la reforma o la auto reforma del gas natural y contiene CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> residual. Se destaca como reacción global de auto reforma, la reducción de la wustita, según:





## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.0 Parte experimental

#### 3.1 Equipos e Insumos

En la realización de este trabajo los principales equipamientos utilizados fueron:

- 1) Horno eléctrico de mufla, marca Combustol, temperatura (máx. de 1500 °C), con atmosfera controlada (**Figura 16**);
- 2) Disco piloto para peletización (**Figura 17**);
- 3) *Pot-grate* (horno parrilla), para simulación del ciclo térmico industrial de la peletización de finos de minerales de Hierro (**Figura 18**); esquema del proceso;
- 4) Crisol de platina y de acero inoxidable;
- 5) Equipamiento de Difracción de Rayos-X.



**Figura 16** - Horno eléctrico de mufla (Combustol)



**Figura17** - Disco piloto para producción de pellets crudas

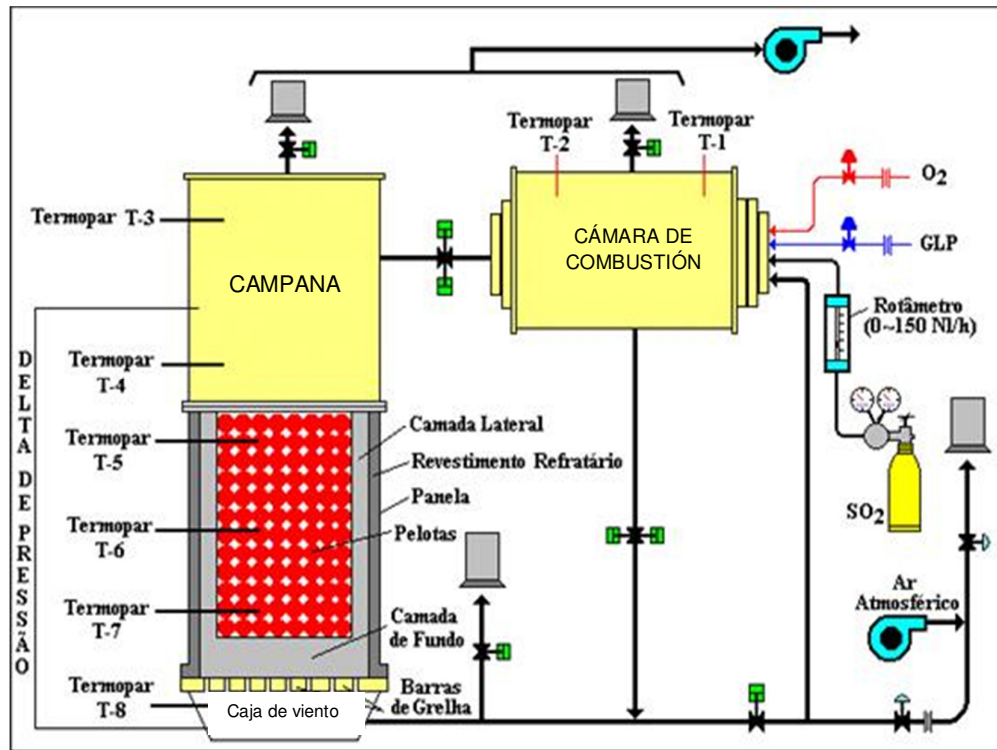


Figura 18 - Pot-grate: esquema del proceso de endurecimiento de pellets

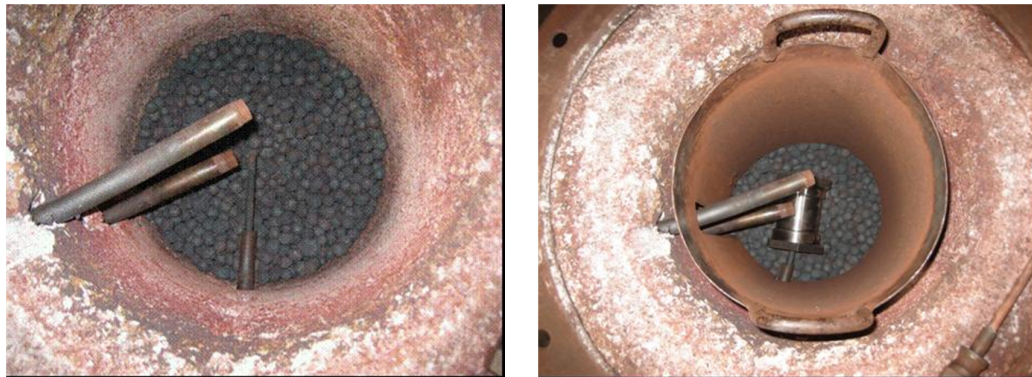


Figura 19 - Posicionamiento del termopar y del crisol inox en el interior del "pot-grate"

### Insumos

- 1) Óxidos de Silicio ( $\text{SiO}_2$ );
- 2) Óxidos de Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- 3) Óxidos de Magnesio ( $\text{MgO}$ );

- 4) Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ );
- 5) Fosfato de Calcio di básico ( $\text{CaHPO}_4$ );
- 6) Óxido de Calcio ( $\text{CaO}$ );
- 7) *Pellet feed* (mineral de hierro fino).



**Figura 20** - Muestras de las mezclas de los insumos puros “escoria sintética”

### 3.2 Procedimiento Experimental

Para la producción de las escorias sintéticas los siguientes procedimientos fueron usados:

- 1) Los óxidos puros de los elementos Aluminio, Magnesio, Hierro; Calcio y la sustancia Fosfato de Calcio di básico ( $\text{CaHPO}_4$ ), utilizados como fuente de fósforo, fueron adquiridos con alta pureza (QP), excepto la sílice, que fue producida a partir de una arena previamente lavada y purificada en soluciones ácidas, siguiendo procedimientos específicos;
- 2) Realizada la mezcla de los constituyentes, los mismos fueron sometidos a un ciclo térmico similar al de producción industrial de pellets RD (temperatura: 1325-1335 °C; tiempo: 6 - 7 min), operaciones

realizadas en el *pot grate*. Para eso, las escorias sintéticas fueron previamente colocadas en crisol de acero inoxidable, los cuales, después del posicionamiento en la zona intermedia del horno parrilla (**Figura 14**), fueron sometidos a los ciclos térmicos pre-establecidos. Como las escorias y las gangas de los minerales finos de hierro presentan composiciones similares a las de un pellet RD comercial, sus preparaciones siguieron rigurosamente las formulaciones correspondientes, conforme se muestran en la **Tabla 2**, **Tabla 3** y **Tabla 4**.

- 3) Con el objetivo de conocer el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el nivel de cristalinidad de las escorias sintéticas, las mezclas correspondientes fueron también sometidas a un tratamiento de calentamiento en un horno de mufla (1330°C), adicionalmente a las pruebas conducidos en el *pot grate*, utilizando tiempos que variaron de 40 min a 120 min. Finalizada la operación de calentamiento, las muestras (15g) fueron sometidas a los siguientes tipos de enfriamientos: dentro y fuera del horno, siendo que en este último caso en dos condiciones distintas: sin y con enfriamiento sobre ventilación forzada;
- 4) Para la realización posterior de los exámenes por Difracción de R-X y análisis químico, las muestras fueron molidas hasta granulometrías debajo de la malla #400;
- 5) Se pesó 10g de muestra de mineral para peletizado (basicidad binaria=0,1), que fue calentada dentro del horno de mufla a 900 °C, por 10 minutos, enseguida fue retirada del horno y enfriada al medio ambiente. Dos otras muestras fueron seguidamente sometidas a las mismas condiciones por 30 y 60 minutos;

- 6) De igual forma, manteniendo las mismas temperaturas de residencia, dentro del horno de mufla a la primera prueba, se hizo una segunda prueba y finalmente una tercera prueba, a temperaturas de, 1150°C y 1350°C. Todas con las muestras a las mismas condiciones de la primera prueba;
- 7) Toda la secuencia del procedimiento anterior, fue repetido, con la muestra de mineral para peletizado (basicidad binaria=0,6) y otra con mineral para peletizado (basicidad binaria=0,9), que fueron preparadas, adicionando una cantidad de CaO previamente determinada;
- 8) Las muestras de todos los experimentos realizados fueron guardados para la realización posterior de análisis químico de disolución secuencial de fósforo.

**Tabla 2** - Composición de la pellets RD comercial

SUSTANCIAS (%)		
Fe <sub>Total</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	Ganga
67,9	97,4	2,6

**Tabla 3** - Composición de la ganga de la pellets RD comercial

SUSTANCIAS (%)				
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P
47,6	17,1	30,6	3,4	1,5

**Tabla 4** - Composición de la escoria sintética

SUSTANCIAS (%)				
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P
48,0	19,7	27,1	3,7	1,5

**Tabla 5** - Caracterización de mineral para peletizado

<b>ANÁLISIS QUÍMICO (%)</b>	<b>PORCENTAJE:</b>
Fe <sub>Total</sub>	67,07
FeO	1,02
SiO <sub>2</sub>	0,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32
CaO	0,09
MgO	0,03
PPC	2,60
P	0,043
<b>GRANULOMETRÍA (%)</b>	
+100#	0,4
-100# +200#	2,6
-200# +325#	7,4
-325# +400#	11,0
-400#	78,6
TOTAL	100,0
-325#	89,6
<b>SUPERFICIE ESPECÍFICA</b>	
cm <sup>2</sup> /g	2323
<b>HUMEDAD</b>	
%	9,8
<b>MINERALOGIA</b>	
Hematita especular (%)	37,7
Hematita porosa (%)	39,7
Goethita (%)	19,1
Magnetita (%)	3,3

### 3.3. Reacciones químicas durante la quema de pellet de minerales de hierro

De acuerdo con el perfil térmico del *pote grate*, que simula el horno parrilla del proceso a nivel industrial, se tiene:

#### 1) Secado y calentamiento:

Pérdida de agua absorbida y deshidratación hasta cerca de 650°C.

## 2) Deshidratación de la goethita (250 - 350°C)

Tabla 6 – Datos termodinámicos de la descomposición de la goethita

$\text{FeO.OH} = \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(g)}$			
T (K)	$\Delta\text{H}^\circ$ (kcal)	$\Delta\text{S}^\circ$ (cal / K)	$\Delta\text{G}^\circ$ (kcal)
298	6,594	18,575	1,058

## 3) Descomposición de carbonatos (550 - 800°C). Calentamiento y pré-quema.

Descomposición térmica de fundentes tipo carbonatos, hidróxidos de calcio, hidróxidos de magnesio y de arcillas bentoníticas.

Tabla 7 - Datos termodinámicos de la descomposición del carbonato de calcio

$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g})$			
T (K)	$\Delta\text{H}^\circ$ (kcal)	$\Delta\text{S}^\circ$ (cal / K)	$\Delta\text{G}^\circ$ (kcal)
298	41,995	36,938	20,898

Tabla 8 - Datos termodinámicos de la descomposición del carbonato de Magnesio

$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2(\text{g})$			
T (K)	$\Delta\text{H}^\circ$ (kcal)	$\Delta\text{S}^\circ$ (cal / K)	$\Delta\text{G}^\circ$ (kcal)
298	24,114	41,977	11,605

## 4) Reacciones de escorificación (900 - 1400°C). Pre-quema y quema

Interacción entre silicatos de calcio, aluminio y de calcio, ferritas formando silicatos férricos de calcio y aluminio SFCA (1000 a 1200°C) y fusiones incongruentes de SFCA formando magnetita calcífera y escoria (1200 a 1300°C) seguida por la conversión gradual de la hematita para magnetita ácima de 1350°C.



**Tabla 9** - Datos termodinámicos para la formación de  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$			
T (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal)	$\Delta S^\circ$ (cal / K)	$\Delta G^\circ$ (kcal)
298	-5,139	4,704	-6,54

**Tabla 10** – Datos termodinámicos para la formación de  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 

$\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$			
T (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal)	$\Delta S^\circ$ (cal / K)	$\Delta G^\circ$ (kcal)
298	-81,986	-1,591	-81,512

**Tabla 11** - Datos termodinámicos para la formación de  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 

$1\text{CaO} + 1/2\text{SiO}_2 = 1/2\cdot 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$			
T (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal)	$\Delta S^\circ$ (cal / K)	$\Delta G^\circ$ (kcal)
298	-16,075	0,374	-16,187

**Tabla 12** - Datos termodinámicos para la formación de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 

$\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$			
T (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal)	$\Delta S^\circ$ (cal / K)	$\Delta G^\circ$ (kcal)
298	-3,71	2,27	-4,39

**Tabla 13** - Datos termodinámicos para la formación de  $\text{MgSiO}_3$ 

$\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3$			
T (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal)	$\Delta S^\circ$ (cal / K)	$\Delta G^\circ$ (kcal)
298	-8,615	-0,13	-8,575

## 5) Enfriamiento de los pellets

Retirada forzada de calor de los pellets, de 1350°C hasta la temperatura ambiente.

### 3.4. Método de análisis secuencial para disolución del fósforo contenido en las escorias

Fueron pesados 0,5 g de la muestra y transferidos para una Becker de teflón de 250 ml. En seguida fueron adicionados 40 ml de hidróxido de sodio 5N, y dejados a temperatura de 90°C durante 3 horas.

Centrifugada la suspensión, el sobrenadante es sifonado y diluido con agua destilada, siendo ese proceso repetido por más dos veces. El residuo insoluble es entonces transferido para otro Becker de 250 ml, y lavado con 40 mL de ácido nítrico 2,5N. Este residuo es entonces calentado a 50°C durante 3 horas. La suspensión en seguida tiene su sobrenadante que nuevamente es sifonado y diluido con agua destilada. Ese proceso es repetido por más dos veces. Finalmente el residuo insoluble debe ser transferido para un Becker con agua destilada. La muestra es entonces secada en estufa y su residuo analizado para determinar los porcentajes de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO y P a través de la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP OES).

Descomposición térmica:



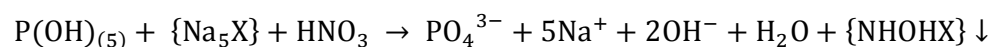
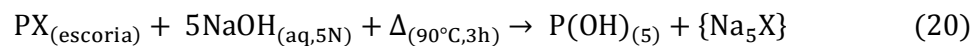
Donde,

$PX_{(\text{goethita})}$ : simboliza la forma química del fósforo en el mineral,

$\Delta$ : calentamiento durante el ensayo,

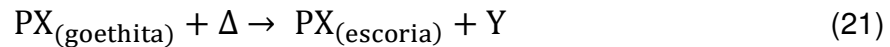
Y: los compuestos que posiblemente segregan del mineral durante el calentamiento.

Disolución química del fósforo:



### 3.5. Modelamiento cinético de la liberación de fósforo de las escorias

Fue utilizada una ecuación cinética de primer orden como es usual para este tipo de fenómeno. Suponiendo que el proceso controlador sea la descomposición térmica y disolución en la escoria del fósforo presente en el mineral, denominado  $PX_{(\text{goethita})}$ , donde:



Se ajustaron los datos experimentales del análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias, por la ecuación (22) que es una función exponencial que se expresa en términos del tiempo (t) en la forma:

$$[PX_{(\text{escoria})}]_t = A(1 - e^{-Kt}) \quad (22)$$

Los parámetros A y k son inicialmente valores que ajustan los puntos experimentales obtenidos para la liberación de fósforo de las escorias, obtenidos del calentamiento del mineral para peletizado en las basicidades  $B_1=0,1$ ;  $B_2=0,6$  y  $B_3=0,9$ , cuando as basicidades del mineral para peletizado fueron ajustadas por la adición de cal (CaO). Los tiempos de residencia ensayados fueron de 10, 30 y 60 minutos en el horno de mufla. Las temperaturas de los experimentos fueron 900, 1150 y 1350 °C.

Suponiendo una velocidad reaccional de la liberación del fósforo, de las escorias, de primer orden con respecto al reactante de fósforo denominado  $PX_{(\text{goethita})}$  (ecuación 21), se utilizó el formalismo cinético :

$$-r_{PX_{(\text{goethita})}} = K[PX_{\text{escoria}} - A] = AKe^{-Kt} \quad (23)$$

En la (ecuación 23)  $-r_{PX_{(\text{goethita})}}$  representa la velocidad de liberación térmica y liberación en la escoria del fósforo en la forma  $PX_{\text{escoria}}$  en moles P/min ,  $\kappa$  la constante cinética en  $\text{min}^{-1}$ , expresada según la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Ecuación de Arrhenius}) \quad (24)$$

A su vez, el parámetro A, expresado con mol P, representa el límite de saturación del proceso de disolución de fósforo, según:

$$[PX_{\text{escoria}}]_{t \rightarrow \infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \{A(1 - e^{-Kt})\} = A \quad (25)$$

Se nota que las velocidades iniciales de disolución ( $t = 0$  min) son expresadas según:

$$-r_{PX(\alpha)}|_{t=0} = +r_{PX(\text{escoria})}|_{t=0} = AxK \quad (26)$$

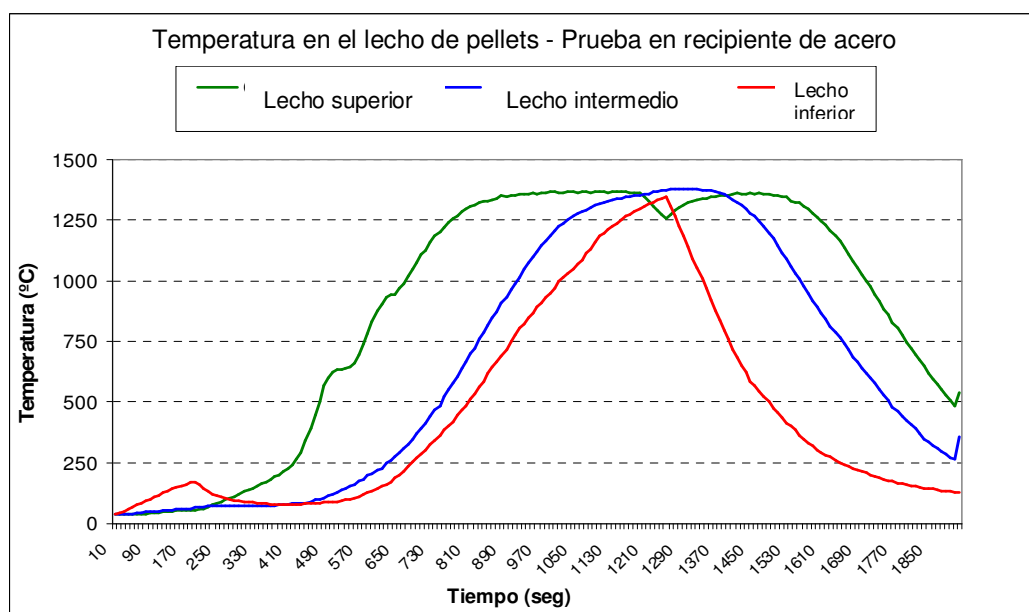
## CAPITULO IV

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4. Análisis de Resultados

##### 4.1. Horno parrilla y horno de mufla

A fin de someter las escorias sintéticas a las mismas condiciones térmicas a las que fueron sometidos los pellets RD comerciales durante su proceso de fabricación, el ciclo térmico ilustrado en la (**Figura 21**), fue programado para los experimentos en el horno parrilla.

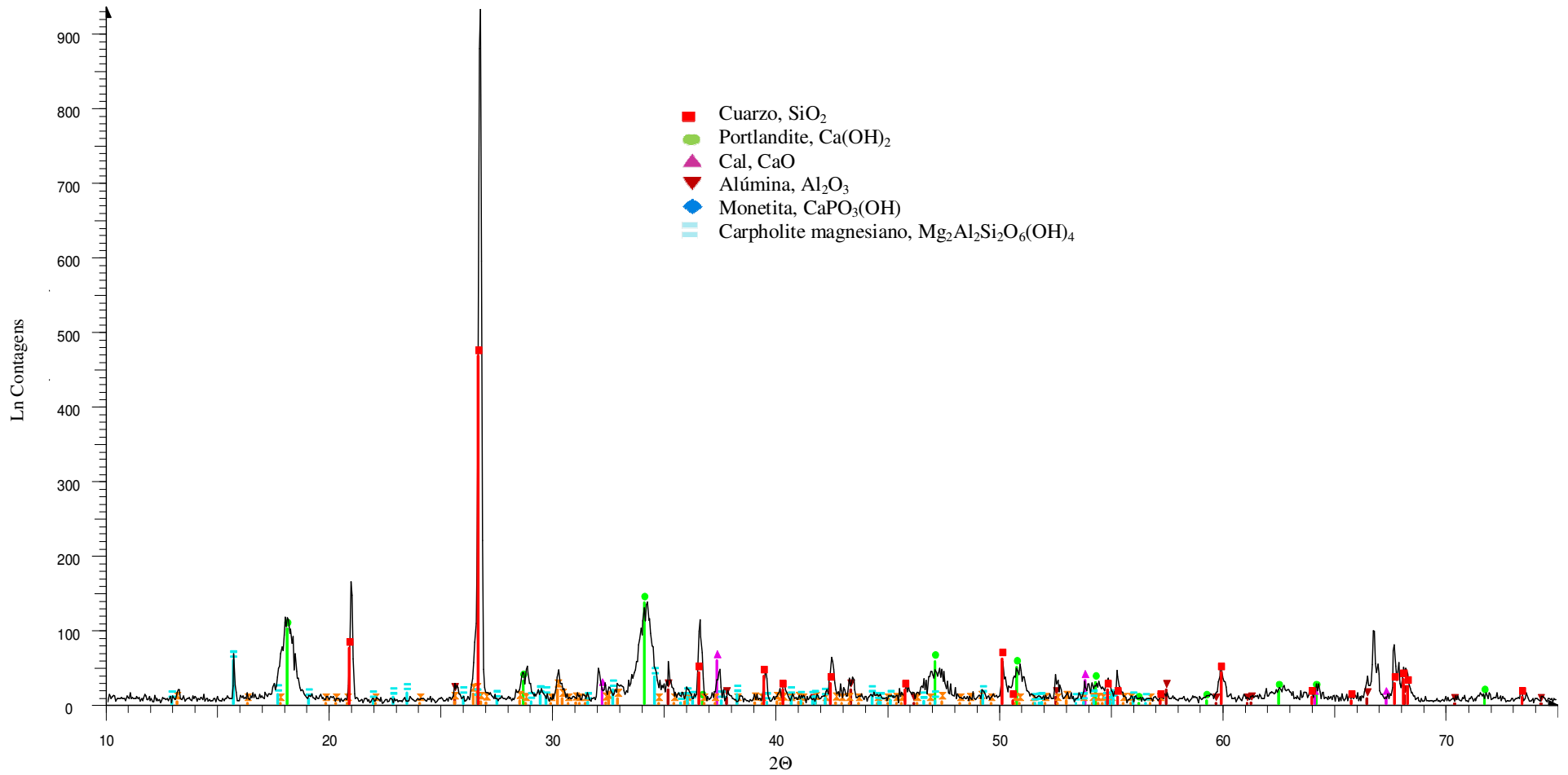


**Figura 21** - Perfil térmico en el horno parrilla para el tratamiento de las escorias sintéticas

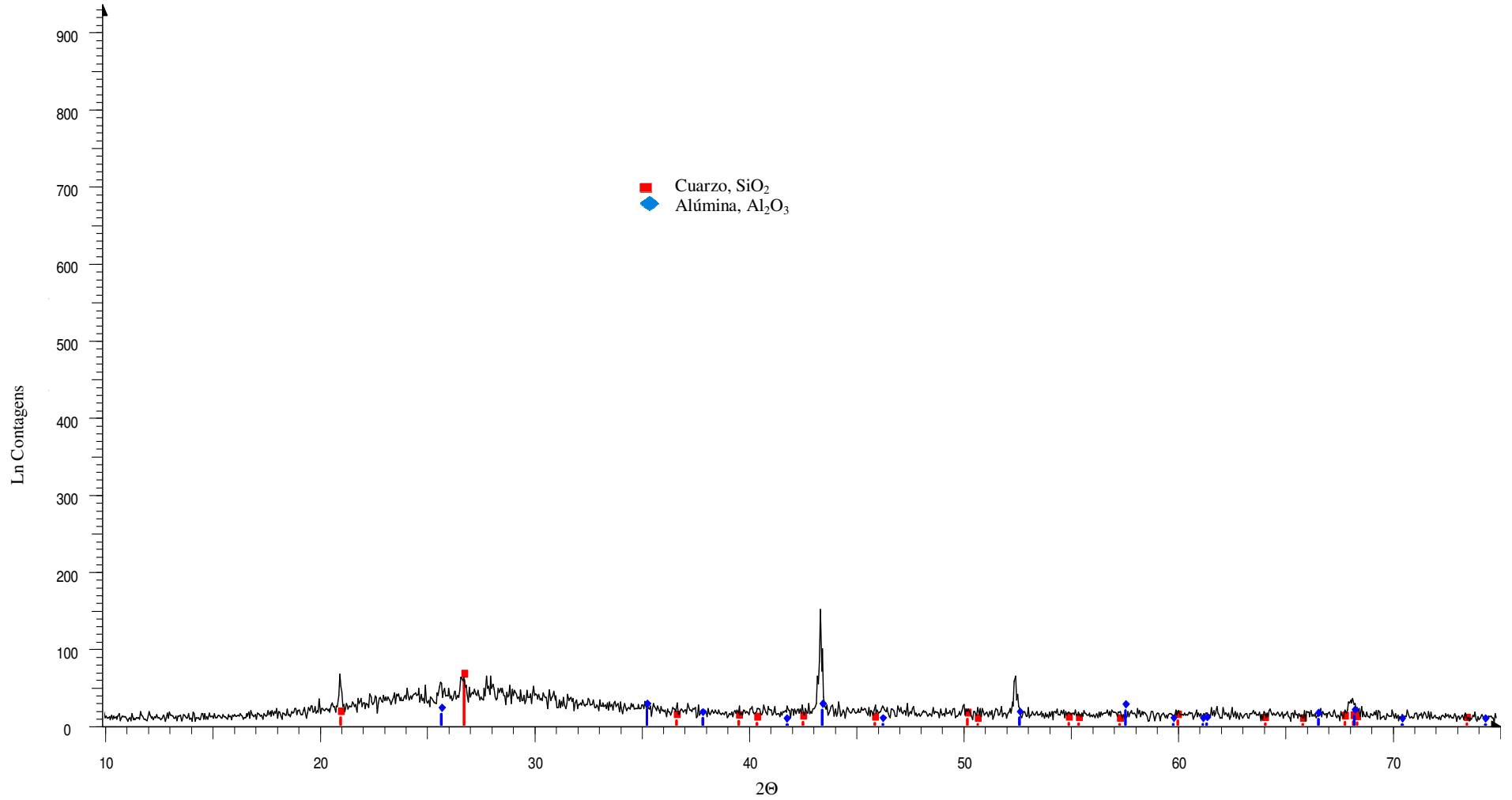
De acuerdo con la **Figura 21**, las escorias sintéticas estuvieron cerca de 6,1 minutos sometidas a la etapa de quema (capa intermedia), lo que garantizó la reproducción del intervalo correspondiente al del proceso industrial (6 a 7 min). En seguida las mezclas correspondientes a las escorias sintéticas produjeron, para cada tiempo de experimento (40 y 120 min), a la temperatura de 1330°C, tres muestras, cada una correspondiente a las siguientes condiciones de enfriamiento: dentro del horno (20 horas); fuera del horno (20 min) y fuera del horno bajo ventilación forzada (6 min).

#### 4.2. Difracción de Rayos X

Después de los ensayos las muestras fueron sometidas a Difracción de R-X. Los difractogramas a seguir muestran, al principio (**Figura 22**) la confirmación de las estructuras cristalinas de los constituyentes puros usados para la elaboración de las mezclas, posteriormente (**Figuras 23 a 29**), la confirmación de que apenas en la condición de enfriamiento lento (dentro del horno), las escorias sintéticas se mostraron cristalinas, (**Figuras 26 y 29**). En las otras dos condiciones de enfriamiento, fuera del horno sin y con ventilación forzada, las escorias sintéticas se presentaron amorfas, (**Figuras 24, 25, 27 y 30**), ocurriendo lo mismo cuando fueron ensayadas en el horno parrilla, (**Figura 23**).

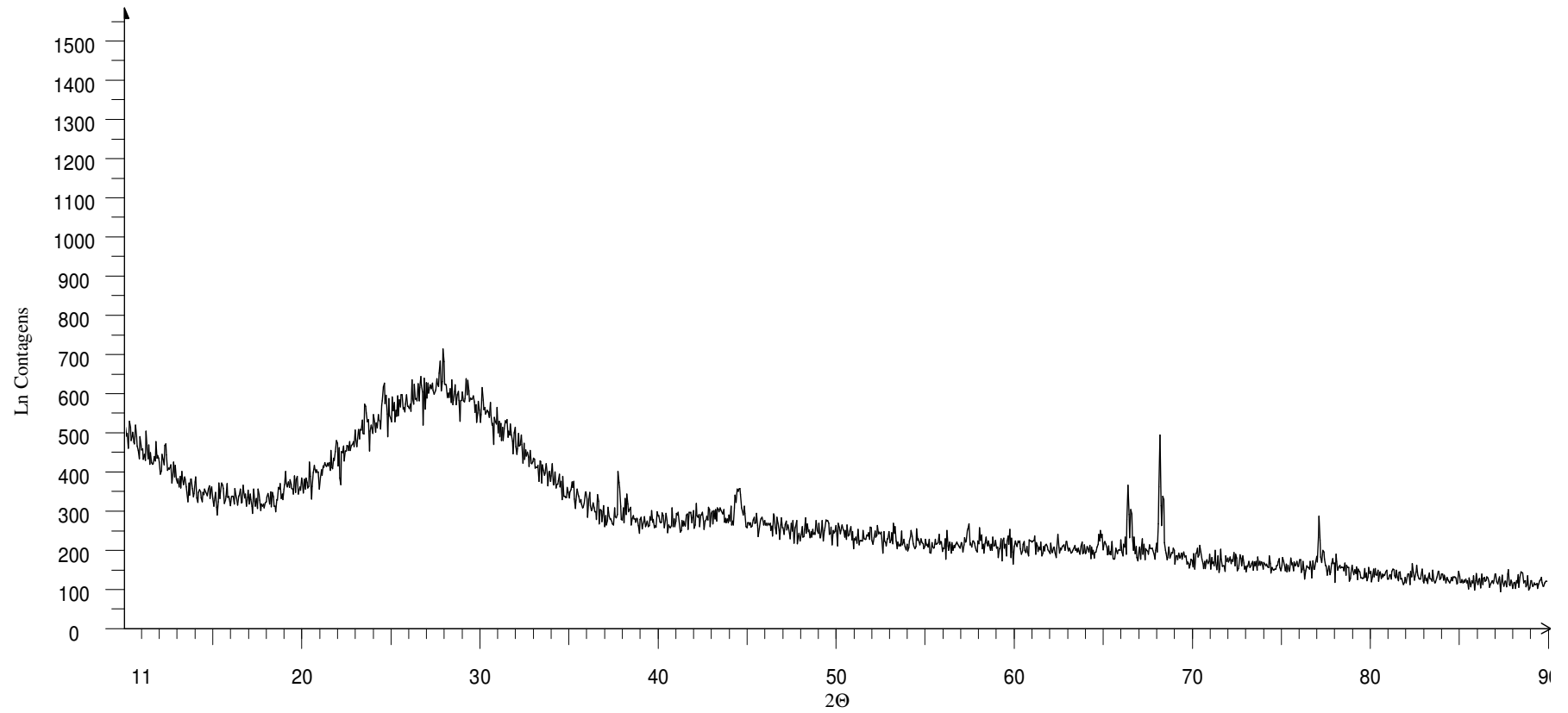


**Figura 22** - Difractograma de la mezcla para producción de la escoria sintética

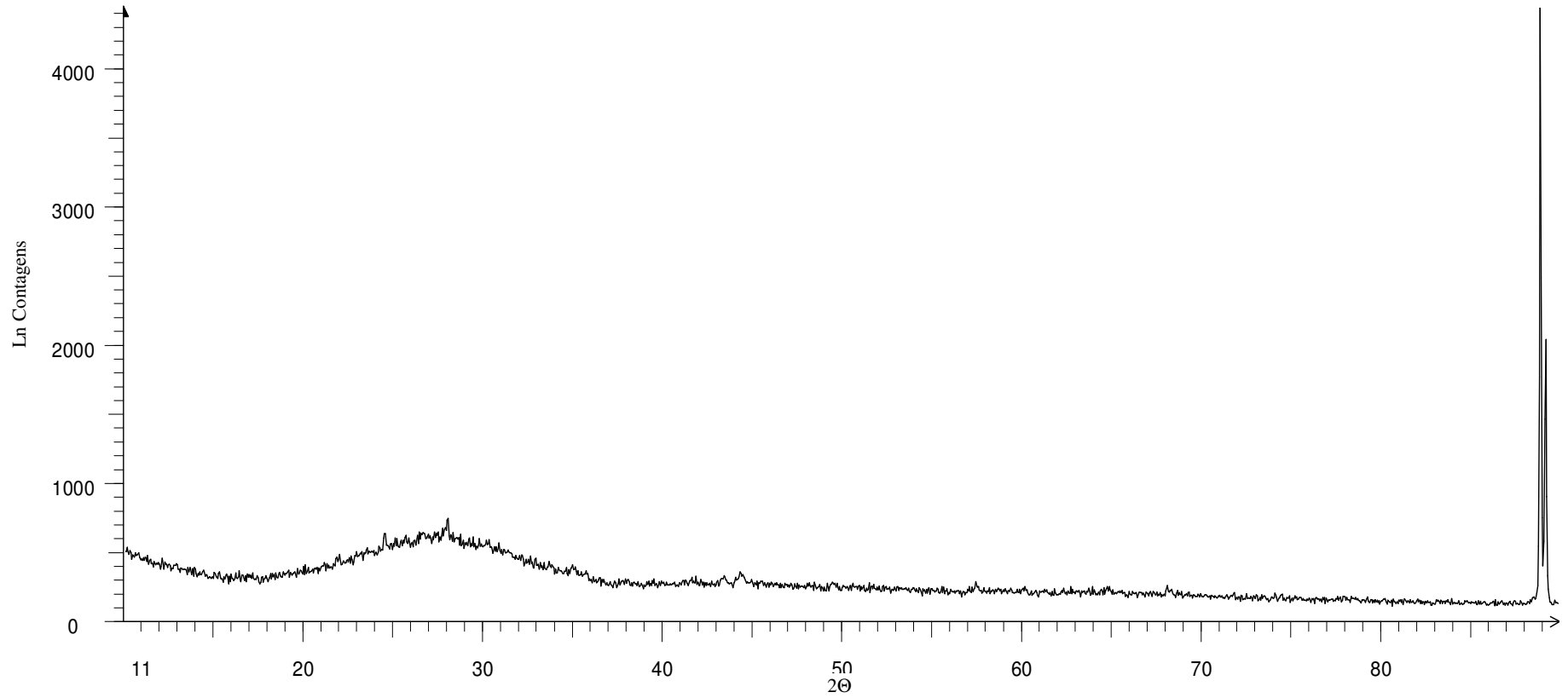


**Figura 23** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno parrilla.

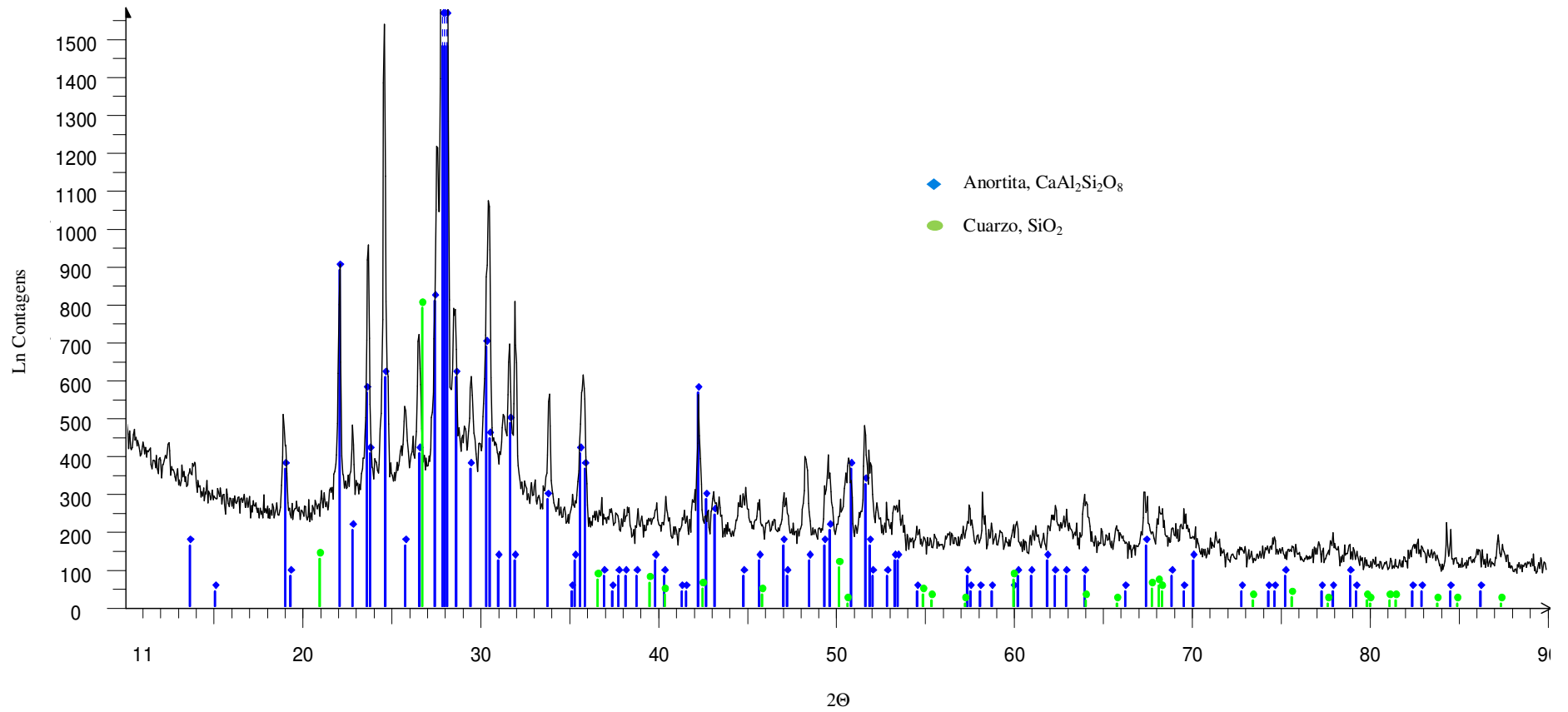




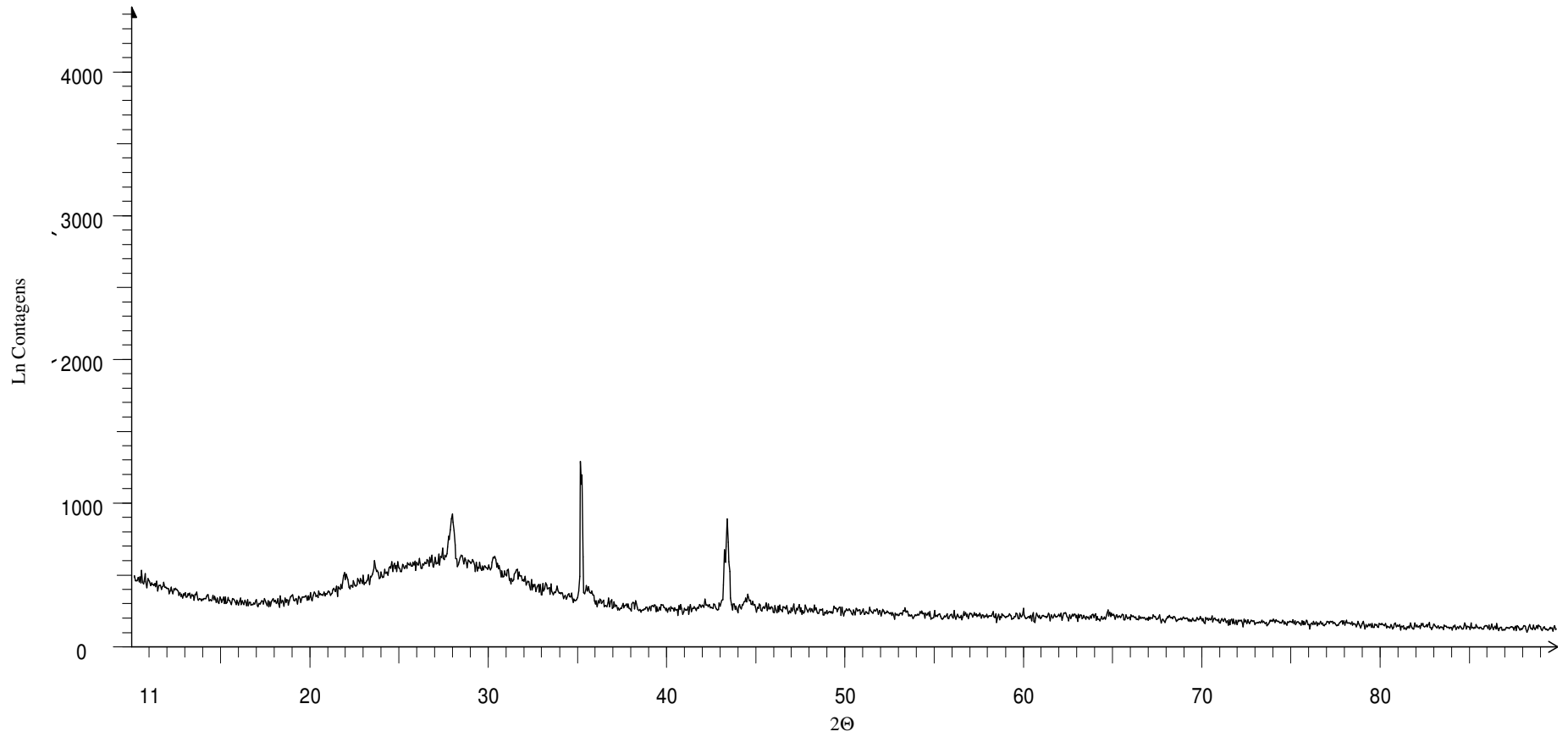
**Figura 24** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (40min); enfriamiento fuera del horno, sin ventilación (20 min)



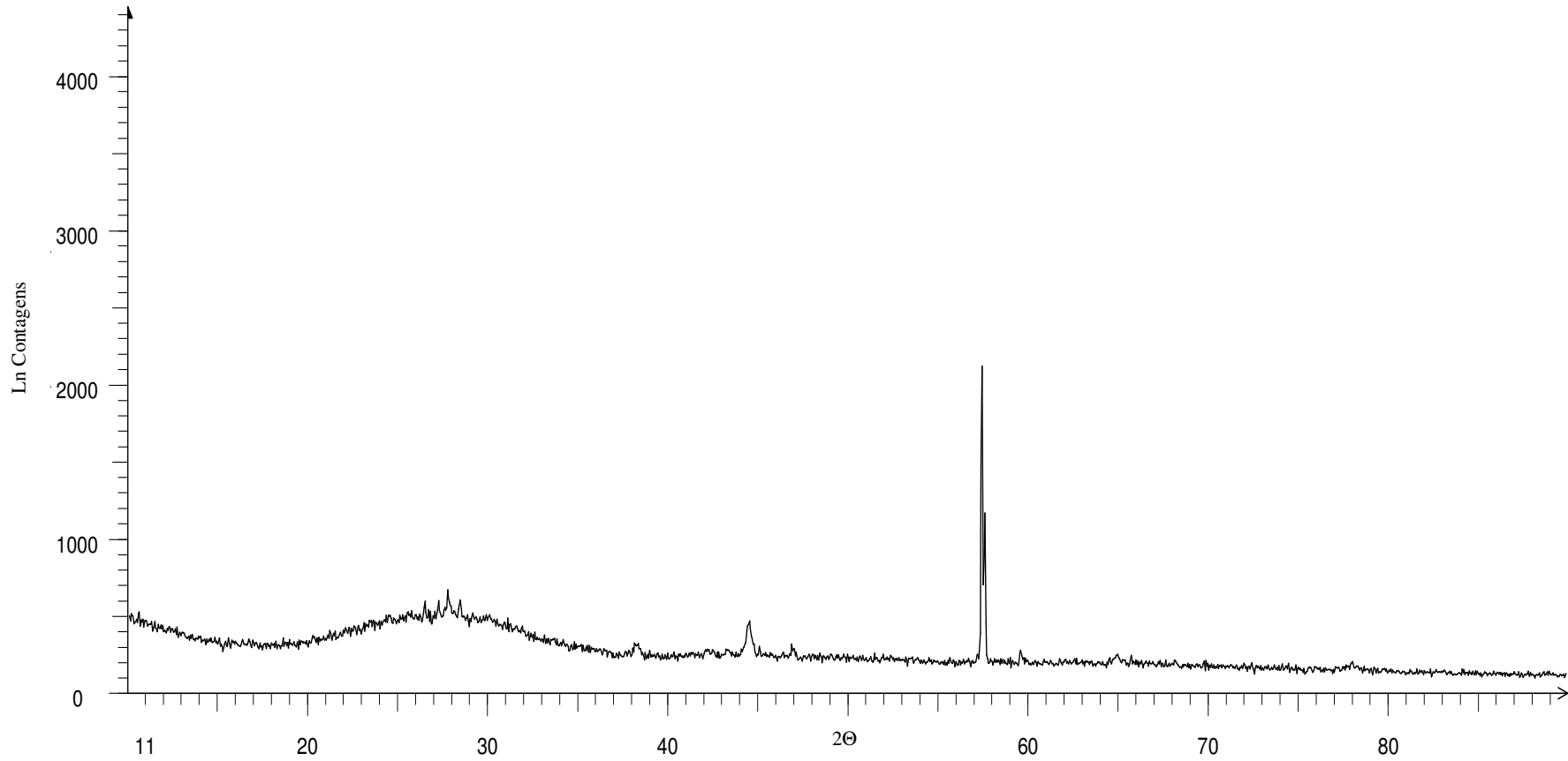
**Figura 25** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (40min), enfriamiento fuera del horno, con ventilación forzada (6 min)



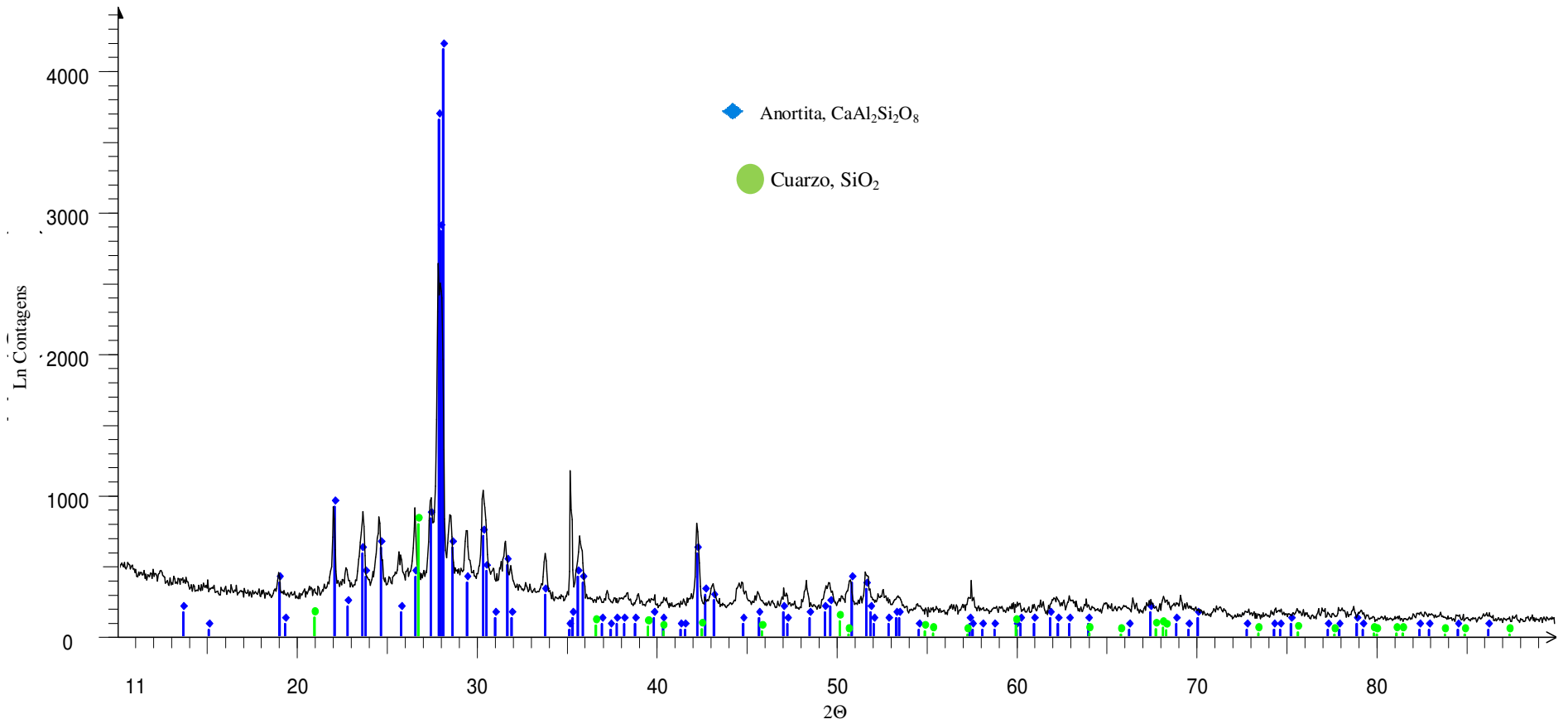
**Figura 26** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (40min) enfriamiento dentro del horno (20 h)



**Figura 27** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (120min), enfriamiento fuera del horno, sin ventilación (20 min) :



**Figura 28** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (120min), enfriamiento fuera del horno, con ventilación forzada (6 min)



**Figura 29** - Difractograma de la escoria sintética formada en el horno de mufla (120min); enfriamiento dentro del horno (20 h)

Considerando que en la etapa de enfriamiento de los pellets en el proceso industrial el tiempo promedio es de 11 min, se puede concluir que las escorias de los pellets RD comerciales también deberían presentar estructuras amorfas. Por tanto, los estudios de los comportamientos de los elementos contaminantes, como el fósforo, en las fases escorificadas de los pellets deberán ser hechos sin considerarlos inseridos en estructuras cristalinas.

### 4.3. Selectividad del método cualitativo

Finalmente, para verificar la eficiencia de la selectividad del método de análisis químico del fósforo, en función de la naturaleza estructural (amorfa o cristalina) de las escorias, la **(Tabla 13)** abajo presenta los resultados obtenidos, considerando cada situación de enfriamiento en la que las escorias sintéticas fueron sometidas.

**Tabla 14** - Análisis del fósforo en las escorias sintéticas

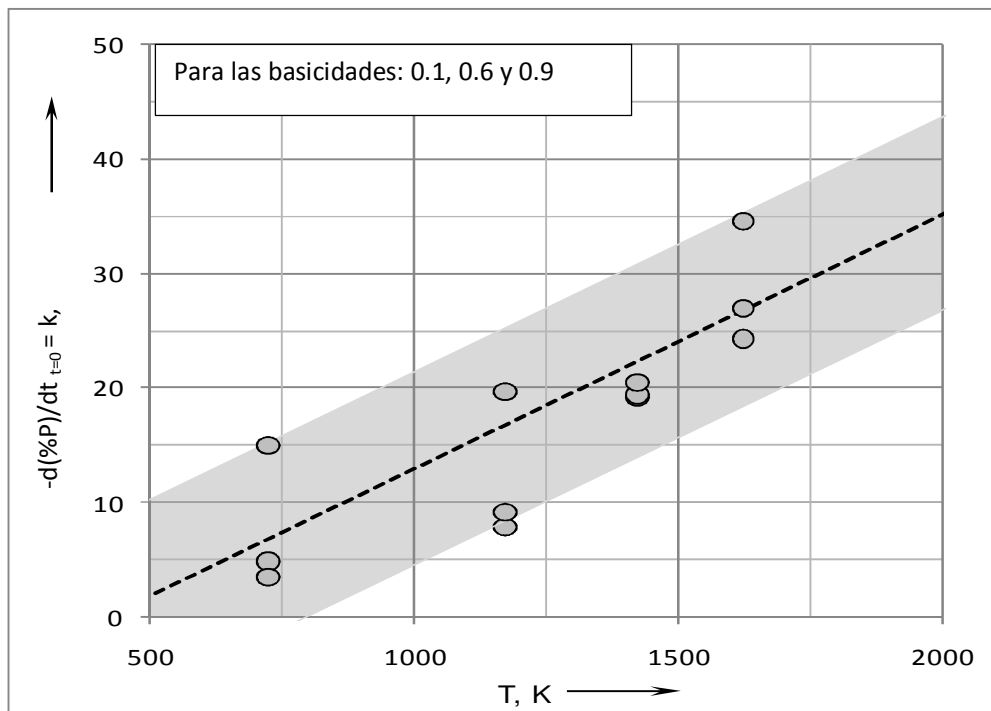
# Muestra	IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS	FÓSFORO %		
		Escoria (%P)	Resíduo (%P)	Eficiencia (%)
1	40min, enfriamiento fuera del Horno.	1,270	0,153	96,314
2	40min, enfriamiento fuera del Horno con ventilación forzada.	1,290	0,101	98,418
3	40min, enfriamiento dentro del Horno.	1,280	0,302	85,749
4	120min, enfriamiento fuera del Horno.	1,270	0,070	99,228
5	120min, enfriamiento fuera del Horno con ventilación forzada.	1,300	0,010	99,985
6	120min, enfriamiento dentro del Horno.	1,310	0,376	78,416

Con base en los resultados obtenidos, quedó evidente una mayor eficiencia del método analítico cuando fue aplicado a las escorias amorfas. Así, fue posible concluir ser adecuado para ser utilizado en los pellets RD comerciales, adecuado para monitorear el fósforo

presente en fases oxidadas y escorificadas, objetivo de las próximas etapas de este proyecto de investigación.

#### 4.4. Fósforo en las escorias sintéticas

Estas velocidades iniciales de remoción del fósforo presente en las escorias formadas después del calentamiento del mineral para peletizado, obtenidas de la ecuación (6) están graficadas en la **Figura 30**, que muestra la dependencia y ajuste de esta velocidad con la temperatura. Se obtuvieron los valores de las constantes de equilibrio que representan una buena correlación, así mismo, los gráficos de la curva de Arrhenius obtenidos presentan una correlación superior a 95%, que garantiza que la orden de la reacción elegida fue acertada, ellas también permitieron obtener los valores de las energías de activación, 47,44 kJ/mol para el caso de la basicidad 0,1; 41,17 kJ/mol para 0,6 y 42,54 kJ/mol para 0,9; para los experimentos realizados a temperaturas de 900, 1150 e 1350 °C, que mostraron que están en función de la temperatura, como se esperaba,



**Figura 30** - Velocidades iniciales de la liberación del fósforo



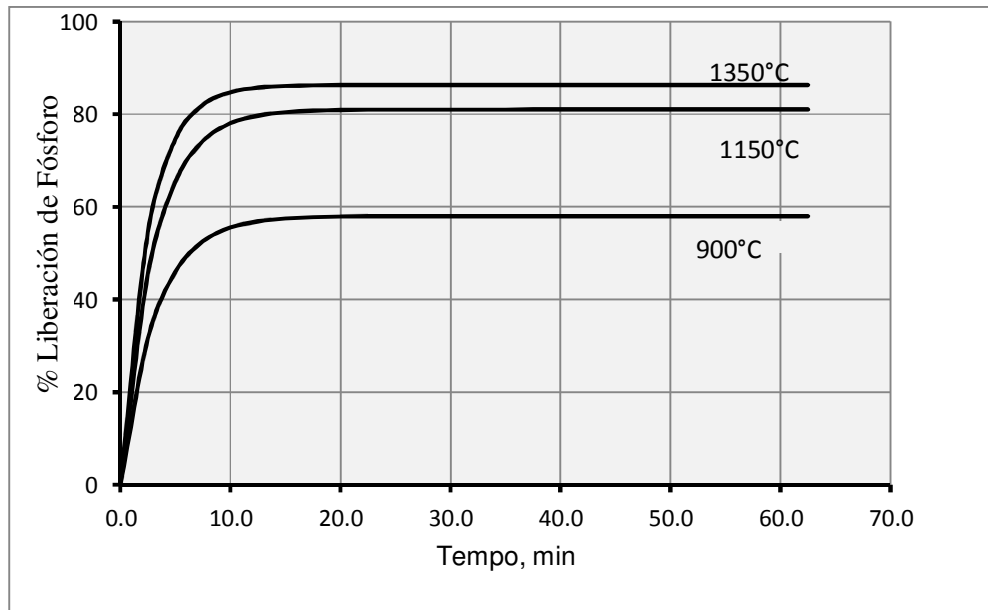
Así como también se muestra la influencia de la basicidad. Se observa que aumentando la basicidad binaria la energía de activación disminuye; eso tiene un límite porque después, la curva se comporta de forma asintótica, indicando que no vale la pena más aumentar la basicidad (**Figura 37**).

De la ecuación (20) de flujo de la remoción de fósforo que se presenta en la escoria, se puede decir que en un tiempo muy grande se llega a un valor máximo de remoción de fósforo, donde no se tendrá más liberación por más que sea aumentado el tiempo de residencia. Esto ocurre también para los otros experimentos realizados, pero cabe mencionar que la liberación de fósforo es directamente proporcional a la temperatura de trabajo.

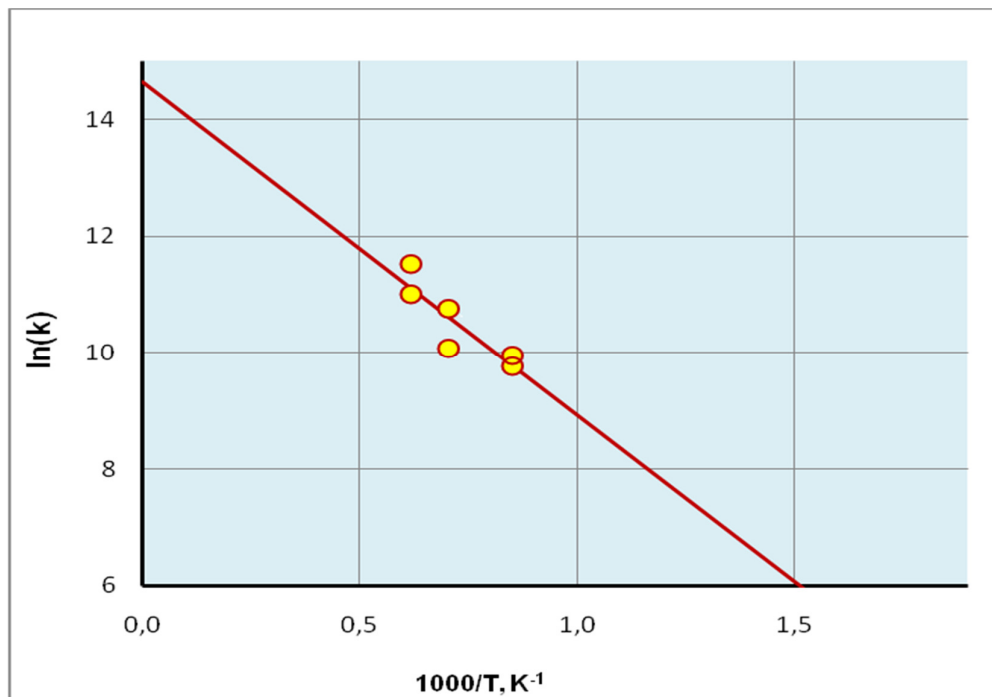
Con los valores de  $k$  y  $A$  empleados para la aproximación de las velocidades de liberación del fósforo de las escorias, de la ecuación extrapolamos dichos valores para un rango más amplio de basicidad desde 0,1 hasta 0,9, para así generar una superficie respuesta. Que nos muestran los efectos que tiene las variables temperatura de quema y basicidad en la liberación del fósforo en las escorias formadas, después del calentamiento del *pellet feed*.

**Tabla 15** - Análisis químico de la remoción de fósforo de las escorias después del calentamiento del mineral para peletizado (B=0,1)

MUESTRAS	Análisis químico del <i>pellet feed</i> (ICP)					Análisis químico del residuo (ICP)					Eficiencia de liberación (%)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P
PF CALCINADO 900°C - 10 min	1,02	0,34	0,10	0,03	0,041	0,66	0,07	0,02	0,02	0,020	35.3	79.4	80.0	33.3	51.2
						0,65	0,08	0,02	0,02	0,020	36.3	76.5	80.0	33.3	51.2
PF CALCINADO 1150°C - 10 min	1,01	0,34	0,10	0,03	0,041	0,56	0,28	0,02	0,02	0,009	44.6	17.6	80.0	33.3	78.0
						0,58	0,29	0,02	0,02	0,010	42.6	14.7	80.0	33.3	75.6
PF CALCINADO 1350°C - 10 min	1,11	0,36	0,10	0,03	0,042	0,43	0,32	0,02	0,02	0,007	61.3	11.1	80.0	33.3	83.3
	1,14	0,37	0,09	0,02	0,043	0,42	0,33	0,01	0,01	0,007	62.2	8.3	90.0	60.0	83.7
PF CALCINADO 900°C - 30 min	1,00	0,35	0,12	0,03	0,042	0,70	0,21	0,04	0,03	0,019	30.0	40.0	66.7	0.0	54.8
	1,02	0,34	0,09	0,02	0,044	0,67	0,18	0,02	0,02	0,019	33.0	48.6	85.0	46.7	56.8
PF CALCINADO 1150°C - 30 min	1,02	0,33	0,083	0,020	0,044	0,58	0,29	0,010	0,014	0,008	43.1	12.1	88.0	30.0	81.8
						0,56	0,28	0,010	0,015	0,007	45.1	15.2	88.0	25.0	84.1
PF CALCINADO 1350°C - 30 min	1,14	0,37	0,09	0,02	0,043	0,34	0,33	0,01	0,01	0,006	70.2	13.2	93.3	60.0	86.0
	1,14	0,38	0,12	0,03	0,043	0,39	0,34	0,03	0,03	0,006	65.8	10.5	75.0	0.0	86.0
PF CALCINADO 900°C - 60 min	1,00	0,34	0,10	0,03	0,042	0,65	0,22	0,02	0,02	0,015	35.0	35.3	80.0	33.3	64.3
						0,65	0,23	0,02	0,02	0,016	35.0	32.4	80.0	33.3	61.9
PF CALCINADO 1150°C - 60 min	1,00	0,34	0,10	0,03	0,041	0,56	0,30	0,02	0,02	0,007	44.0	11.8	80.0	33.3	82.9
						0,56	0,30	0,02	0,02	0,007	44.0	11.8	80.0	33.3	82.9
PF CALCINADO 1350°C - 60 min	1,14	0,38	0,10	0,03	0,041	0,35	0,33	0,01	0,02	0,005	69.3	13.2	90.0	33.3	87.8
						0,34	0,34	0,01	0,02	0,006	70.2	10.5	90.0	33.3	85.4



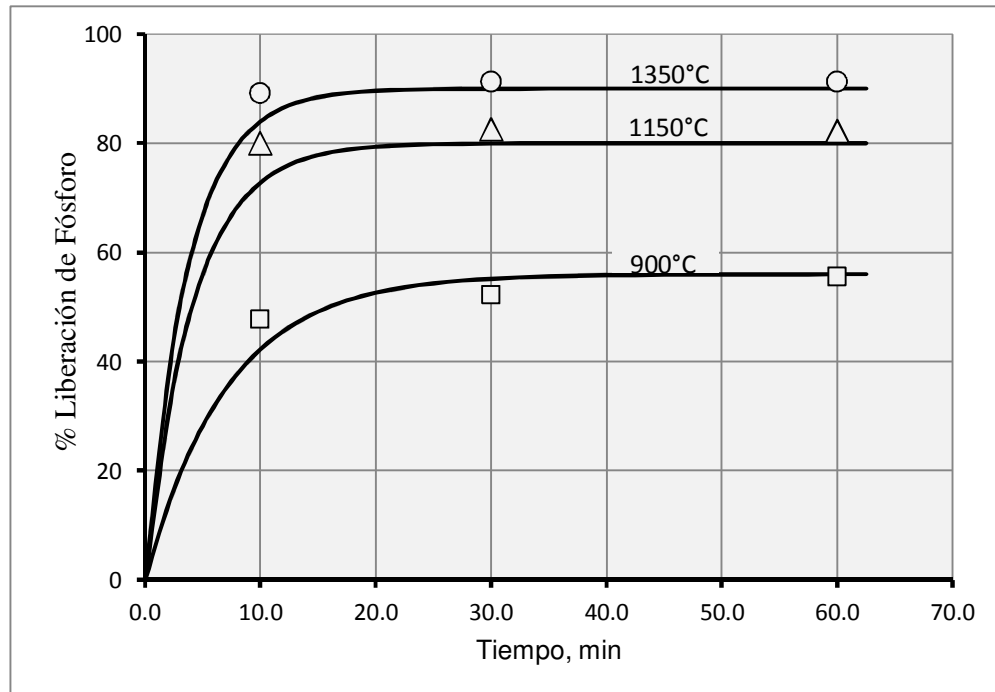
**Figura 31** - Ajuste de datos experimentales de análisis químico de la remoción de fósforo de las escorias (B=0,1)



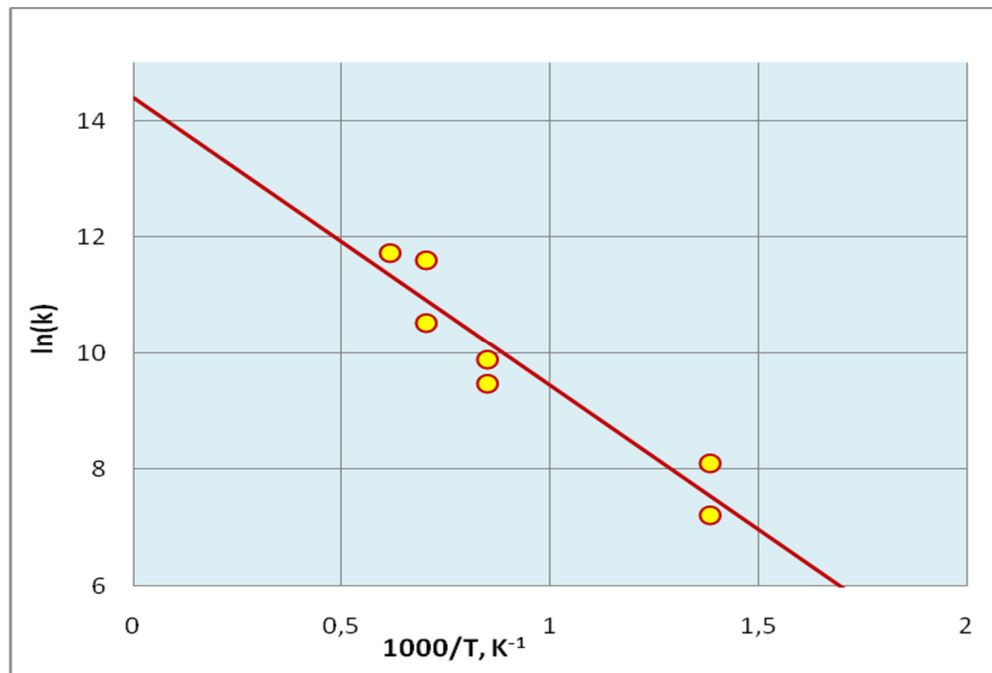
**Figura 32** - Gráfico de Arrhenius (B=0,1)  $E_a$  (kJ/mol)=  $47,44 \pm 10$

**Tabla 16** - Análisis Químico de la remoción de fósforo de escorias después del calentamiento del mineral para peletizado (B=0,6)

MUESTRAS	Análisis químico del <i>pellet feed</i> (ICP)					Análisis químico del residuo (ICP)					Eficiencia de liberación (%)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P
PF CALCINADO 900 °C - 10 min	0,98	0,33	0,65	0,03	0,044	0,680	0,160	0,005	0,017	0,023	30,612	51,515	99,231	43,333	47,727
PF CALCINADO 1150 °C - 10 min	1,04	0,33	0,67	0,03	0,045	0,550	0,260	0,143	0,020	0,009	47,115	21,212	78,657	33,333	80,000
PF CALCINADO 1350 °C - 10 min	1,07	0,33	0,67	0,03	0,046	0,190	0,280	0,005	0,011	0,005	82,243	15,152	99,254	63,333	89,13
PF CALCINADO 900 °C - 30 min	1,00	0,33	0,66	0,03	0,044	0,690	0,170	0,008	0,017	0,021	31,000	48,485	98,788	43,333	52,273
PF CALCINADO 1150 °C - 30 min	1,07	0,33	0,67	0,03	0,046	0,510	0,270	0,145	0,020	0,008	52,336	18,182	78,030	33,333	82,609
PF CALCINADO 1350 °C - 30 min	1,09	0,33	0,66	0,03	0,046	0,160	0,280	0,005	0,010	0,004	85,321	15,152	99,254	66,667	91,304
PF CALCINADO 900 °C - 60 min	1,01	0,330	0,66	0,03	0,045	0,680	0,180	0,015	0,018	0,020	32,673	45,455	97,727	40,000	55,556
PF CALCINADO 1150 °C - 60 min	1,05	0,33	0,66	0,03	0,045	0,470	0,270	0,138	0,019	0,008	55,238	18,182	79,091	36,667	82,222
PF CALCINADO 1350 °C - 60 min	1,08	0,33	0,66	0,03	0,046	0,110	0,300	0,005	0,011	0,004	89,815	9,091	99,242	63,333	91,304



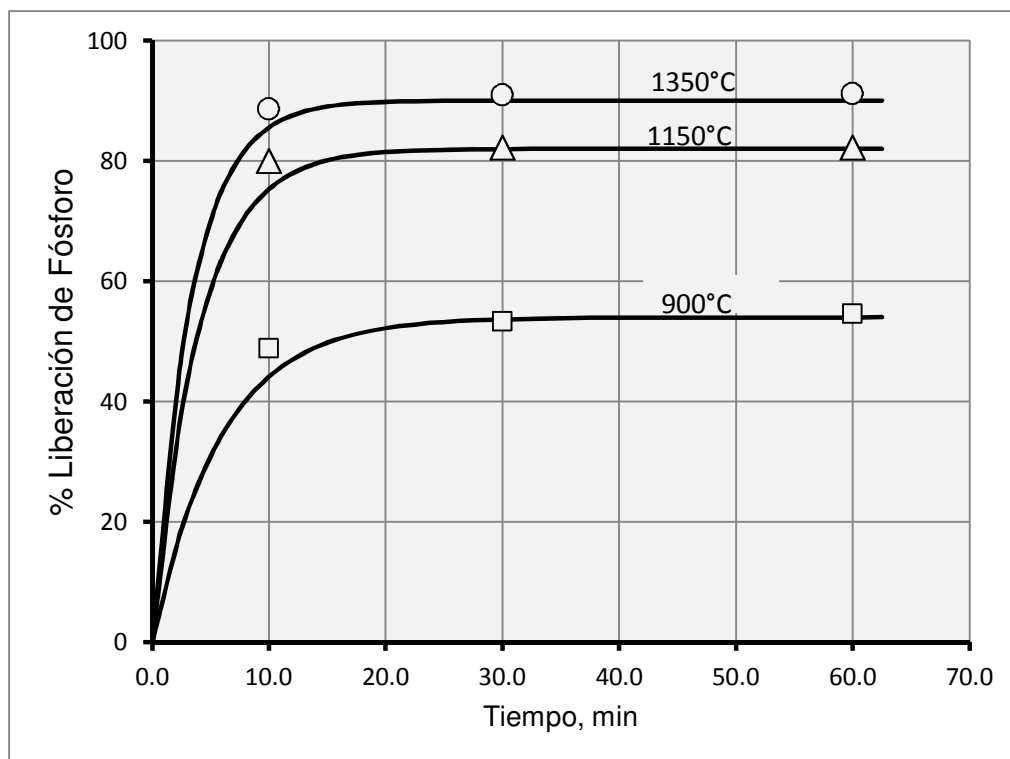
**Figura 33** - Ajuste de datos experimentales de análisis químico de remoción de fósforo de las escorias (B=0,6)



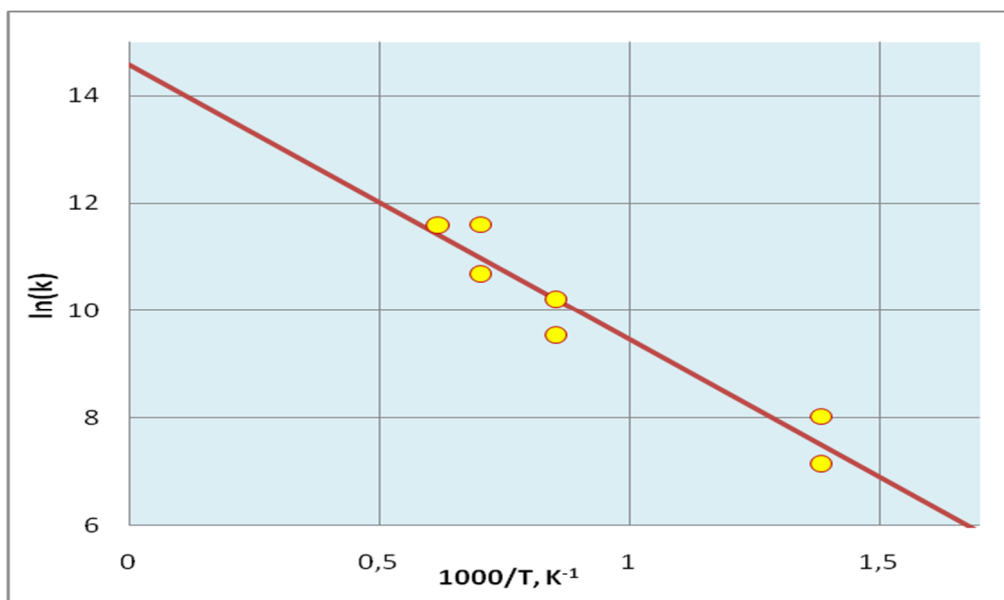
**Figura 34** - Gráfico de Arrhenius (B=0,6)  $E_a(\text{kJ/mol}) = 41,17 \pm 5\%$

**Tabla 17** - Análisis Químico de la remoción de fósforo de las escorias después del calentamiento del mineral para peletizado (B=0,9)

MUESTRAS	Análisis químico del <i>pellet feed</i> (ICP)					Análisis químico del residuo (ICP)					Eficiencia de liberación (%)				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P
PF CALCINADO 900 °C - 10 min	1,020	0,330	0,930	0,030	0,045	0,690	0,170	0,005	0,023	0,023	32,353	48,485	99,462	23,333	48,88
PF CALCINADO 1150 °C - 10 min	1,050	0,340	0,950	0,030	0,045	0,550	0,270	0,220	0,011	0,009	47,619	20,588	76,842	63,333	80,00
PF CALCINADO 1350 °C - 10 min	1,000	0,330	0,930	0,030	0,044	0,180	0,280	0,010	0,007	0,005	82,000	15,152	98,925	76,667	88,63
PF CALCINADO 900 °C - 30 min	1,020	0,330	0,930	0,030	0,045	0,680	0,170	0,005	0,022	0,021	33,333	48,485	99,462	26,667	53,33
PF CALCINADO 1150 °C - 30 min	1,040	0,340	0,930	0,030	0,045	0,560	0,270	0,250	0,012	0,008	46,154	20,588	73,118	60,000	82,22
PF CALCINADO 1350 °C - 30 min	1,000	0,330	0,940	0,030	0,044	0,170	0,280	0,010	0,007	0,004	83,000	15,152	98,936	76,667	90,90
PF CALCINADO 900 °C - 60 min	1,030	0,330	0,920	0,030	0,044	0,680	0,180	0,005	0,021	0,020	33,981	45,455	99,457	30,000	54,54
PF CALCINADO 1150 °C - 60 min	1,050	0,340	0,930	0,030	0,045	0,560	0,270	0,250	0,012	0,008	46,667	20,588	73,118	60,000	82,22
PF CALCINADO 1350 °C - 60 min	0,990	0,330	0,930	0,030	0,045	0,160	0,280	0,006	0,006	0,004	83.838	15.152	99.355	80.000	91.11

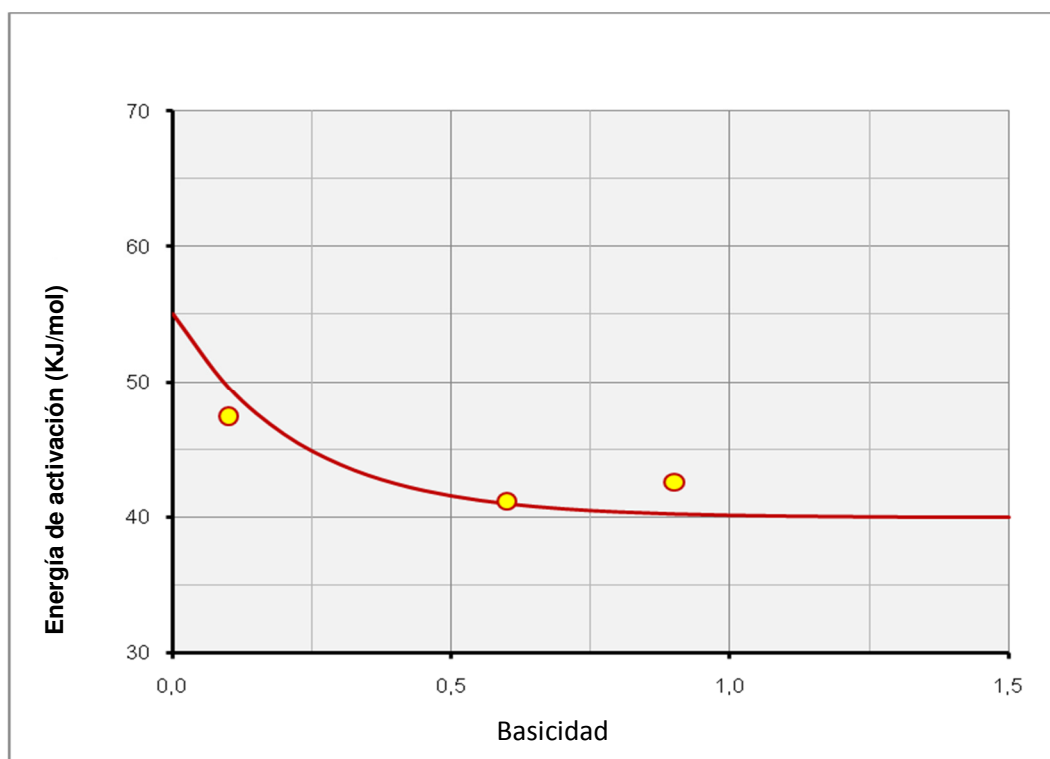


**Figura 35** - Ajuste de datos experimentales de análisis químico de la liberación de fósforo de las escorias ( $B=0,9$ )



**Figura 36** - Gráfico de Arrhenius ( $B=0,9$ )  $E_a(\text{kJ/mol}) = 42,55 \pm 4\%$

Con los datos obtenidos de los análisis químicos (**Tablas 14, 15 e 16**), se generan las curvas que reflejan el comportamiento de la liberación de fósforo. Esas liberaciones de fósforo, modelado por una reacción de primer orden (**Figuras 31, 33 e 35**), exhibieron una correlación promedio 97,2% en el ajuste de los datos experimentales. Para las (**Figuras 32, 34 y 36**), los gráficos de Arrhenius en los tres casos, de las basicidades binarias 0,1; 0,6 e 0,9 de las liberaciones de fósforo de las escorias formadas, el ajuste en el cálculo de la energía de activación aparente tiene una correlación promedio de 93% y estas mismas energías midieron 47,44 kJ/mol para el caso de la basicidad de 0,1; 41,17 kJ/mol para 0,6 y 42,54 kJ/mol para 0,9.



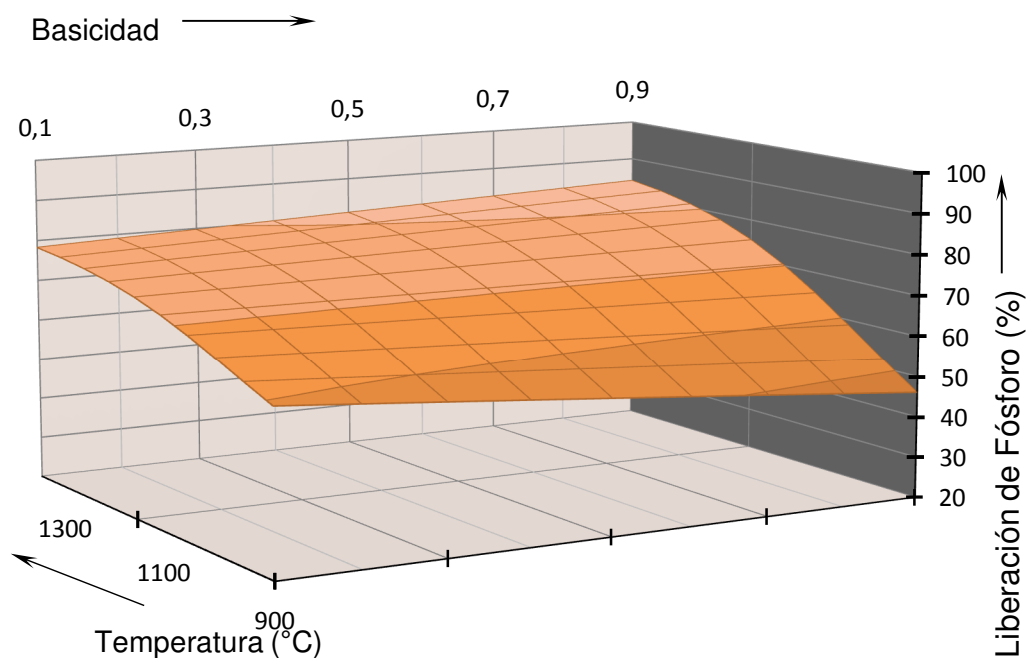
**Figura 37** - Influencia de la basicidad binaria, en la energía de activación aparente



De la (**Figura 37**), se puede concluir que para basicidades menores ( $B = 0,1$ ) la energía de activación referente a la liberación del fósforo en la escoria es más alta disminuyendo con una aumento de esta basicidad ( $B= 0,6$  y  $0,9$ ). Aparte de eso, también es observado un comportamiento asintótico, exhibiendo una saturación en cerca de  $40 \text{ kJ/mol}$ ,

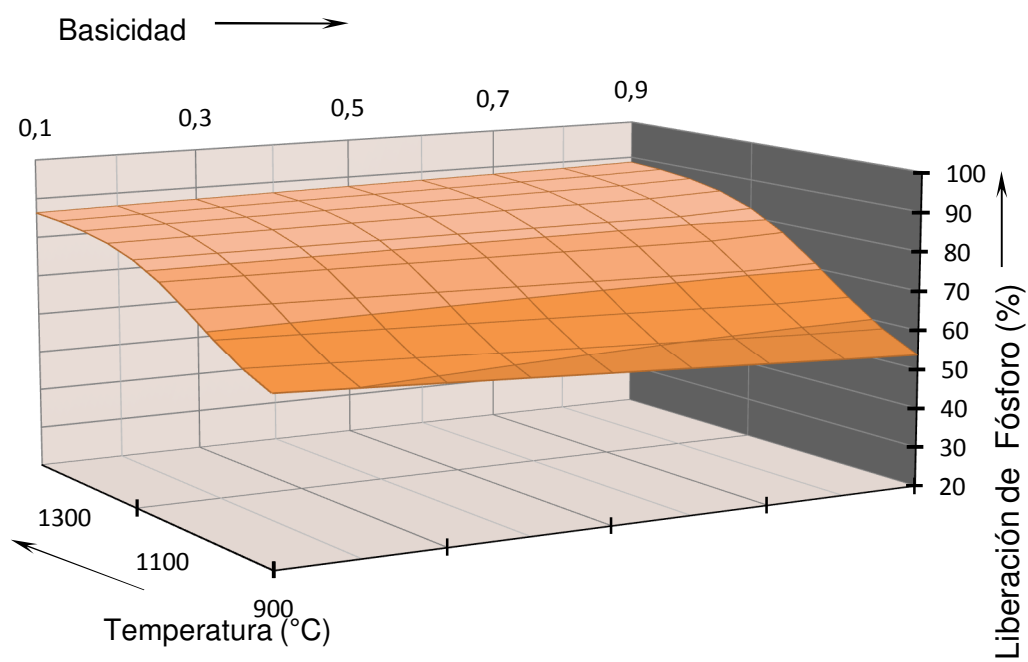
#### 4.5 Superficie respuesta

Observando la superficie-respuesta de la **Figura 38**, la liberación del fósforo muestra una marcada dependencia de la temperatura para todos los valores de la basicidad de trabajo. Esa liberación del fósforo presentó un discreto aumento con la basicidad, variando aproximadamente entre  $73\%$  para  $1150^\circ\text{C}$ , hasta un porcentaje máximo de  $84\%$  a  $1350^\circ\text{C}$ , cuando la basicidad fluctúa entre  $0,1$  y  $0,9$ . Este aumento de liberación ocurre por la formación de las escorias que captaron parte del fósforo liberado cuando los *pellets feeds* fueron calentados.

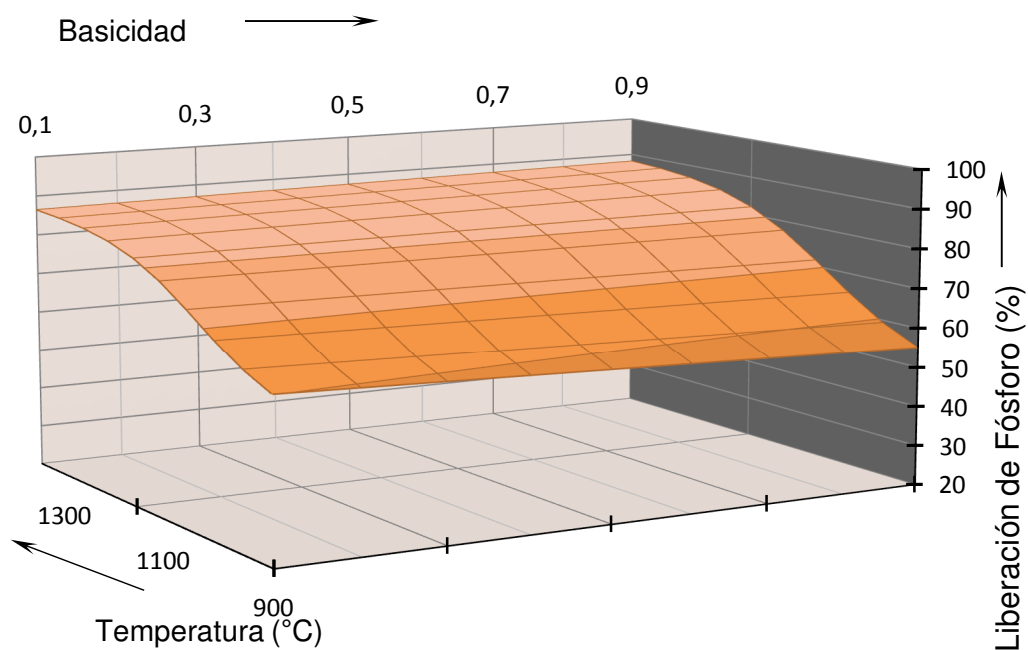


**Figura 38** - Superficie respuesta de la liberación de fósforo de las escorias, (10 minutos)

En las superficie-respuestas (**Figuras 39 y 40**), para tiempos de residencia de 30 a 60 minutos dentro del horno, el incremento de la liberación de fósforo con el aumento de la temperatura se mostró inversamente proporcional al tiempo de residencia para basicidades binarias superiores de 0,7. Para estos tiempos de residencia se obtuvieron liberaciones de fósforo hasta un máximo entre 86% y 88% a 1350 °C, para las basicidades de 0,1 y 0,9 respectivamente.



**Figura 39** - Superficie respuesta de la liberación de fósforo de las escorias, (30 minutos)



**Figura 40** - Superficie respuesta de la disolución de fósforo de las escorias, (60 minutos)

## 5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir:

- 1) La aplicación del ciclo térmico, simulando una operación industrial típica de fabricación de pellets RD comerciales, produjo, en experiencias realizadas en horno parrilla, escorias sintéticas con estructuras amorfas;
- 2) Enfriamientos realizados a partir de temperatura de 1330°C, con duraciones entre 6 y 20 minutos, produjeron escorias sintéticas con estructuras sensiblemente amorfas. En condiciones de enfriamientos más lentos, realizados en un periodo de 20 h, las escorias sintéticas producidas presentaron estructuras cristalinas;
- 3) Considerando que las condiciones típicas de enfriamiento en el proceso industrial de fabricación de pellets de reducción directa, presentan duración en torno de 11 minutos, se puede afirmar que la fase escoria de las pellets RD comerciales presentan estructuras también amorfas;
- 4) El experimento específicamente desarrollado para el análisis del elemento fósforo liberado de la estructura cristalina del óxido de hierro se mostró más eficiente y selectivo cuando es utilizado en escorias amorfas que en escorias cristalinas;
- 5) De los experimentos realizados con el mineral para peletizado, trabajando a una misma basicidad el aumento de la temperatura aumentó la eficiencia de disolución de fósforo de las escorias;

- 6) En el intervalo de 900-1150°C, el aumento de la basicidad no afecta la eficiencia de liberación de fósforo. Cuando se trabaja en temperaturas superiores de 1150°C, en las cuales la formación de la fase escoria ya es efectiva, se observa, la parte del incremento de la eficiencia de la liberación de fósforo, también la migración en las escorias con el aumento de la basicidad del mineral para peletizado;
  
- 7) Siendo el tiempo de residencia de las pellets en el horno de parrilla industrial de 10 minutos, a una temperatura promedio de 1330°C, los presentes resultados sugieren trabajar convenientemente con una basicidad binaria ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) a partir de 0,6, a fin de garantizar que el fósforo liberado migre para la fase escoria;

## 6. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

- 1) Evaluar el efecto, heterogeneidad del lecho de pellets quemadas del proceso de parrillas móviles, sobre la eficiencia de la liberación del fósforo,
- 2) Estudiar los beneficios del auto-fluxing en el proceso de endurecimiento de los pellets producidos a partir de minerales con leyes más elevados de fósforo;
- 3) Evaluar la influencia de la granulometría de los insumos (calcáreos) sobre la eficiencia de la fluxing del fósforo;
- 4) Evaluar la influencia de la variación de la dosis de CaO, en la absorción de azufre en el pellets durante el proceso de endurecimiento y liberación durante reducción gaseosa en hornos Midrex.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ARAUJO, A. Estudos do fósforo em Minérios de Ferro da Mina de Alegria, Fundação Cristiano Ottoni, Jul 1998.
- 2 BARRÓN, V. HERRUZO, M. and TORRENT, J. (1988). Phosphates Adsorption by Aluminous Hematites of Different Shapes. Soil Sci. Soc. Am. J. 52:647-651.
- 3 BLOOM, T.A, FOSNACHT, D.R. e HAEZEBROUCK D.M. The Influence of phosphorus on the properties of Sheet Steel Products and Methods Used to Control Steel Phosphorus levels in Steel Product Manufacturing – parte I, set 1990.p 35-38.
- 4 CHENG, C.Y.; MISRA, V.N.; CLOUGH, J. & MUN, R. (1999). Dephosphorisation of Western Australian Iron Ore by Hydrometallurgical Process. Minerals Engineering. V.12, n.9, pag. 1083-1090.
- 5 CHIAVERINI, V.(2008). Aços e Ferros Fundidos, 7a Edição, associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
- 6 COELHO, L. H, (1999). A Origem do Fósforo e sua Localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergeneticamente. In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIOS DE FIERRO, Ouro Preto, Brasil. Anais. Pag. 44-51.
- 7 COLOMBO, C.; BARRÓN, V. and TORRENT; J. (1994) Phosphate adsorption in relation to morphology and cristal properties of synthetic hematites. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.58, n.4 pag. 1262-1268.
- 8 CORRENS, C.W.; SHAW, D.M.; TUREKIAN, K.K.; ZEMANN, J.(1978) Handbook of geochemistry. Executive Editor: K.H. WEDEPOHL. Editorial Board: vol. III.
- 9 CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. (1996). The Iron Oxides. VCH Publishers, New York, pag. 573.
- 10 COUTO, M. L. F. Caracterização de Alumínio e fósforo em Minério de Ferro. Ouro Preto, 2009, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto.
- 11 CURI, A. Estudos para Redução do Teor de fósforo em Minérios de Ferro. Belo Horizonte: UFMG, 1991, 111p. Dissertação de Mestrado

- (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia da UFMG.
- 12 DANA, J.D. (1978) Manual de mineralogia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editores S.A., pag. 642.
  - 13 DETLEF, H.G.W.(1986) Principais Depósitos do Brasil Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília, DF, Cap. 5; vol 2, pag. 3-6.
  - 14 FONSECA, M,C. – Influência da distribuição granulométrica do pellet feed no processo de aglomeração e na qualidade da pelota de minério de ferro para redução direta. Dissertação de Mestrado, REDEMAT-Ouro Preto, 2004. Pag. 142.
  - 15 GÁLVEZ, N.; BARRÓN, V. and TORRENT, J. (1999) Preparation and properties of hematite with structural phosphorous. Clays and Clay Minerals., Vol.47, pag. 375-384.
  - 16 GODINHO NATHAL L.F. efeitos simultâneos da natureza da ganga e da reatividade do redutor sólido na redução de pelotas no intervalo de 900-1200°C. Rio de Janeiro: PUC-Rio 1983, 31p. Dissertação de mestrado departamento de ciência dos materiais e metalúrgica PUC-Rio.
  - 17 KALLURAYA A.S.; RAMACHANDRA G. K.; SRINIVASAN T.M. – Iron ore pellets as feed to Sponge Iron Plants, Technology; Steelworld – March 2006- pag. 17-18.
  - 18 LEE, M.; TROTTER, D.; MAZZEI, O. e FRUEHAN, R. Processing High Phosphorus HBI in Steelmaking. Ironmaking Conference Proceedings, 1997, p 571-573.
  - 19 LEITE, J. R. B. – Estudo da estabilidade da fase escoria de pellets de minério de ferro expostos à ação de agentes atmosféricos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993 pag. 213.
  - 20 LER.A; STANFORTH. R.(2003). Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite. Environmental science & technology, Vol.37, n.12. pag. 2694-2699.
  - 21 MARTIN, R.R., and R. St. C. SMART. (1987) X-ray photoelectron studies of anion adsorption on goethite. Soil. Sci. Soc. Am. J. 51: 54-56.
  - 22 MEYER, Kurt – pelletizing of Iron Ores. Germany: Springer – Verlag Berlin Heidelberg New York, 1980- pag. 302.



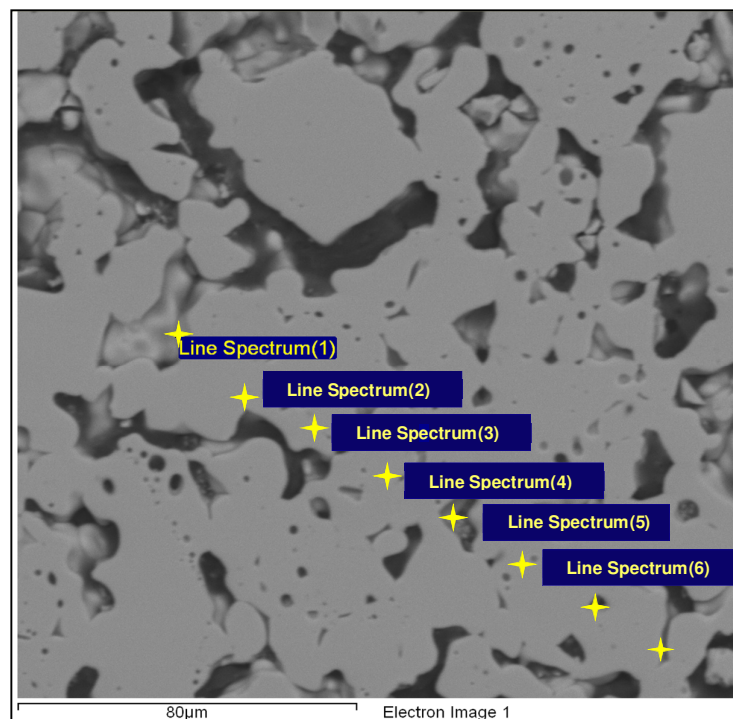
- 23 MIDREX TECHNOLOGIES, INC. Site desenvolvido por la MIDREX. Apresenta várias informações sobre o processo MIDREX de redução direta. Disponível em: <http://www.midrex.com>.
- 24 PÉREZ-MAQUEDE LA, L. A., CRIADO J.M, REAL C., UBRT, J. and BOHAKER, J. the use of constant rate thermal analysis (CRTA) for controlling the texture of hematite obtained from the thermal decomposition of goethite- Journal of Materials Chemistry, 1999, pag. 1939-1942.
- 25 RODRIGUES DE ARAUJO D. Desenvolvimento de um modelo computacional de otimização e predição do valor de uso de pelotas de minério de Ferro na rota de redução direta- aciaria elétrica. Rio de Janeiro: PUC-Rio 2007, 98p. Dissertação de Doutorado departamento de ciência dos materiais e metalurgia PUC-Rio.
- 26 RAVAIOLLE DE OLIVEIRA L.M. Estudo do efeito da atmosfera gasosa na fenomenologia de metalização de pelotas auto redutoras de minério de Ferro e carbono. Rio de Janeiro :PUC-Rio 1996, 36p. Dissertação de mestrado de mestrado departamento de ciência dos materiais e metalúrgica PUC-Rio.
- 27 SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. (1989) In: DIXON, J.B & WEED, S.B., eds Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America pag. 379-437.
- 28 SOUZA, J. M. Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Minério de Ferro Itabirítico Anfíbolítico da Jazida de Alegria Mariana MG, dezembro 1994.
- 29 SURECH B.; Pelletizing- Technology for Generation Next – Technology; Steelworld, April 2006- pag. 18.
- 30 TORIBIO, N. M. –Estudo das características intrínsecas dos concentrados do minério de ferro do Complexo Alegria – 101paginas. Dissertação de Mestrado, REDEMAT – Ouro Preto, 2001.
- 31 TORRENT, J; SCHERTMANN, U. And BARRÓN, V. (1992) Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. Clay and Clays Minerals, V. 40, n.1, pag. 14-21.
- 32 VINÍCIOS PEREIRA DE LA COSTA R, otimização da resistência à compressão de Pelotas de minério de ferro para redução direta pela aplicação de projeto robusto. Ouro preto 2008: p 26-37. Dissertação de mestrado apresentado ao programa de pós-graduação em engenharia de materiais da REDEMAT.

## ANEXOS

Con el fin de obtener una desfosforación previa de los pellets, se debe trabajar con basicidades adecuadas que permitan hacer esta remoción durante el proceso de pelotización.

Las basicidades de 0,1, 0,5 e 1,0, producirán pellets en el *pot grate*, en temperaturas de 1300, 1340 e 1380 °C y tiempos de residencia de 6,85, 8,53 y 10, 23 min, donde se observó que es posible concentrar el fósforo que se presenta disperso en los minerales.

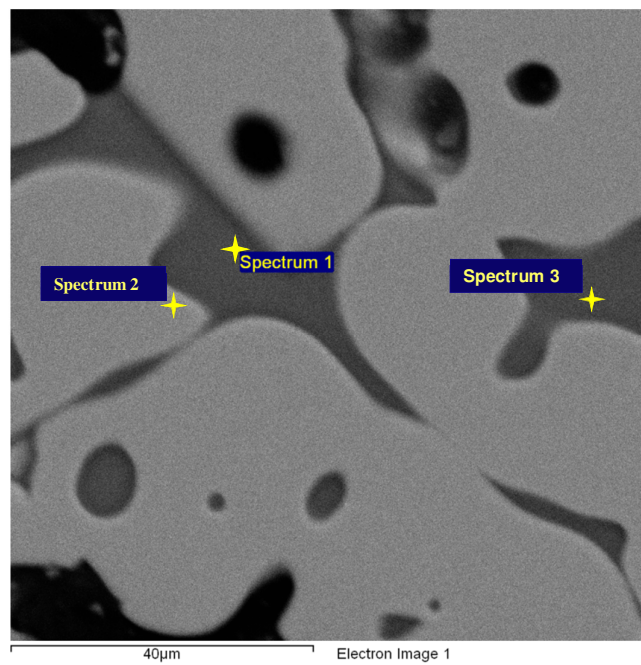
Como muestran las (**Figuras 41 y 42**) abajo, obtenidas por MEB, generando escorias con basicidad y tiempo de residencia adecuada, es posible concentrar el fósforo, que inicialmente exhibía un porcentaje de 0,04% en el mineral para peletizado, hasta valores superiores de 2% en la fase escorificada, y que confirma lo que fue dicho inicialmente sobre la desfosforación antes de la etapa de refino.



**Figura 41-** MEB del experimento 2(a) borde la, (T°C=1380; B=0,1; t min=6,80)

**Tabla 18** - Análisis químico del experimento 2(a) con MEB

Line Spectrum(x)	Elemento	%	Line Spectrum(x)	Elemento	%
1	O	8,17	5	O	38,53
	Fe	91,83		Fe	61,47
2	O	38,25	6	O	38,33
	Fe	61,75		Fe	61,67
3	O	39,3	7	O	38,96
	Fe	60,7		Fe	61,04
4	O	39,13	8	O	38,2
	Fe	60,87		Fe	61,8

**Figura 42**- MEB del experimento 3(b), ( $T^{\circ}\text{C}=1300$ ;  $B=1$ ;  $t \text{ min}=6,80$ )**Tabla 19** - Análisis químico del experimento 3(b) con MEB

Line Spectrum(x)	Elementos	%	Line Spectrum(x)	Elementos	%
1	O	48,69	3	O	46,33
	Si	19,28		Si	19,84
	P	1,83		P	2,16
	Ca	24,83		Ca	23,63
	Fe	5,37		Fe	8,03
2	O	45,09			
	Fe	54,91			

