

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE DRI (HIERRO DE REDUCCIÓN DIRECTA) A PARTIR DE BRIQUETAS AUTOREDUCTORAS DE CONCENTRADO DE MINERAL DE LATERITA FERRUGINOSA

Presentado Ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar por el Título
de Ingeniero Metalúrgico y de Ciencia de los Materiales
Por los Bachilleres Peñaloza Chacín, Francisco y Speciale-Fay, Dante

Caracas, 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

OBTENCIÓN DE DRI (HIERRO DE REDUCCIÓN DIRECTA) A PARTIR DE BRIQUETAS AUTOREDUCTORAS DE CONCENTRADO DE MINERAL DE LATERITA FERRUGINOSA

Tutor académico: Prof. Carlo Di Yorio

Presentado Ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar por el Título
de Ingeniero Metalúrgico y de Ciencia de los Materiales
Por los Bachilleres Peñaloza Chacín, Francisco y Speciale-Fay, Dante

Caracas, 2004

ACTA

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Metalúrgica y de Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado:

“OBTENCIÓN DE DRI (HIERRO DE REDUCCIÓN DIRECTA) A PARTIR DE BRIQUETAS AUTOREDUCTORAS DE CONCENTRADO DE MINERAL DE LATERITA FERRUGINOSA”

presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por los Bachilleres Peñaloza Chacín, Francisco y Speciale-Fay, Dante, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar por el título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levanta la presente acta en Caracas a los diecinueve días de mes once de dos mil cuatro.



Prof. Carlo Di Yorio
Tutor Académico



Prof. Anna Di Prinzi
Jurado



Prof. Alfonso Bencomo
Jurado

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES
DIRECCIÓN

VEREDICTO

Los suscritos miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Francisco Peñalosa Chacín C.I.: 11739996, y Dante Speciale-Fay C.I.: 6303877, el cual lleva por título **“OBTENCIÓN DE DRI (HIERRO DE REDUCCIÓN DIRECTA) A PARTIR DE BRIQUETAS AUTOREDUCTORAS DE CONCENTRADO DE MINERAL DE LATERITA FERRUGINOSA”**, decidimos conferirles una **MENCIÓN HONORÍFICA** como premio al esfuerzo realizado y como estímulo a la creatividad demostrada en el transcurso de la elaboración de esta Tesis de Grado. El trabajo constituye una contribución importante e inédita en Venezuela al estudio del **PROCESO DE FABRICACIÓN DE HIERRO DE REDUCCIÓN DIRECTA**, que se caracteriza por ofrecer una alternativa novedosa y atractiva desde el punto de vista industrial y aportar valiosa información para un mejor conocimiento de los fenómenos involucrados.

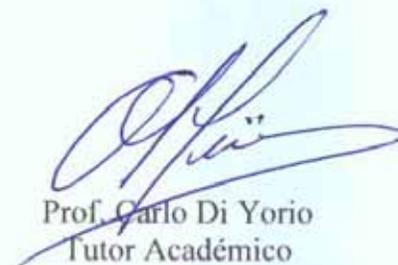
En fe de lo anteriormente expuesto se levanta la presente Acta en Caracas, a los diecinueve días del mes de noviembre de dos mil cuatro.



Prof. Anna Di Prinzio



Prof. Alfonso Bencomo



Prof. Carlo Di Yorio
Tutor Académico

RESUMEN

**Peñaloza Ch., Francisco A.
Speciale-Fay, Dante R.**

OBTENCIÓN DE DRI (HIERRO DE REDUCCIÓN DIRECTA) A PARTIR DE BRIQUETAS AUTOREDUCTORAS DE CONCENTRADO DE MINERAL DE LATERITA FERRUGINOSA

Tutor Académico: Prof. Carlo Di Yorio. Tesis, Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Año 2004, n° pág 86

Palabras clave: laterita ferruginosa, briquetas autoreductoras, DRI, reducción sólido-sólido, aprovechamiento de desechos.

Este trabajo busca adaptar un proceso industrial, de reducción de óxido de hierro, a una mena proveniente del Estado Zulia, para la obtención de DRI, a partir de un concentrado de mineral de laterita ferruginosa.

El proceso elegido produce DRI por medio de una reacción sólido-sólido que se ha demostrado que aplicada correctamente se obtiene un proceso alternativo de fabricación de hierro que es energéticamente eficiente, de bajo impacto ambiental y económico.

Se manufacturan briquetas autoreductoras, con óxido de hierro concentrado y carbón mineral, ambos de granulometría fina, además de cal y aglomerante (melaza); utilizando una briqueteadora y una prensa hidráulica.

Se varía: la cantidad de carbón, granulometría del carbón, cantidad de cal, cantidad de aglomerante, presión de briqueteado, velocidad de calentamiento, tiempo a 1200 °C y medio de enfriamiento.

Se colocan estas briquetas sobre bandeja de grafito y se someten a temperaturas de 1200 °C, posteriormente se enfrían obteniendo DRI (hierro de reducción directa).

Como resultados del trabajo se obtienen briquetas autoreductoras con más de 80% de metalización para una composición 4:1 de óxido de hierro con respecto a carbón

mineral, sin utilizar aglomerantes. Se emplea carbón de tamaño entre 150 y 600 micras y una presión entre 80 y 180 MPa.

Se concluye que el ciclo de calentamiento se debe realizar a una máxima velocidad de 50 °C/min entre 25 y 800 °C y de 20 °C/min entre 800 y 1200 °C. El tiempo de reducción a 1200 °C se establece entre 18 y 22 minutos. La atmósfera de enfriamiento del DRI debe estar libre de oxígeno.

ÍNDICE

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1 Materia Prima	2
2.1.1 Carbón	2
2.1.2 Cal (CaCO ₃)	3
2.1.3 Melaza	3
2.1.4 Concentrado de óxido de hierro	4
2.2 Aglomeración	4
2.2.1 Presión de briqueteado	6
2.2.2. Lubricación	9
2.2.3. Granulometría	9
2.2.3.1. Tamaño de partícula	9
2.2.3.2. Distribución de tamaño	9
2.2.3.3. Morfología de partículas	10
2.2.4. Utilización de aglomerantes	10
2.3. Ciclo de Calentamiento	11
2.4. Ciclo de reducción	12
2.4.1. Reducción directa en estado sólido entre el carbono y los óxidos de hierro	12
2.4.2. Fundamentos de la cinética de la reducción	14
2.4.2.1. Adsorción	17
2.4.2.2. Reacción en la interfase	18
2.4.2.3. Procesos de transporte en fase sólida (fundamentos de la difusión en óxidos de hierro)	18
2.4.2.4. Estabilidad de la estructura superficial del óxido durante la reducción	20
2.4.3. Variaciones de las condiciones del gas	20
2.4.4. Efecto de la temperatura	21
2.4.5. Efecto de la difusión de oxígeno	21

2.4.6. Efecto del cambio de volumen	22
2.4.7. Efecto de formación de escoria	23
2.4.8. Efecto del carbón sólido	23
2.5 Ciclo de enfriamiento	23
2.5.1. Atmósfera	23
2.5.2. Morfología	24
2.5.3. Briqueteado en caliente	24
2.6. Proceso ² DRyIron™ y FASTMET™	25
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
3.1 Preparación de Materia Prima	27
3.1.1 Melaza	27
3.1.2 Carbón	27
3.1.3 Cal	28
3.1.4 Preparación del concentrado de óxido de hierro	28
3.1.4.1 Reducción de tamaño de la laterita ferruginosa	28
3.1.4.2 Caracterización de la laterita ferruginosa	29
3.1.4.3 Concentración de la laterita ferruginosa mediante flotación inversa de la sílice (SiO ₂)	29
3.1.4.4 Calcinación del concentrado de laterita ferruginosa	30
3.1.4.4 Determinación de la humedad en el concentrado de laterita ferruginosa	30
3.1.4.5 Homogeneización del concentrado de laterita ferruginosa	30
3.1.4.6 Análisis químico del concentrado	31
3.1.5 Grafito	32
3.2 Equipos	32
3.2.1 Reducción de tamaño de la laterita ferruginosa y del carbón	35
3.2.2 Concentración de la laterita ferruginosa por flotación inversa de sílice	35
3.2.3 Análisis químico para la determinación del Fe ₂ O ₃ equivalente	35
3.2.4 Aglomeración de briquetas de óxido de hierro y carbón	36

3.2.5 Reducción de briquetas de óxido de hierro y carbón	37
3.3 Procesos	38
3.3.1 Aglomeración de briquetas de óxido de hierro y carbón	38
3.3.2 Reducción	40
3.3.3 Cálculo del grado de metalización	41
4. RESULTADOS	44
4.1. Briqueteado	44
4.2. Ciclo de calentamiento	46
4.3 Ciclo de reducción	46
4.4. Ciclo de enfriamiento	53
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	57
5.1 Proceso de briqueteado	57
5.1.1 Efecto de la Presión	57
5.1.2. Efecto de la granulometría del carbón	59
5.1.3. Efecto del aglomerante	59
5.1.4. Otros factores	60
5.2. Ciclo de calentamiento	61
5.3. Proceso de reducción	61
5.3.1. Efecto de la presión y granulometría	61
5.3.2. Efecto del porcentaje de carbón	62
5.3.3. Efecto del porcentaje de aglomerante	62
5.3.4. Tiempos de reducción	62
5.4. Ciclo de enfriamiento	62
5.5. Ruta tecnológica a seguir	63
6. CONCLUSIONES	65
7. RECOMENDACIONES	67
8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
Fig 2.1 Tabla de composición del carbón utilizado	3
Fig 2.2 Distribución de densidad en aglomerados cilíndricos	5
Fig. 2.3 Algunos tipos de briqueteado	6
Fig. 2.4 Materiales briqueteables sin aglomerantes	8
Fig. 2.5 Polvo de hierro malla -40 +150	9
Fig.2.6 Tipo de material	9
Fig. 2.7 Efecto sobre la resistencia en verde del tamaño de partícula en un sistema de partículas de hierro prensadas isostáticamente	10
Fig. 2.8 Efecto sobre la densidad aparente de agregar material pequeño d_p a un sistema de partículas grandes d_g	10
Fig. 2.9 Algunos aglomerantes para el briqueteado	11
Fig. 2.10 Efecto de una corriente de nitrógeno sobre la velocidad de reacción entre carbono y óxidos de hierro	13
Fig. 2.11 Reducción de la wüstita con polvo de grafito	14
Fig 2.12 Esquema del mecanismo de reducción en menas porosas de hierro	15
Fig. 2.13 Flujograma que representa una secuencia de reacciones como analogía con un circuito eléctrico	17
Fig 2.14 CO en CO + CO ₂ vs. Temperatura	21
Fig 3.1 Flujograma general del proceso	27
Fig 3.2 Flujograma del proceso de reducción de tamaños	29
Fig. 3.3 Flujograma del proceso de concentración de óxido de hierro por flotación inversa de sílice	29
Fig. 3.4 Flujograma de determinación de la humedad en el concentrado de laterita ferruginosa	30

Fig 3.5 Flujograma de análisis químico - determinación del porcentaje de óxido de hierro	32
Fig. 3.6 Reactor dentro del horno mufla	37
Fig. 3.7 Flujograma del proceso de aglomeración de briquetas de óxido de hierro y carbón	40
Fig 3.8 Flujograma del proceso de reducción	41
Fig. 4.1 Ensayo de variación de granulometría de carbón, con porcentaje de melaza y presión constantes	44
Fig. 4.2 Ensayo de variación de aglomerante (melaza), a granulometría de carbón , porcentaje de melaza y presión constantes	45
Fig. 4.3 Ensayo de variación de presión de briqueteado con granulometría de carbón y porcentaje de melaza constantes	45
Fig. 4.4 Ensayo de variación de granulometría de carbón sin aglomerante y a presión constante	45
Fig. 4.5 Ensayo de variación de granulometría de carbón y presión para dos porcentajes de aglomerante	46
Fig. 4.6 Efecto de la presión de briqueteado sobre la densidad aparente	46
Fig. 4.7 Resultados de ensayo de efecto de presión de briqueteado vs. grado de metalización	47
Fig. 4.8 Efecto de la granulometría del carbón sobre la metalización	48
Fig. 4.9 Granulometría del carbón vs. grado de metalización	49
Fig. 4.10 Efecto del aglomerante en la briqueta vs. Metalización	50
Fig. 4.11 Ciclo térmico - determinación de tiempo óptimo	51
Fig. 4.12 Relación óxido de hierro:carbón vs. metalización	52

Fig. 4.13 Resultados de ensayo de ciclo térmico-efecto de la atmósfera de enfriamiento	53
Fig. 4.14 Resultados de ensayo de ciclo térmico-evaluación de tiempo de reducción	54
Fig. 4.15 Efecto del tamaño sobre la metalización	55
Fig. 4.16 Ambiente de enfriamiento vs. metalización	56
Fig. 5.1 Presión de briqueteado vs. número de caídas. (melaza)	58
Fig. 5.2 Presión de briqueteado vs. número de caídas. (tamaño	58
Fig. 5.3 Presión de briqueteado vs. densidad aparente	58
Fig. 5.4 Tamaño del carbón vs. número de caídas (presión)	59
Fig. 5.5 Tamaño del carbón vs. número de caídas (tamaño)	60
Fig. 5.6 Cantidad de aglomerante vs. número de caídas	60

1. INTRODUCCIÓN

Mediante el presente trabajo se propone una solución novedosa para el aprovechamiento de material fino derivado de la molienda de mineral de laterita ferruginosa. Se trata de una mena con reservas probadas de unos 40 millones de toneladas¹ de material destinado a la industria de la construcción, y a la industria cementera. Durante la reducción de tamaño de este material se produce una ingente cantidad de finos -menores a 3/8"- que se consideran desechos gracias a que no se pueden vender a las cementeras con esa granulometría. Estos desechos, constituyen una fuente de contaminación ambiental, pero poseen valor intrínseco al tener aproximadamente 50% de óxido de hierro y muy bajos niveles de fósforo.

Con este trabajo se busca diseñar un proceso adaptado al problema, que produzca beneficio económico. Se toma como base el proceso² DRyIron™, que utiliza tecnología de punta para producir hierro metálico con bajo impacto ambiental, cumpliendo así con el compromiso adquirido por Venezuela al firmar el Protocolo de Kyoto. Se trata de un proceso alternativo que produce hierro mediante una reacción sólido-sólido, que tiene la ventaja de ser energéticamente eficiente y económico.

Cabe destacar que el proceso² DRyIron™ sólo engloba la parte de aglomeración y reducción del óxido de hierro. Otra parte importante de la solución propuesta se refiere a la reducción de tamaño y concentración de los finos de laterita ferruginosa; para lo cual se toma como base el proceso actualmente empleado por Ferrominera del Orinoco.

Este trabajo se enfoca hacia las variables consideradas más relevantes desde el punto de vista del diseño de una planta industrial. Se estudia la proporción de carbón y aglomerante, así como el ciclo térmico y la presión de briquetado para asegurar las mejores propiedades en verde y el mayor grado de metalización.

2. MARCO TEÓRICO

Este trabajo metalúrgico abarca la aglomeración y reducción a estado metálico de un concentrado de óxido de hierro proveniente de un mineral de laterita ferruginosa. Se obtuvieron briquetas de hierro esponja también conocido como DRI, y su grado de metalización de forma cualitativa. El método utilizado para producir el DRI es un proceso pirometalúrgico de tostación reductora. Tiene similitudes con los procesos Midrex, HyL, Armco, Purofer entre otros que también son tostación reductora. Difiere diametralmente del proceso de Alto Horno, Horno Eléctrico y otros que pertenecen a la fundición metalúrgica.

La tostación reductora se caracteriza por ser realizada a temperaturas relativamente altas pero donde el material permanece en estado sólido. Los procesos que producen DRI, todos reducen hierro desde el estado oxidado hasta su estado metálico. El proceso al que se refiere este trabajo se basa en el proceso DRyIron™. Se obtiene DRI al aglomerar finos de óxido de hierro junto con finos de carbón mineral empleando pequeñas cantidades de cal y aglomerantes, en una briqueta que se expone a temperaturas de 1200 °C por períodos de tiempo de algunos minutos; al enfriar se obtiene DRI.

2.1 Materia Prima: La materia prima utilizada para el proceso DRyIron™ es considerada desecho. El proceso acepta óxidos de hierro provenientes de polvos recogidos del área de fundición y carbón no-coquizable de granulometría fina. Se puede instalar plantas de este tipo para aprovechar los desperdicios producidos en acería y plantas de arrabio de alto horno. En el caso de este trabajo se utilizaron finos de laterita ferruginosa que son desperdicios del proceso de preparación de mineral para la fabricación de cemento. También se utilizó melaza -que es un subproducto de la industria azucarera- y bentonita.

2.1.1 Carbón: El proceso DRyIron™ es flexible en cuanto al tipo de carbón a utilizar. A diferencia de la mayoría de los procesos metalúrgicos que involucran el uso de carbón, no es imprescindible que sea coquizable o incluso de origen mineral. El proceso DRyIron™ inclusive puede utilizar carbón de baja calidad que no sería utilizable en otros

procesos metalúrgicos por su contenido de azufre, su baja capacidad calorífica o su contenido de materias volátiles.

Carbón utilizado (Carbón del Táchira)	
Parámetro Rango	
Gravedad gr/cm^3	1,26 a 1,55
Humedad total del carbón crudo (%)	10,20 a 22,30
Materia volátil (%)	35,94 a 78,00
Contenido de Carbono (%)	67,03 a 78,43
Contenido de Hidrógeno (%)	4,48 a 6,20
Contenido de Azufre total (%)	0,10 a 5,39
Contenido de Fósforo (%)	0,0006 a 0,053
Contenido de Ceniza (%)	1,60 a 27,80
Valor calórico del carbón crudo (kcal/kg)	3.937 a 6.052

Fig 2.1 Tabla de composición del carbón utilizado³

2.1.2 Cal (CaCO_3): Proveniente de piedra caliza que se reduce de tamaño para obtener un fino polvo blanco que es utilizado para reaccionar con el azufre proveniente del carbón en la briqueta, previniendo que este azufre contamine la fase metálica de hierro.

2.1.3 Melaza: Esta sustancia líquida, oscura y muy viscosa es un subproducto de la etapa de centrifugación del azúcar refinada. Se emplea en la agroindustria para la producción de alimento para ganado, además en la industria de la minería tiene utilidad como aglomerante para minerales, gracias a su relativo bajo costo y alta viscosidad. A diferencia de aglomerantes minerales como la bentonita no constituye una impureza en el DRI pues se volatiliza durante la reducción. Gracias a su contenido orgánico, inclusive ayuda a la reducción del óxido de hierro al producir CO_2 que en el ciclo de reducción se transforma en CO .

2.1.4 Concentrado de óxido de hierro: Proviene de una laterita ferruginosa beneficiada; este mineral está constituido⁴ por goetita, hematita, cuarzo (25-30%) y magnetita, en orden decreciente de abundancia. Se obtiene un 90% de grado de liberación⁴ del cuarzo en malla 100 (150 μm). Los niveles de fósforo⁴ están muy por debajo de 0,13%, el azufre está por encima del valor normalmente aceptable (0,065%).

Durante su explotación ésta laterita ferruginosa debe reducirse de tamaño para producir la granulometría que requieren las cementeras. Durante este proceso de reducción se genera un significativo porcentaje de finos que no son comercializables por su granulometría -son pasantes de 3/8”.

Estos finos, considerados desechos poseen un valor intrínseco gracias a su contenido de óxido de hierro. Se toman los finos y se reducen de tamaño hasta alcanzar el tamaño de liberación de la sílice y se aplica un proceso de concentración del óxido de hierro. Se observa las temperaturas de degradación de las fases hidratadas del mineral en el Anexo 1 (análisis TGA). Se observa la composición en el análisis de rayos-x en el Anexo2.

Los finos pasantes de 3/8” deben ser reducidos a su tamaño de liberación de sílice⁴, pasantes de malla 100 (150 μm), para su posterior concentración. Una vez liberada la sílice, se forma una pulpa con 30% de sólidos, y se agrega NaOH hasta obtener un valor de pH 10. Se agrega amina en una dosis de 90 gramos por tonelada de mineral, y almidón en una dosis de 500 gramos por tonelada. Se mezcla dando un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos para el almidón y 2 minutos para la amina. Es necesario pH 10 para que la amina que recubre las partículas de sílice alcance una máxima hidrofobicidad y sea arrastrada por burbujas que se hagan pasar por la pulpa agitada, así haciendo flotar hacia la espuma la sílice. Una vez completado este proceso de flotación se seca el mineral obteniendo así el concentrado de óxido de hierro.

2.2 Aglomeración⁵: Partículas finas muestran propiedades que muchas veces son indeseables, en estos casos la solución es aglomerarlas. Esto consiste en agrupar las partículas en un compacto, utilizando o no sustancias para asistir la aglomeración.

Se llama densificación cuando no se utiliza aglomerantes, y consiste en acercar las partículas entre sí hasta un punto donde las fuerzas que actúan entre ellas son lo suficientemente grandes para resistir su posterior manejo. Esto se puede lograr

comúnmente mediante la aplicación de una fuerza de compresión al sistema de partículas; con el aumento de la presión de compactación, la densidad aparente se acerca a la densidad teórica. Esta relación entre la densidad teórica y la densidad aparente depende del punto de fluencia del material. Cuando los intersticios se desconectan por completo (por compactación) los poros aislados pueden acumular considerable presión de gas atrapado, que sumado a energía elástica acumulada puede contribuir a la desintegración del aglomerado si la presión se libera demasiado rápido. Si las partículas fueran compactadas en un dado cilíndrico sin roce en las paredes, sería de esperarse que la presión ejercida por el pistón se distribuiría uniformemente dando densidad uniforme. En la realidad la presencia de fuerzas de roce en las paredes lleva a una presión no uniforme dando cabida a densidad no uniforme.

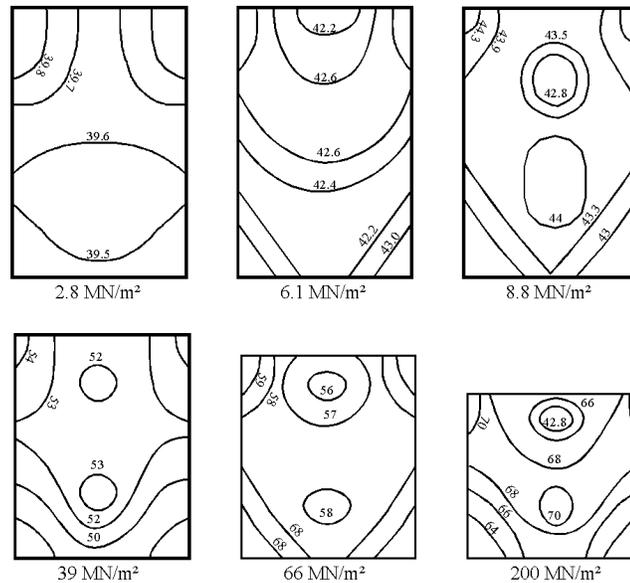


Fig 2.2 Distribución de densidad en aglomerados cilíndricos⁵

La variación de densidad en un aglomerado es afectada por las siguientes condiciones:

- Aumenta proporcionalmente a la presión aplicada y con la altura del compacto para aglomerados de diámetro constante.

- Disminuye con el aumento del diámetro del dado de la briqueteadora, aún para aglomerados de relación altura-diámetro constante.

- Disminuye ligeramente con la adición de lubricante al sistema de partículas
- Disminuye considerablemente con la lubricación de las paredes del dado de la briqueteadora.

Los factores que para efecto de este trabajo son importantes son: presión aplicada, lubricación, granulometría, mezcla de granulometrías y morfología de las partículas; existen otras variables que no se consideran relevantes para este trabajo.

2.2.1 Presión de briquetado: El grado de compactación depende no solo de la magnitud de presión aplicada sino de la dirección de la fuerza. Las formas más comunes para la aplicación de presión en el briquetado son las siguientes:

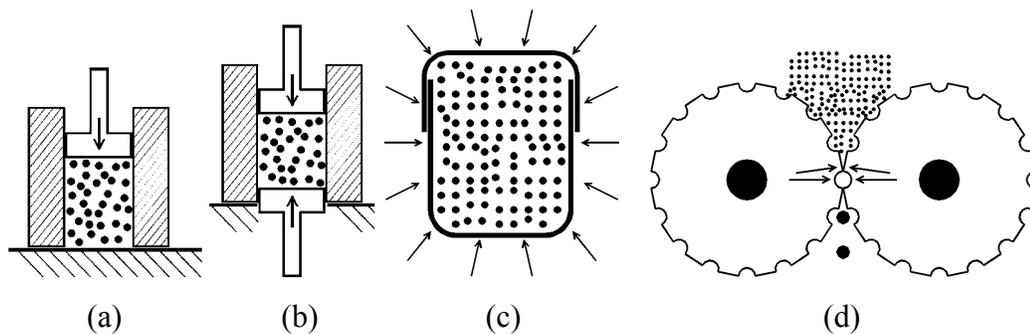


Fig. 2.3 Algunos tipos de briquetado⁵

a) Dirección axial de compresión en un solo sentido (estático): Consiste en un dado y un pistón que ejerce la fuerza sobre el sistema de partículas. Tiene la desventaja de que genera un aglomerado que tiene variaciones de densidad desde la parte de arriba hasta la de abajo debido a que la fuerza es ejercida desde arriba sólo por el pistón -ver Figura 2.2. Esta diferencia puede causar encogimiento no uniforme durante el sinterizado a alta temperatura.

b) Dirección axial de compresión en ambos sentidos (estático): Consiste en un dado y dos pistones que ejercen fuerza sobre el sistema de partículas. Esto tiene la ventaja de disminuir las diferencias de densidades generadas dentro del compacto.

c) Dirección radial de compresión (isostático): Prensado isostático o hidrostático aplica fuerza de compresión a un molde flexible mediante un fluido (líquido o gaseoso). Hidrostática se refiere a compresión isostática utilizando líquidos.

d) Compresión por rodillos: En una prensa de rodillos la presión es indeterminada debido a que el área efectiva contra la que los rodillos presionan no puede ser determinada⁶. Como aproximación, la presión se asume igual a la fuerza entre los rodillos proporcionada por el área proyectada de una hilera horizontal de briquetas. Esta área proyectada equivale a la longitud del rodillo multiplicado por el área superficial del bolsillo. En el caso de rodillos planos la presión es aproximadamente igual a la fuerza entre los rodillos dividido por un múltiplo de 2-5 veces el espesor de la lámina de material compactado. Las fuerzas cizallantes inducidas a medida que una briketa se mueve por el punto de tangencia de los rodillos hace que las partículas se desplacen creando un sistema de partículas más denso que para presiones estáticas de igual magnitud aplicadas en un molde cilíndrico (dirección axial).

La magnitud de presión comúnmente utilizada para el briqueteado de diferentes materiales (puros y homogéneos) se muestra en la Figura 2.4.

Material	Pretratamiento	Presión*
Sales metálicas alcalinas		
NaCl	Ninguna, baja Humedad	Mod - Alta
Fosfatos de sodio	Ninguna, baja Humedad	Mod - Alta
Borax	Ninguna	Mod - Alta
Alcalinos y Cal		
Caliza	Ninguna	Alta
Cal activada Magnesia	870 °C	Mod.
Magnesia	Ninguna	Alta
Cal hidratada	Ninguna	Alta
Otras Sales		
Flourita	540-760 °C	Mod - Alta
Sales de Ca y Mg	Ninguna	Mod - Alta
ZnS	Ninguna	Mod - Alta
Minerales Ferrosos y óxidos		
Hematita	980 °C	Alta
Polvos de alto horno	980 °C	Alta
Metales		
Hierro esponja	870 °C	Alta
Virutas de hierro colado	Desengrasar	Alta
Titanio esponja		Alta
Materiales organicos		
Carbón bituminoso	315-400 °C	Baja
Carbón no coquizable	400 °C	Mod.
Carbón marrón	15% humedad	Mod.
Resinas plásticas	Ninguna	Baja

*presiones

Baja <80 MPa

Mod. 80-275 MPa

Alta 275-1200 Mpa

Fig. 2.4 Materiales briqueteables sin aglomerantes⁶

Las partículas, al entrar en contacto unas con otras presentan resistencia al deslizamiento producido por las fuerzas de roce entre sus superficies. A medida que se aumenta la presión, se vencen estas fuerzas así permitiendo a las partículas deslizarse y ordenarse disminuyendo la porosidad -ver Figura 2.5. Hay sistemas de partículas que requieren mayor presión para vencer esta fuerza que otros.

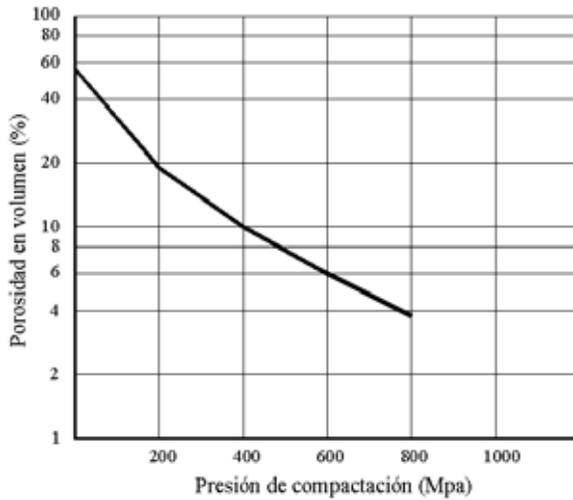


Fig. 2.5 Polvo de hierro malla -40 +150⁷

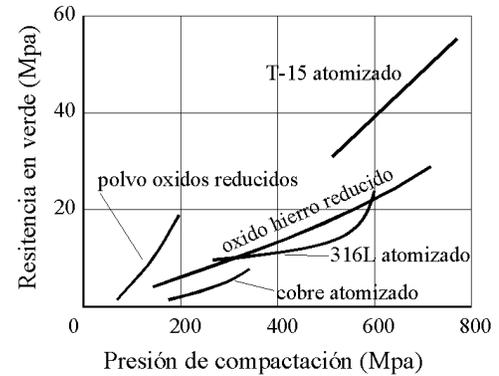


Fig.2.6 Tipo de material⁷

2.2.2. Lubricación: Otra forma de vencer las fuerzas de roce entre partículas es utilizando aditivos que modifican las características superficiales. Se utilizan lubricantes mezclados en el sistema de partículas para reducir las fuerzas de roce entre superficies. Esto se usa comúnmente para reducir la presión de densificación.

2.2.3. Granulometría

2.2.3.1. Tamaño de partícula⁵: Como muestra la Figura 2.7, a medida que se reduce el tamaño de partículas, mayor será el grado de compactación. Esto se debe a que los espacios intersticiales son menores en sistemas de partículas pequeñas que en sistemas de partículas grandes. La cohesión aumenta con la disminución de espacios intersticiales, pues hay mayor superficie de contacto así aumentando el efecto de atracción por fuerzas débiles de van der Waals.

2.2.3.2. Distribución de tamaño⁵: En todo sistema de partículas compactadas existen espacios intersticiales; a medida que estos se llenan con partículas más pequeñas, se incrementa la densidad aparente del sistema. Como se observa en la Figura 2.8, existe una distribución óptima de tamaños para obtener una mayor densidad aparente en un sistema de partículas bimodal.

2.2.3.3. Morfología de partículas⁵: La geometría de la partícula ideal es esférica; a medida que se aleja de esta geometría, incrementa su superficie. En un sistema de partículas la morfología de estas afecta la cantidad de superficie de contacto y la rugosidad, así alterando la cohesión por fuerzas débiles de van der Waals. Además, en un sistema muy rugoso entra en juego la cohesión mecánica –o encaje entre partículas.

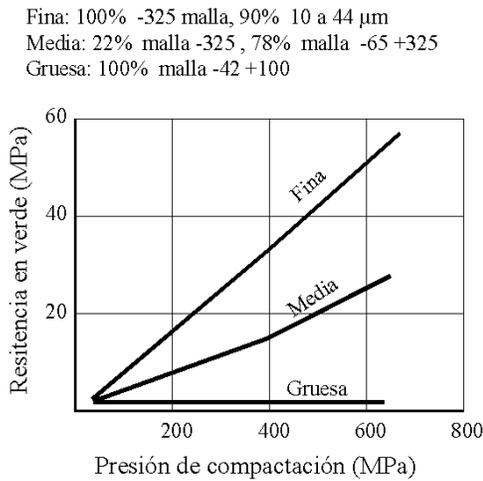


Fig. 2.7 Efecto sobre la resistencia en verde del tamaño de partícula en un sistema de partículas de hierro prensadas isostáticamente⁷

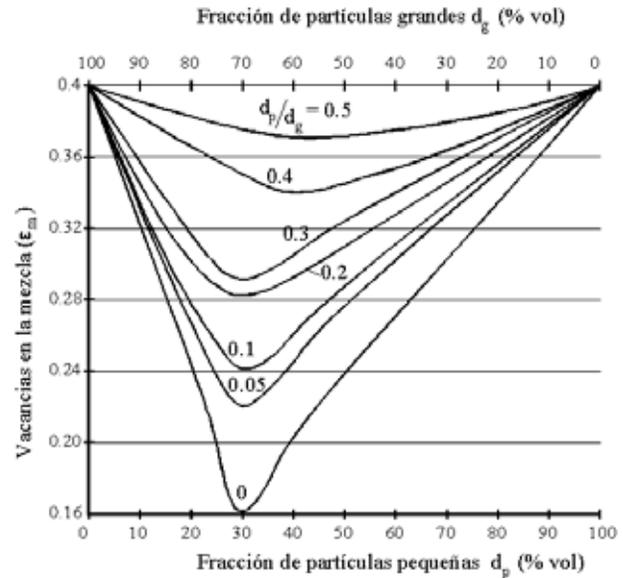


Fig. 2.8 Efecto sobre la densidad aparente de agregar material pequeño d_p a un sistema de partículas grandes d_g ⁸

2.2.4. Utilización de aglomerantes⁵: La aglomeración se refiere a sistemas de partículas densificadas a los que se agrega un aditivo con la finalidad de incrementar su cohesión. El modo de cohesión puede ser por medio de reacciones químicas, capas de absorción o por puentes líquidos o puentes de aglomerantes. Se utiliza la melaza para aumentar la cohesión del sistema por capas de absorción y por reacción química con la cal presente en la mezcla. Algunos aglomerantes utilizados requieren de condiciones especiales para que mejoren la cohesión de un sistema de partículas. El tiempo de curado permite que se lleven a cabo ciertos fenómenos; es posible que se requiera de una cierta temperatura para la evaporación de solventes y para que ocurran reacciones químicas. Las condiciones específicas de curado varían para cada aglomerante -ver Figura 2.9.

Algunos aglomerantes se sitúan en varias categorías, como es el caso de la melaza que puede ser curada con temperatura moderada, puede formar reacciones químicas al ser mezclada con cal, o puede ser mezclada a temperatura ambiente formando enlaces de puentes líquidos o tipo matriz. Al aumentar la temperatura, la melaza baja su viscosidad resultando en una mejor dispersión entre las partículas. Otros aglomerantes requieren de temperatura para reaccionar, como es el caso de la bakelita que no reacciona a menos que se someta a cierta temperatura y presión.

Aglomerantes de Briqueteado	
Tipo adhesivos y tipo matriz	
Asfalto Brea Carbón bituminoso Arcillas (bentonita) Almidón húmedo Melaza Resinas sintéticas Solución de silicatos de soldio	
Aglomerantes de superficie activada	
agua y materiales tipo arcilla, sales fosfatadas Brea con carbón	
Acción de solvente	
Agua en materiales solubles Acetona en polvo de PCV	
Aglomerantes Químicos	Curado Requerido
Cal Cal y Melaza MgO y MgCl ₂	Temperatura moderada
MgO o CaO con Fe ₂ O ₃ Silicato de sodio y cloruro de calcio Resinas termoestables	Temperaturas Altas Secado Curado Tibio

Fig. 2.9 Algunos aglomerantes para el briqueteado⁶

2.3. Ciclo de Calentamiento: En el proceso industrial DRyIron™, el material recién briqueteado es transferido sin almacenamiento al horno de reducción. Esto implica que las propiedades en verde deben ser suficientes como para soportar no sólo las caídas sino los esfuerzos del calentamiento.

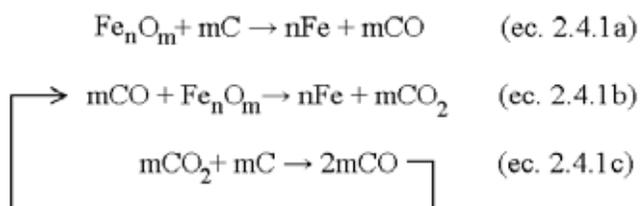
A medida que la briqueta sube su temperatura ésta experimenta esfuerzos internos debido a la expansión y generación de gases. Primero los gases atrapados en poros se

expanden con el calor, y segundo la humedad del material se transforma en vapor de agua ocupando mayor espacio. La humedad se elimina por encima de 100 °C y agua químicamente combinada se elimina³ por encima de 500 °C. Estos gases deben escapar de la briqueta por los poros que esta tiene, de lo contrario se abren grietas en el aglomerado por la presión interna; incluso puede llegar a desintegrarse. Siempre se deben evitar grietas ya que se generan finos que constituyen pérdidas. A medida que el agua de la melaza se evapora, quedan puentes constituidos por los componentes sólidos; además la melaza y la cal, a medida que sube la temperatura reaccionan químicamente formando enlaces que aumentan la resistencia de la briqueta. Es importante destacar que en el proceso DRyIron™, la briqueta no experimenta ningún movimiento una vez dentro del horno rotatorio. Se debe tener en cuenta que mientras mayor es la velocidad de calentamiento, mayor es el flujo de gases a través de los poros. Esto indica que existen velocidades de calentamiento óptimas que dependen de la cantidad de gases generados y del tamaño de los poros por donde escapan.

2.4. Ciclo de reducción: El óxido de hierro se reduce a estado metálico en esta fase del proceso que se realiza a altas temperaturas.

2.4.1. Reducción directa en estado sólido entre el carbono y los óxidos de hierro⁸: El equilibrio Boudouard y los equilibrios entre óxidos de hierro y mezclas de CO y CO₂, en principio permiten una reacción entre óxidos de hierro y carbono sólido con la formación de hierro y una mezcla de CO y CO₂; esta reacción es posible con $p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$ –suma de presiones parciales de los gases- a temperaturas por encima de 750°C. La reacción de mezclas de finos polvos de grafito y hematita al vacío (unos 10⁻⁵ Torr) a una temperatura alrededor de 900°C, ocurre lentamente. Transcurridas más o menos 18 horas, se forma Fe₃O₄ y FeO (no hay presencia de hierro metálico). Para reacciones en estado sólido en mezclas de polvos, la velocidad de reacción está determinada por la difusión de iones de hierro dentro de la fase oxidada. Al aumentar la presión gaseosa sobre la mezcla, la velocidad de reacción aumenta significativamente. La presión dentro de los poros de la mezcla debe ser mayor que la presión de la atmósfera. Se confirma que la atmósfera es determinante para la velocidad de reacción, ya que al hacer fluir una corriente de nitrógeno

por la mezcla de óxidos y carbono, se disminuye la velocidad de reducción. Como se observa en la Figura 2.10, a medida que se incrementa el flujo de nitrógeno, disminuye la velocidad de reacción. Esto demuestra que a partir de los 900 °C la fase gaseosa juega un papel decisivo en las reacciones⁸:



Una reacción en estado sólido entre carbono y óxidos, asume que hay contacto continuo entre la mena y el medio reductor; pero este contacto no se puede mantener durante el curso de la reacción debido a la remoción progresiva de los productos de la misma. En consecuencia se produce un marcado decrecimiento en la velocidad y progreso de la reducción entre 700 y 800 °C. A mayores temperaturas, luego del decrecimiento inicial de velocidad, la reacción se vuelve a acelerar debido a la reacción en cadena mostrada en las reacciones de reducción –ecuaciones 2.4.1a, b y c- confirmando la importancia de la fase gaseosa en el progreso de la reacción.

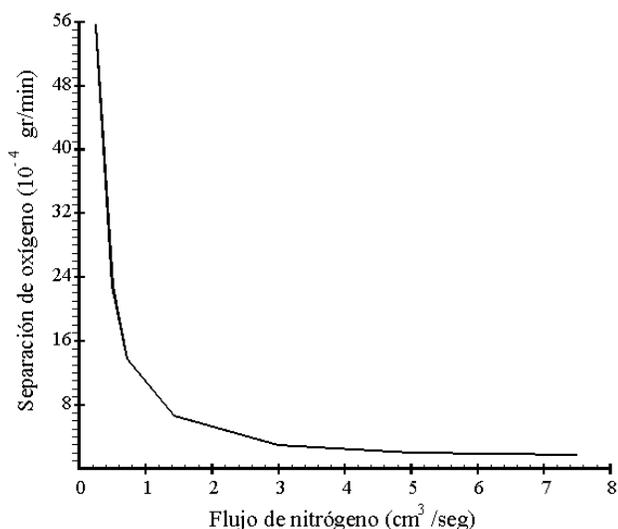


Fig. 2.10 Efecto de una corriente de nitrógeno sobre la velocidad de reacción entre carbono y óxidos de hierro⁸

Debido a que los metales catalizan la reacción de Boudouard y se prestan para el transporte de carbono hacia el óxido, un incremento en la velocidad de reacción coincide con el inicio de la separación del hierro. La Figura 2.11 muestra que el marcado incremento ocurre a un grado de reducción de 5%, que corresponde exactamente con el exceso de oxígeno en la muestra, que debe ser separado antes de iniciarse la separación del metal. El hecho de que la reacción de Boudouard, participa en la cadena de reacciones se confirma gracias la medición de la energía de activación durante el curso de la reacción, y que al introducir nitrógeno a temperatura entre 700 y 1100 °C la velocidad de reacción entre carbón y óxidos está controlada por la reacción gas-sólido. Al observar pruebas hechas el vacío o en atmósfera de nitrógeno, utilizando H₂ o CO, se puede decir que la velocidad de la reacción sólido-sólido es insignificante cuando se la compara con la velocidad de la reacción sólido-gas.

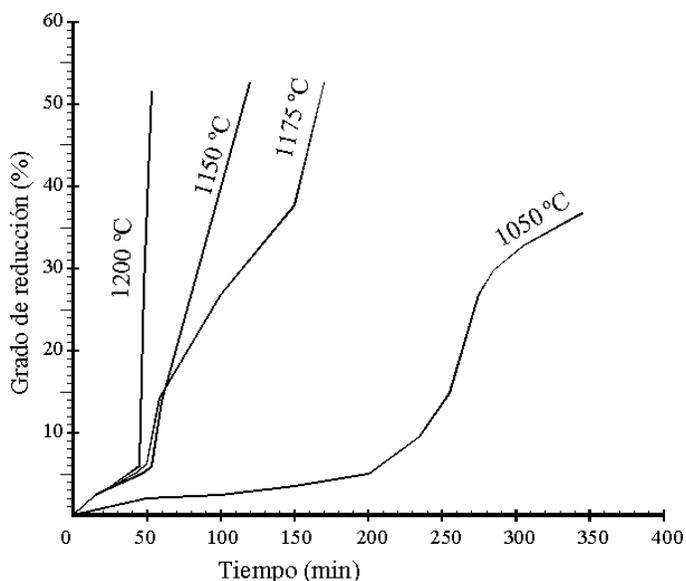
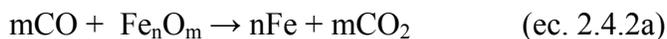


Fig. 2.11 Reducción de la wüstita con polvo de grafito⁸

2.4.2. Fundamentos de la cinética de la reducción: Como base para las siguientes consideraciones se asume que el gas reductor es CO o H₂, y que el mineral es poroso y constituido por aglomerados de gránulos de óxidos. Para una transformación de acuerdo a la reacción⁸:





tienen lugar ciertos procesos adicionales esquematizados en la Figura 2.12. El gas reductor fluye a través de los espacios entre aglomerados de mineral. El intercambio de materia entre la fase gaseosa que fluye y la superficie del óxido, ocurre por el movimiento del gas reductor a través de la capa límite. A medida que progresa la reducción, el gas reductor se difunde a través de los poros del mineral o de los productos de la reacción, y el gas oxidado sale por la misma vía. La reacción química ocurre en la interfase entre óxido y gas e involucra la adsorción del gas reductor; la separación del oxígeno de la matriz de óxido; la nucleación y crecimiento de productos de la reacción, magnetita, wüstita o hierro; y finalmente la desorción de moléculas de gas oxidado de la superficie de los sólidos. El posterior crecimiento de capas de productos de la reacción involucra reacciones en estado sólido y procesos de difusión en los sólidos que participan en la reacción.

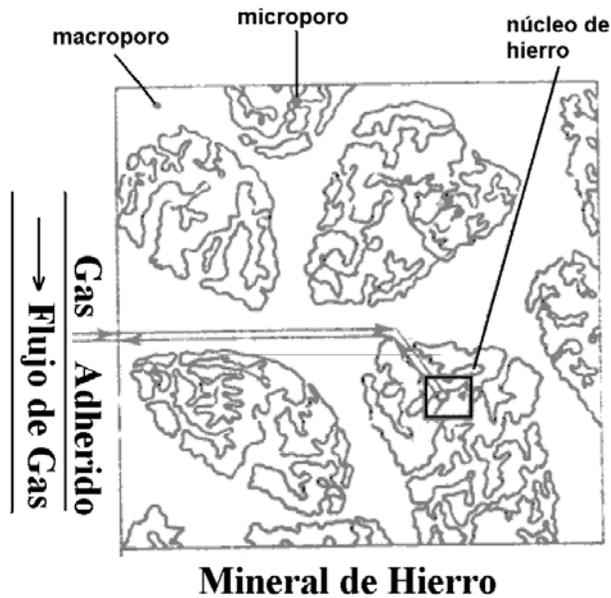


Fig 2.12 Esquema del mecanismo de reducción en menas porosas de hierro⁸

Este tipo de procesos, constituidos por subprocesos individuales que ocurren de forma sucesiva, son denominados secuencias de reacción. A cada proceso subsidiario en una secuencia de reacción, le corresponde un subequilibrio. La desviación del equilibrio es

considerada como la fuerza que dirige la subreacción; sin embargo, la relación entre la desviación del equilibrio y la velocidad de la reacción no es necesariamente lineal.

Una medida para la fuerza que dirige la reacción en un proceso de difusión para moléculas de un tipo i , es el gradiente $d\mu_i/dx$ del potencial químico a lo largo de la ruta de difusión; esto se relaciona con un gradiente de concentración dc_i/dx o con una presión parcial dp_i/dx . La diferencia de composición en los extremos de la ruta de difusión podrían tomarse como una medida de la desviación del equilibrio. La velocidad de las reacciones químicas –en general- también es determinada por las concentraciones de las especies participantes en la reacción. La yuxtaposición de subreacciones hacia la derecha y hacia la izquierda, en reacciones en las que participan múltiples fases, una vez alcanzadas las concentraciones de equilibrio, provoca que la velocidad neta de transformación sea cero.

Si se considera un intervalo de tiempo corto, en el que las velocidades netas para las reacciones 2.4.2a y 2.4.2b, así como las concentraciones de las especies intermedias –como por ejemplo las moléculas de gas adsorbido- no varían apreciablemente en comparación con la transformación total neta; en este tiempo, todas las subreacciones de la secuencia de reacción proceden con la misma velocidad que la reacción total neta. Esto se denomina “estado estacionario”. A la velocidad de reacción estacionaria se asocian desviaciones del equilibrio definidas en los subprocesos; esto se representa de manera análoga en forma de circuito eléctrico en la Figura 2.13. Las fuerzas que dirigen la reacción neta y las subreacciones, se consideran cambios en el potencial termodinámico G del sistema durante el transcurso de la reacción total representada por las ecuaciones 2.4.2a y 2.4.2b, y durante el transcurso de las subreacciones, denotándose como $\Delta G_{(l)}$ ó $\Delta G'$, $\Delta G''$, $\Delta G'''$... Las resistencias a las reacciones se denominan $Z_{(l)}$, Z' , Z'' , Z''' ..., y relacionan la fuerza que dirige la reacción ΔG con la velocidad de la reacción $j_{(l)}$. Sólo en casos especiales existe una relación lineal entre ΔG , Z y j , como correspondería con la ley de Ohm en la analogía con un circuito eléctrico. En el estado estacionario, la misma “corriente” de la reacción j fluye a través de todas las “resistencias” Z . Pero las desviaciones del equilibrio ΔG en las subreacciones individuales son diferentes, dependiendo en cada caso del valor de la resistencia para esa subreacción. Si la resistencia a la reacción en el i ésimo subproceso Z_i , predomina sobre la sumatoria de todas las demás resistencias a las reacciones, entonces ΔG_i sería comparable con la fuerza que dirige la reacción $\Delta G_{(l)}$ para la reacción total neta. En

este caso, la velocidad de la reacción j , prácticamente sería determinada solamente por Z_i , y el i ésimo subproceso sería el factor limitante -en una secuencia de reacciones es frecuente que un subproceso tenga una influencia predominante sobre la velocidad de la reacción.

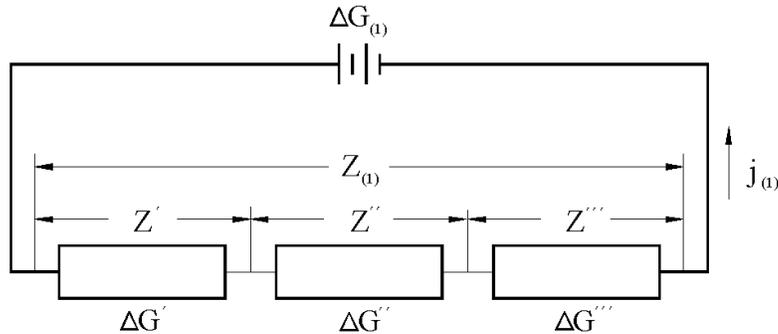


Fig. 2.13 Flujograma que representa una secuencia de reacciones como analogía con un circuito eléctrico⁸

2.4.2.1. Adsorción⁸: La reacción en interfases al reducir mineral, ocurre en subprocesos. Las moléculas del gas reductor inciden sobre las superficies de los cuerpos sólidos, y las moléculas que no retornan a la fase gaseosa, reaccionan con el óxido -ya que las reacciones en la interfase toman algún tiempo para activarse. Algunas moléculas se adhieren a las superficies, permaneciendo allí por medio de fuerzas físicas o químicas -adsorción. En el intervalo de temperaturas en el que ocurre la reducción de mineral a una tasa mensurable, sólo las moléculas adheridas mediante enlaces químicos a la superficie, permanecen. Las moléculas físicamente adsorbidas permanecen sólo unos 10^{-7} segundos. En las moléculas químicamente adsorbidas, los enlaces moleculares individuales pueden debilitarse o incluso desaparecer. Los enlaces recién establecidos entre las moléculas -o átomos- químicamente adsorbidas y los elementos estructurales superficiales de los sólidos, podrían -por otro lado- ser tan fuertes que durante la desorción de gas, átomos del sólido podrían pasar a la fase gaseosa formando compuestos con el gas. La separación de oxígeno del mineral al combinarse con H_2 o CO formando H_2O o CO_2 ocurre mediante este mecanismo. La velocidad de reacción entre el sólido y el gas está limitada por la cantidad de moléculas de gas que inciden por cada unidad de área superficial en un tiempo dado.

En la adsorción física, las fuerzas involucradas son las mismas que actúan entre partículas individuales de un gas. Por otro lado, en la adsorción química, la interacción se

basa en los mismos fenómenos que el enlace químico. Los dos mecanismos principales de adsorción química son el enlace iónico (intercambio de electrones) y el enlace covalente (compartición de órbitas electrónicas), pero existen formas transitorias entre ambos. Mientras que en la adsorción física la energía involucrada rara vez excede unas cuantas kilocalorías por mol, en los procesos de adsorción química, valores de 200 kilocalorías por mol no son raros; usualmente superan el calor de formación del compuesto sólido.

La cantidad de energía intercambiada entre adsorbente y adsorbato, puede resultar – en el caso de metales- en la separación de átomos del metal y su incorporación a la película de adsorción química, con la subsecuente formación de una nueva fase en la superficie del adsorbente.

2.4.2.2. Reacción en la interfase⁸: Se refiere a la separación de oxígeno de la matriz de óxido por acción del gas reductor químicamente adsorbido, con la consecuente producción de CO_2 y H_2O . La velocidad de esta reacción depende de las concentraciones superficiales en la interfase reactiva. Por encima de los 550°C , la velocidad de separación de oxígeno es proporcional a la presión de H_2 o CO gaseoso. A mayores presiones, la presión del gas no tiene ningún efecto, y por tanto la velocidad de reacción es atribuida a otros procesos.

Por otro lado, la actividad del oxígeno en la fase oxidada afecta la velocidad de la reacción, al haber intercambio de oxígeno entre los óxidos de hierro y las mezclas de H_2 y H_2O o CO y CO_2 .

2.4.2.3. Procesos de transporte en fase sólida (fundamentos de la difusión en óxidos de hierro)⁸: Si por ejemplo, la hematita (Fe_2O_3) es reducida a hierro, entonces durante el curso de la remoción de oxígeno, todos los óxidos de hierro termodinámicamente estables aparecerán ya sea de forma sucesiva o en conjunto. Sin embargo, también se ha comprobado la ocurrencia de productos inestables de descomposición a temperaturas por debajo de los 570°C , como por ejemplo la wüstita. Dejando de lado estos casos especiales, durante el transcurso del proceso de reducción, las fases que pueden coexistir –como Fe y FeO , FeO y Fe_3O_4 , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 - siempre están en contacto directo entre sí. La presencia de un producto de la reducción en la superficie de un óxido, y en contacto con el gas en un

tiempo dado, no sólo depende del equilibrio correspondiente, sino también de la velocidad de remoción de oxígeno por un lado, y por el otro de los procesos de difusión en los óxidos.

Si los productos de la reacción aparecen como capas no porosas, de manera que el gas reductor no tiene acceso directo al núcleo sin reducir de los gránulos de óxido, la difusión de los productos de la reacción dentro de los mismos será esencial para el progreso de la reducción. Sin embargo, la velocidad neta de reducción puede ser afectada por la difusión, sólo en la parte más externa de las capas del metal u óxidos menores en formación. La difusión en las capas internas es un proceso subordinado que no tiene efecto directo sobre el curso de la reacción.

Para el caso de la magnetita y wüstita, es casi exclusivamente el hierro la especie que difunde, el oxígeno permaneciendo inmóvil. La capa de wüstita es transformada por el gas, en hierro según: $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$. La wüstita se incrementa a costa de la capa de magnetita según: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$. La magnetita se forma a partir de la descomposición de la hematita según: $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Los espesores de las capas internas de óxidos están determinados por la velocidad de reducción -esto no se aplica en contrasentido. Por el otro lado, el espesor de la capa más externa de productos de reducción se incrementa regularmente con el grado de reducción. Si la difusión en estado sólido en esta capa requiere de un gradiente apreciable de concentración o actividad, entonces la velocidad de reacción depende del espesor de dicha capa. Lo mismo se aplica si la difusión de gas en los poros de la capa reactiva más externa determina la velocidad de la reacción.

En la wüstita, las vacancias de iones de hierro son discontinuidades importantes, ya que hacen posible la difusión de hierro a través de la matriz de óxido; cosa que ocurre durante la reducción de hematita y magnetita a través de la capa más externa de wüstita hacia el interior: desde la interfase wüstita-gas o wüstita-hierro hacia la fase wüstita-magnetita. Las vacancias de iones de hierro poseen una doble carga negativa en comparación con el resto de la matriz. El hierro migra por las vacancias a través de la matriz en forma de iones Fe^{+2} . A fin de mantener la neutralidad electrónica, una corriente de deficiencias de electrones -o huecos- fluye a través de la capa de wüstita al mismo tiempo; químicamente, estos pueden considerarse como la tercera carga positiva de los iones Fe^{+3} . Este exceso de carga se mueve gracias al intercambio de carga entre iones Fe^{+2}

y Fe^{+3} de la matriz. La movilidad de los huecos es considerablemente mayor que la de los defectos iónicos.

2.4.2.4. Estabilidad de la estructura superficial del óxido durante la reducción⁸: La estructura porosa cambia significativamente su topología durante la reducción. Esto concuerda con el hecho de que el metal formado posee un volumen molar menor que el del óxido; por lo tanto es de esperarse una expansión de los poros presentes originalmente. Sin embargo, si el metal se separa como una esponja porosa en la superficie de los gránulos de óxido y en las paredes de los poros, los poros originales podrían reducir su tamaño, y la topología característica sería un nuevo sistema de poros en una esponja metálica, que bien pueden tener una distribución de tamaños completamente diferente. Este también suele ser el caso para los núcleos de hierro que crecen hacia el interior de los gránulos de wüstita. Por lo tanto continuamente se están formando nuevos poros, en los que los procesos de reducción, nucleación, crecimiento y formación de nuevos poros se repiten constantemente. Debido a la continua formación de nuevas superficies de FeO capaces de reaccionar, este mecanismo origina las mayores velocidades de reducción. La morfología de la formación de núcleos de hierro puede igualmente producir una película continua de hierro que inhibe significativamente la reacción.

Mediante la descomposición del óxido durante la reducción, puede darse a lugar una ingente porosidad adicional en el óxido, cuya superficie se vuelve rugosa y segmentada.

2.4.3. Variaciones de las condiciones del gas⁹: Las condiciones de presión dentro de un aglomerado en un horno son complejas y la presión no siempre es la atmosférica. A medida que se producen gases dentro del aglomerado, las presiones suben debido a que los gases que tienen carbono (CO_2 y CO) están diluidos en otros gases (nitrógeno, hidrógeno y vapor de agua); la presión $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ aumenta pues estos gases se producen dentro del aglomerado y los otros no. Como se observa en la Figura 2.14 a medida que la temperatura es mayor, aumenta el porcentaje de CO en la mezcla $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$. Se observa que a mayor presión total, disminuye la proporción CO vs CO_2 en la mezcla $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$.

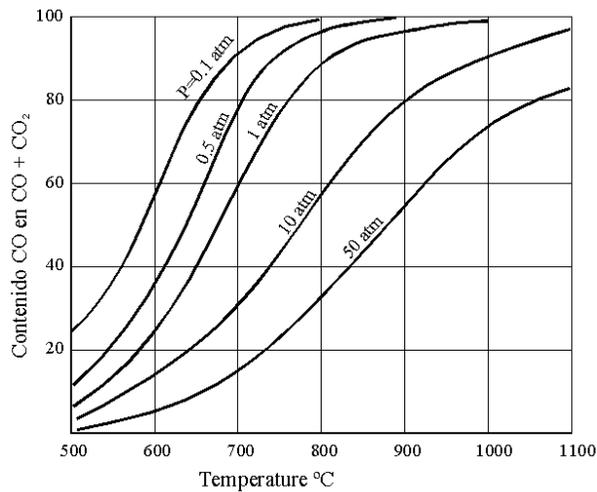


Fig 2.14 CO en CO + CO₂ vs. Temperatura⁷

2.4.4. Efecto de la temperatura⁹: La velocidad de reducción de óxido de hierro aumenta exponencialmente con el incremento de la temperatura. Por encima de 570 °C los pasos de reducción del óxido de hierro son: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, cuando es reducido por $\text{CO}_{(g)}$.

2.4.5. Efecto de la difusión de oxígeno⁹: La velocidad de la reducción gaseosa es controlada por la velocidad a la cual átomos de oxígeno en el mineral se pueden combinar con el monóxido de carbono. Esto depende en gran parte de qué tan rápido los átomos de oxígeno se trasladan en la reacción, y de la velocidad a la que se puede reemplazar la molécula de dióxido de carbono por otra de monóxido de carbono, para así continuar la reacción. Una vez removidos los átomos de oxígeno de la superficie de la partícula de hierro, la velocidad de reducción es controlada principalmente por la velocidad a la cual átomos de oxígeno provenientes del centro de la partícula pueden difundir hacia la interfase gas-sólido para reaccionar con el gas. Iones de oxígeno pueden difundir rápidamente a través del óxido de hierro una vez formada una capa de óxido sobre el hierro metálico, pero el ión metálico es el más móvil en la magnetita y la wüstita. Este comportamiento se aplica también a la reducción del óxido. Es de esperarse que el primer paso de la reducción Fe_2O_3 a Fe_3O_4 proceda más rápidamente que los pasos subsiguientes. En el primer paso, la remoción de los iones de oxígeno de la superficie

deja vacancias en la red cristalina a través de las cuales otros iones pueden difundir desde el centro de la partícula. En pasos posteriores de reducción, la remoción de oxígeno resulta en la formación de densas capas metálicas que se oponen al contacto oxígeno-gas. La condición limitante es la reacción química en la interfase metal-óxido.

2.4.6. Efecto del cambio de volumen⁹: Teóricamente la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 está acompañada de una reducción de volumen de 4.9%, pero en la práctica se observa un aparente aumento en volumen. A temperaturas relativamente bajas –unos 500 °C- el hinchamiento (un 80%) se debe principalmente al agrietamiento intergranular y transgranular, y en cierto modo (20%) al desarrollo de porosidad. A temperaturas mayores, el aporte debido a la formación de poros es insignificante por encima de 1000 °C.

La reducción en un solo paso de Fe_3O_4 a hierro metálico –o reducción directa- es acompañada de una disminución de volumen real y una extensa formación de grietas. En contraste, la reducción en dos pasos de Fe_2O_3 a FeO es acompañada de una reducción insignificante de volumen; la mayoría del cambio volumétrico ocurre durante el segundo paso de reducción a hierro metálico. El FeO formado en la reducción de dos pasos es muy poroso si la reducción se efectúa a temperaturas bajas (800 °C), pero no a altas temperaturas (>1000 °C). Esto se atribuye a la velocidad a la cual migran las vacancias. A temperaturas relativamente bajas la velocidad de formación excede la velocidad de escape hacia superficies libres, y las vacancias se condensan formando poros. Al aumentar la temperatura, las vacancias son más móviles y se llega a un estado donde la velocidad de escape es tal que se evita la formación de poros, usualmente 1000 a 1150 °C.

La velocidad de reducción gaseosa debe aumentar proporcionalmente con el aumento de la superficie de contacto gas-sólido. La velocidad de reacción depende del tamaño de las partículas, la cantidad de agrietamiento y la cantidad de porosidad interconectada. Por ejemplo, la reducibilidad de la magnetita densa se mejora si se realiza una tostación oxidante para producir Fe_2O_3 , aumentando así la superficie de contacto gas-sólido para la posterior reducción a hierro metálico.

La creación de grietas en partículas de hierro se debe a esfuerzos generados cuando un óxido se reduce a un óxido menor. Las grietas aumentan el contacto sólido-gas, pero también debilitan las partículas. Si las partículas se desintegran se forman polvos que bloquean los poros, obstruyendo así el flujo de gases.

2.4.7. Efecto de formación de escoria⁹: La reducción gaseosa es impedida a temperaturas más altas por la formación de escoria. La primera escoria que se forma es muy viscosa y recubre a las partículas con una capa relativamente impermeable que impide el paso de gases.

2.4.8. Efecto del carbón sólido⁹: Teóricamente el carbón sólido es un agente reductor incluso para temperaturas relativamente bajas, pero la velocidad de reacción sólido-sólido es más lenta que entre sólido-gas. Átomos de oxígeno son removidos de la partícula de óxido de hierro en las superficies de contacto carbón-óxido de hierro. Posteriormente la reacción depende del aprovisionamiento de átomos de oxígeno hacia las superficies de contacto. Cuando hay formación de escoria éste es el único modo de reducción que se realiza.

La reducción de briquetas autoreductoras, se realiza por medio de una mezcla de reducción directa e indirecta, puesto que al principio hay poca porosidad en el aglomerado; pero a medida que la reducción directa avanza y los poros se expanden por la producción de CO_2 y el consumo de carbón, hay más espacio disponible para realizar la reacción sólido-gas. El mecanismo de reducción indirecta también se realiza al encontrarse CO_2 con carbón que no ha reaccionado, formando $\text{CO}_{(g)}$. El modo de reducción más importante es el de reducción directa.

2.5 Ciclo de enfriamiento: Una vez terminada la reducción, la briqueta de DRI caliente se debe enfriar a temperatura ambiente sin permitir que ésta se oxide, se agriete, o se pegue, ya sea a otras briquetas de DRI o al refractario del horno.

2.5.1. Atmósfera¹⁰: El DRI a temperatura ambiente es susceptible a oxidarse durante su transporte. Al acumular material en pilas se corre el riesgo de que ignite, y

dependiendo de la cantidad de material presente puede llegar a temperaturas muy altas, pues la oxidación es una reacción exotérmica. Esta tendencia aumenta con la temperatura (y la presencia de oxígeno). Se debe evitar la oxidación del DRI caliente, enfriándolo en un ambiente libre de oxígeno. Industrialmente esto se logra en un tubo de metal cuyas paredes son enfriadas por agua y que tiene una atmósfera desprovista de oxígeno. Otra solución muy utilizada es la utilización del DRI en caliente: conduciendo el DRI caliente a un horno cuchara donde se aumenta la temperatura para fundirlo y así continuar con su refinación.

2.5.2. Morfología¹⁰: La densidad del hierro es $7,8 \text{ gr/cm}^3$, pero la densidad del hierro esponja es solamente de unos $3,5 \text{ gr/cm}^3$. Claramente, gran parte no es hierro; más de la mitad del volumen es aire que llena los poros entre los granos de hierro. El DRI es en extremo poroso.

Debido al pequeño tamaño de los granos y de los poros, el área superficial del DRI es alta. Típicamente, el área superficial es de 3000 a 5000 veces mayor que el área superficial de una pieza de hierro sólido que tenga la misma masa. Bajo condiciones similares -misma temperatura, humedad atmosférica, presión parcial de oxígeno, etc.- la tendencia a la oxidación es proporcional al área superficial. Con un área superficial relativamente alta, el DRI tiende a oxidarse rápidamente.

La reactividad es mayor a temperaturas más altas; en un intervalo de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ la diferencia en la reactividad es de 10 a 1.

2.5.3. Briqueteado en caliente¹⁰: El hacer HBI (Hierro Briqueteado en Caliente) es una forma efectiva de disminuir la oxidación, pues se modifica la morfología del DRI, reduciendo su área superficial e incrementando su conductividad térmica. Esto se logra briqueteando el DRI a medida que es retirado del reactor a una temperatura superior a los $650 \text{ }^\circ\text{C}$, a esta temperatura el DRI es muy maleable. Esto cierra la mayoría de los poros reduciendo así el área superficial e incrementando la conductividad térmica. Se obtiene un material con una densidad superior a los $5,00 \text{ gr/cm}^3$.

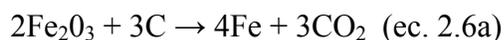
2.6. Proceso² DRyIron™ y FASTMET™

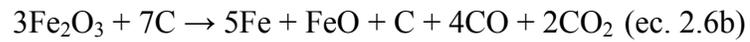
La tecnología del horno rotatorio no es nueva, por décadas ha sido utilizado industrialmente para tratamientos térmicos, calcificación de coque petrolero, tratamiento de desechos y recuperación a alta temperatura de metales no ferrosos. Repetidos intentos de utilizar el concepto de reducción basada en carbón, utilizando el horno rotatorio han resultado en un fracaso comercial, llevando a la conclusión que la tecnología no era apropiada para la fabricación de hierro. El problema resultó no ser el horno sino la aplicación de la tecnología. Después de 10 años de investigación aplicada, MIDREX y *Kobe Steel* han demostrado que aplicado correctamente, se obtiene un proceso alternativo de fabricación de hierro que es energéticamente eficiente, de bajo impacto ambiental y económico (FASTMET).

El proceso de reducción directa en horno rotatorio, consiste en un carrusel plano refractario que rota dentro de un horno túnel redondo. Un sello de agua se emplea para sellar la interfase entre el horno y el carrusel así impidiendo el intercambio de atmósferas. El carrusel es cargado con aglomerados de óxido de hierro y carbón en una camada de hasta dos capas. Quemadores calientan la carga hasta que esta hace combustión, así empezando el proceso de reducción. Los aglomerados permanecen en el horno durante solamente una revolución, típicamente entre 6 y 12 minutos.

Proceso FASTMET es un proceso derivado del proceso Heat-FAST desarrollado en 1965 por *Midland Ross Company* (predecesor de MIDREX), *National Steel Corporation* y *Hanna Mining Company*. FASTMET fue desarrollado en los años 90, por *Kobe Steel Limited* y MIDREX.

Se trata de una Tecnología con Horno Rotatorio, para la producción de DRI de alta calidad. Este proceso basado en una reducción sólido-sólido, de tiempo de residencia corto -de 10 minutos- es mejor que procesos basados en gasificación de carbón y reforma de gas natural, ya que la energía química es utilizada al 100% y no es diluida por pasos adicionales de procesamiento. Las reacciones² de reducción que ocurren en la briqueta cuando aumenta su temperatura y el carbón se consume son:





Una ventaja de este proceso es la excelente reproducibilidad y composición controlada que se obtiene. El proceso consiste en la reducción de tamaño del mineral y del carbón -el proceso utiliza finos- mezclado y briqueteado en frío, y carga directa al horno rotatorio, donde ocurre la reducción en atmósfera reductora controlada. La composición de la briqueta es: mineral de hierro mezclado aproximadamente con la cuarta parte del peso del mineral en carbón mineral.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido en este trabajo consta en términos generales de los siguientes pasos: Trituración de rocas de laterita ferruginosa empleando trituradoras de mandíbula y rodillos; conminución mediante molino de bolas; concentración mediante flotación en celda; mezclado con carbón y otros aditivos; briqueteado; y reducción a alta temperatura.

El material de partida es un óxido de hierro mezclado con sílice, y el producto final es hierro esponja (DRI).

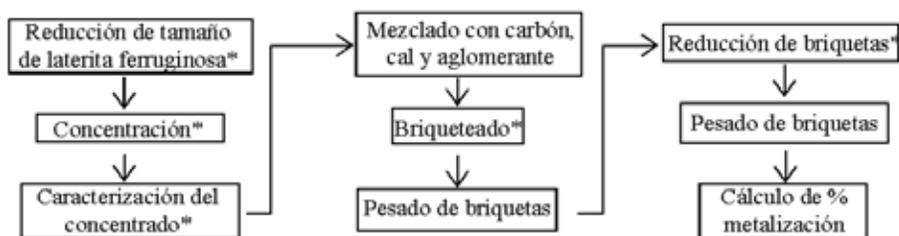


Fig 3.1 Flujograma general del proceso

3.1 Preparación de Materia Prima

3.1.1 Melaza: La melaza, debido a su alta viscosidad debe ser manejada mediante el uso de jeringas.

3.1.2 Carbón: La reducción de tamaño del carbón se inicia partiendo de granulometría retenida en malla 5. Se hacen dos pases empleando trituradora de rodillo con aperturas de 4 mm y 1 mm respectivamente. Seguidamente se elaboran curvas de moliendabilidad utilizando molino de barras cargado con 700 gramos de carbón. Las curvas de moliendabilidad arrojan un tiempo de 20 minutos para obtener carbón en las siguientes granulometrías: malla -70 +100, malla -100 +200, malla -200 +325. Este material se tamiza utilizando mallas 30, 70, 100, 200, 325 y colector. Los tamices se colocan en un agitador de tamices durante un período de 15 minutos. Adicionalmente se realizan moliendas para obtener mayor cantidad de material malla -30 +70 y malla pasante

de 325, ya que no se genera material suficiente en estas granulometrías mediante el procedimiento anterior. Se realizan ensayos de ceniza⁵ usando 10 gramos de carbón y calcinándolo durante varias horas a 750 °C. Se mezcla todo el material obtenido de cada malla por separado, a fin de poder obtener muestras representativas cada vez que se utilice. Se tiene especial cuidado en el almacenamiento y manipulación ya que un exceso de movimiento tiende a arruinar la representatividad de las muestras al generar desplazamiento de partículas de las diferentes granulometrías. A fin de determinar el contenido de humedad del carbón, se toma una muestra de 10 gramos, se pesa y se deja en una estufa a 120°C durante un día. Al retirarla, se deja enfriar en un desecador, y posteriormente se pesa para determinar la pérdida de humedad.

3.1.3 Cal: Para determinar el contenido de humedad de la cal, se toma una muestra de 10 gramos, se pesa y se deja en una estufa a 120°C durante un día. Al retirarla, se deja enfriar en un desecador, y posteriormente se pesa para determinar la pérdida de humedad – ver Figura 3.4. Se homogeniza la cal mezclándola a fin de poder obtener muestras representativas cada vez que se utilice. Al igual que con el carbón, se tiene especial cuidado en el almacenamiento y manipulación ya que un exceso de movimiento tiende a arruinar la representatividad de las muestras al generar desplazamiento de partículas de las diferentes granulometrías.

3.1.4 Preparación del concentrado de óxido de hierro

3.1.4.1 Reducción de tamaño de la laterita ferruginosa: La reducción de tamaño del concentrado de mineral de laterita ferruginosa se inicia partiendo de rocas que se trituran en una trituradora de mandíbula. Se hace un segundo pase por trituradora de mandíbula empleando una apertura de 10 centímetros y 1 centímetro de luz. Se hacen dos pases empleando trituradora de rodillo con aperturas de 4 mm y 1 mm respectivamente. Seguidamente se elaboran curvas de moliendabilidad utilizando molino de bolas cargado con 4 kilos de mineral. Las curvas de moliendabilidad arrojan un tiempo de media hora para obtener mineral 90% pasante de malla 100.

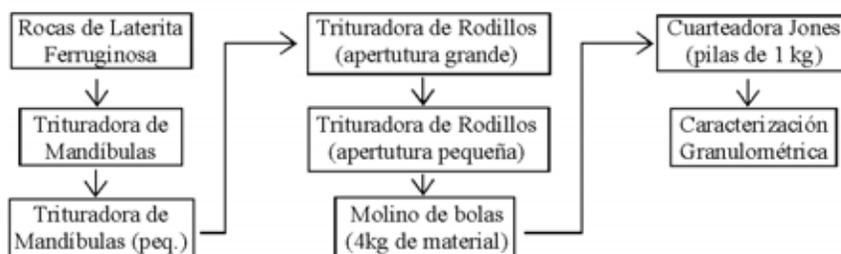


Fig 3.2 Flujograma del proceso de reducción de tamaños

3.1.4.2 Caracterización de la laterita ferruginosa: Al mineral molido de laterita ferruginosa se le hace un análisis termogravimétrico¹¹ para determinar el porcentaje de humedad y el porcentaje de agua químicamente combinada a fin de confirmar la presencia de goetita y limonita. Adicionalmente se hace un análisis por difracción de rayos X (ver Anexos) para determinar la composición.

3.1.4.3 Concentración de la laterita ferruginosa mediante flotación inversa de la sílice (SiO₂): Se concentra el mineral utilizando flotación en Celda Denver con recipiente de 3 litros. La velocidad del aspa es fijada en 900 RPM y el pH es fijado 10 mediante el empleo de NaOH (aproximadamente 25 ml 2 Molar por kilo de mineral). Esto se lleva a cabo empleando lotes de 1 kg de material en 3 litros de agua, usando 0,5 gramos de almidón y permitiendo un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos -el almidón se prepara agregando 5 gramos a 100 ml de agua agitando y calentando lentamente durante media hora. Luego se agregan 3 gotas de amina EDA-3 y 1 gota de amina Clariant 2835, y se permite un acondicionamiento de 2 minutos antes de introducir aire.

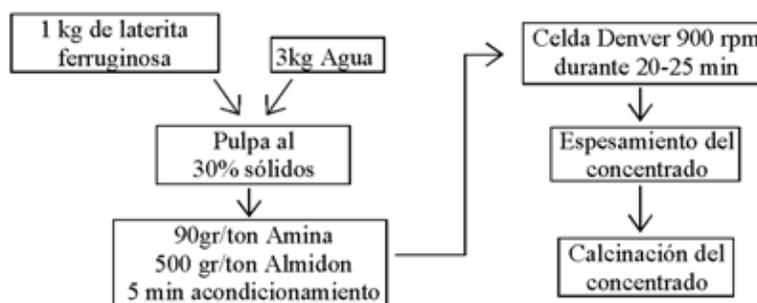


Fig. 3.3 Flujograma del proceso de concentración de óxido de hierro por flotación inversa de sílice

3.1.4.4 Calcinación del concentrado de laterita ferruginosa: El concentrado de mineral es calcinado en una bandeja a 600 °C sobre una plancha de laboratorio durante 2 horas, eliminando así la presencia de goetita y limonita mediante su conversión a hematita. El agua físicamente adsorbida se elimina una vez superados los 100°C, y el agua químicamente adsorbida desaparece a los 550°C logrando la eliminación de la goetita y la limonita. Este fenómeno se observa cuando ya no queda líquido en el material, estando este conformado por un sistema de partículas –polvo. El vapor de agua del agua químicamente adsorbida comienza a salir produciendo un borboteo en el sistema; si se coloca un vidrio de reloj sobre el sistema, se observa condensación. Se obtiene así un sistema de partículas libres de líquido, que se comporta como un líquido que burbujea. Eventualmente se observa un cambio de color –oscurecimiento- en el material, que indica que un cambio químico está en proceso. Cuando cese el borboteo, se habrá logrado la eliminación de la goetita y la limonita.

3.1.4.4 Determinación de la humedad en el concentrado de laterita ferruginosa: Se permite el reposo del calcinado durante una semana al ambiente, permitiendo la absorción de humedad.

A fin de determinar el contenido de humedad del concentrado, se toma una muestra de 10 gramos, se pesa –con 0,01gr de precisión- y se deja en una estufa a 120°C durante un día. Al retirarla, se deja enfriar en un desecador, y posteriormente se pesa para determinar la pérdida de humedad.

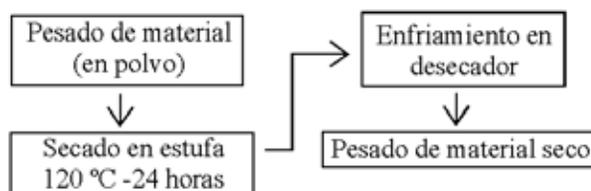


Fig. 3.4 Flujograma de determinación de la humedad en el concentrado de laterita ferruginosa

3.1.4.5 Homogeneización del concentrado de laterita ferruginosa: Finalmente se homogeniza el concentrado de mineral de laterita ferruginosa mezclándolo a fin de poder obtener muestras representativas cada vez que se utilice. Debe tenerse especial cuidado en

el almacenamiento y manipulación ya que un exceso de movimiento tiende arruinar la representatividad de las muestras al generar desplazamiento de partículas de las diferentes granulometrías.

3.1.4.6 Análisis químico del concentrado: Al concentrado calcinado de laterita ferruginosa es necesario determinarle la cantidad total de hierro presente. A continuación se describe el procedimiento para la Determinación de Hierro Total:

Se disuelve el material en una solución de 50% HCl y 50% de agua, en un vaso de precipitado bajo calentamiento. El hierro presente en el material adquiere forma iónica, quedando sólo la sílice en el fondo del recipiente. La disolución tendrá un color amarillo. La disolución es filtrada para remover la sílice. El papel de filtro es limpiado por completo con agua destilada. Se agrega por goteo, cloruro estannoso a la disolución hasta remover el color amarillo. Se agrega por goteo cloruro mercurioso a fin de que éste reaccione con el cloruro estannoso en exceso. Una vez todo el cloruro estannoso haya reaccionado, el exceso de cloruro mercurioso conferirá un matiz blanco opaco a la zona de goteo. Al ocurrir esto hay que terminar de agregar cloruro mercurioso, ya que una solución muy opaca puede dificultar el análisis. Se lleva a cabo una titulación con permanganato de potasio empleando una bureta. Para este fin, se agrega permanganato de potasio por goteo. Cuando el permanganato de potasio reacciona con el hierro reducido (oxidándolo), se pierde el color morado característico del permanganato de potasio; esto significa que al agregar una gota en exceso de permanganato de potasio, la coloración no desaparecerá al no haber hierro que oxidar.

Se debe repetir todo el procedimiento para una muestra patrón –de laboratorio- de óxido de hierro (Fe_2O_3), y se hace la comparación suponiendo que el concentrado a analizar está conformado exclusivamente por Fe_2O_3 .

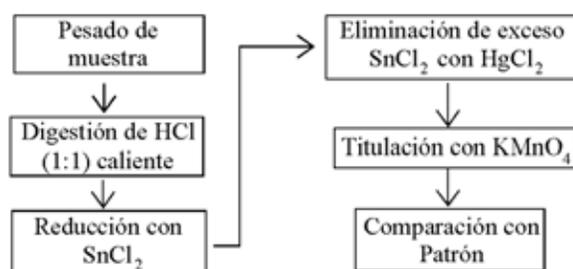


Fig 3.5 Flujograma de análisis químico - determinación del porcentaje de óxido de hierro

3.1.5 Grafito: El empleo de grafito tiene un doble propósito en situaciones diferentes. Se emplea en forma de bandeja para apoyar las briquetas y colocarlas en el horno a alta temperatura; y por otro lado, se emplea en forma de polvo fino para la lubricación del dado de briqueteado. En el primer caso se evita así el pegamiento de las briquetas al sustrato, ya que el grafito es uno de los pocos materiales disponibles que pueden ser sometidos a 1200 °C y sobre el que las briquetas no se pegan, según se ha determinado en ensayos exploratorios previos hechos con otros materiales. Las bandejas de grafito para este trabajo se obtuvieron cortándolas a partir de electrodos para hornos eléctricos de acería; las virutas resultantes son molidas para ser empleadas como lubricante.

Las bandejas de grafito reducen su masa al emplearse en el horno a alta temperatura pues aportan una determinada cantidad de carbono a la reacción.

3.2 Equipos: Para la realización de este trabajo, se requirió de una serie de ensayos exploratorios a fin de determinar el camino correcto a tomar en la investigación, así como comprobar la operatividad y disponibilidad de los equipos y la disponibilidad de reactivos y otro material de laboratorio.

La molienda del mineral de laterita ferruginosa requirió de la recuperación de un molino de bolas que se encontraba inoperable por falta de una pieza simple, misma que fue adquirida e instalada –descrito en la Sección 3.2.1.

A fin de iniciar los ensayos exploratorios se hizo necesario hallar una forma de briquetear el material. Para tal fin fue resuelto diseñar un ingenio preliminar -descrito en la Sección 3.2.4- consistente de una camisa de acero y un pistón de madera. Se trata de una

solución rápida y temporal a un problema, escogida por su sencillez de fabricación y la disponibilidad de los materiales.

La imperiosidad de disposición de un horno que permitiera alcanzar las temperaturas necesarias para la realización de pruebas, condujo a la recuperación de un horno de mufla que no estaba operativo –cuyas características se detallan en la Sección 3.2.5- por la ausencia de su termocupla y la degradación de su material refractario. Se halló una termocupla adecuada con pequeños desperfectos que fueron subsanados, así como un termoregistrador y cable adecuados. El refractario de la puerta se repuso; se determinó que el resto del refractario aún tenía un tiempo de vida remanente y no se sustituyó.

Durante los ensayos exploratorios se hicieron pruebas de pegamiento para determinar las características de la superficie adecuada para mantener las briquetas en el horno. Se hicieron pruebas con diversos materiales cerámicos y aceros que se mostraron inadecuados; se resolvió que el grafito podría ser un material adecuado por su empleo en acería eléctrica. Las pruebas preliminares con grafito se hicieron con virutas de grafito de lápices, que se mostraron inadecuadas. Posteriormente, por su disponibilidad se hicieron pruebas empleando núcleos de grafito de baterías –no alcalinas- descartadas. Las pruebas con grafito mostrábase prometedoras; por lo tanto se resolvió disponer de bandejas de grafito. Debido a que las mismas no son fáciles de hallar en el mercado, se solicitó la donación de un electrodo de grafito para acería eléctrica –de descarte- a la Empresa Minera Loma de Níquel. La receptividad de la empresa no se dejó esperar con el ofrecimiento de un electrodo nuevo, pero descartado por estar fuera de composición –2,10 m de longitud y 50 cm de diámetro. Luego de transportar el electrodo, este fue cortado con serrucho para obtener bandejas de grafito de tamaño adecuado –Sección 3.2.5.

Se observó que dentro del horno había mucha turbulencia y que afectaba la integridad de las briquetas, por lo que diseñó un sencillo reactor para colocar dentro del horno. Se trata de un tubo estructural cuadrado de 4 pulgadas, cortado a la medida; solución simple, pero que a la larga se mostró muy efectiva –Sección 3.2.5.

A medida que avanzaban los ensayos exploratorios, se determinó que sería adecuado disponer de un equipo para enfriar las briquetas en atmósfera libre de oxígeno. Para tal fin se diseñó una pieza de equipo hecha de vidrio, con cierre hermético, en cuyo interior se ha dispuesto una bandeja de grafito sobre una cama de sílica gel, para apoyar

una briqueta. La sílica gel garantiza un ambiente libre de humedad; adicionalmente se enciende una vela de parafina en su interior para consumir el oxígeno previo a la colocación de la briqueta caliente. Posteriormente se coloca bajo abundante agua para su enfriamiento. A este equipo se le denomina Desecador/Enfriador de Atmósfera Libre de Oxígeno o D.E.D.A.L.O. –la descripción se halla en la Sección 3.2.3.

El D.E.D.A.L.O. se mostró adecuado para briquetas individuales, mas para enfriar una corrida completa de briquetas se requería algo más robusto. Con tubo estructural igual al empleado para el reactor, se fabricó un aparato que funciona con un principio similar a aquél pero en el que se coloca toda la bandeja extraída del reactor a 1200 °C –sus características están en la Sección 3.2.5. A este equipo le fue dado el nombre de Enfriador de Atmósfera Libre de Oxígeno o E.D.A.L.O.

Una vez dominada la parte de reducción, se resuelve mejorar el proceso de fabricación de briquetas en verde. Se observa que el pistón de madera de la briqueteadora se deforma bajo la presión aplicada y se decide sustituirlo por un pistón de aluminio. Este se comporta adecuadamente.

Para ejercer presión se emplea una prensa hidráulica, misma que no se encontraba en perfecta operatividad por lo que requería mantenimiento. A continuación fue limpiada y su aceite substituido por uno adecuado –Sección 3.2.4.

A medida que transcurre el tiempo, el desgaste de la briqueteadora con pistón de aluminio se hace manifiesto. Debido a la deformación del cilindro, las briquetas presentan estrías de expulsión, grietas de expulsión y coronas de expulsión; estas se traducen en una baja resistencia de las briquetas, siendo propensas a deshacerse. Se resuelve fabricar dos briqueteadoras de mayor desempeño y calidad, totalmente manufacturadas en acero – Sección 3.2.4.

Llegado este punto, las briquetas mostraban una resistencia en verde muy superior, y se han superado los inconvenientes de la reducción.

A fin de observar lo que ocurre en el interior de las briquetas, es necesario cortarlas. Para tal fin fueron repuestas algunas piezas necesarias para la puesta en marcha de una cortadora de disco, cuyas características se describen en la Sección 3.2.3.

3.2.1 Reducción de tamaño de la laterita ferruginosa y del carbón:

- Trituradora de mandíbula grande de apertura máxima de boca 40cm, y 10cm de salida (luz).
- Trituradora de mandíbula pequeña con apertura máxima de boca de 10cm, y 1cm de salida (luz).
- Trituradora de rodillos: apertura entre 1cm y 0.1cm.
- Molino de barras: emplea 14 barras de hierro fundido de 2.5 cm de diámetro.
- Molino de bolas: con dimensiones de 40,2cm de diámetro y 30 cm de altura. Se carga con 17.1 kg de bolas de hierro colado (27 bolas) de diámetro 4,8cm y con 12.6 kg de bolas pequeñas de diámetro 2.5 cm.
- Banco de molino
- Cuarteadora Jones
- Tamices: malla 30, 70,100,200, 270,325 y colector.
- Agitador de Tamices: marca *Ro-Tap*.

3.2.2 Concentración de la laterita ferruginosa por flotación inversa de sílice

- Celda Denver
- Agitador para Celda Denver
- pH-ímetro: Posee una precisión de 0.01 pH.
- Balanza: precisión de 0.001gr.
- Plancha con agitador magnético
- Cuarteadora Jones

3.2.3 Análisis químico para la determinación del Fe_2O_3 equivalente

- Vidriería: Vasos de precipitado, vidrios de reloj, Erlenmeyer, bureta, agitadores y embudos de borosilicato.
- Campana de gases
- Papel de filtro: Whatman n°4.
- Plancha con agitador magnético
- Mortero de porcelana de 15cm de diámetro.

- Estufa eléctrica: su máxima temperatura es de 200°C.
- D.E.D.A.D.L.O: “Desecador/Enfriador de Atmósfera Libre de Oxígeno”: Aparato concebido a los fines de este trabajo para el enfriamiento desde 1200 °C hasta temperatura ambiente en presencia de sílica gel seca, para garantizar un ambiente libre de humedad (Desecador). Fabricado con un recipiente de vidrio para alimentos, posee tapa de acero con sello de goma. Este aparato tiene una boca de 9 cm. Además de desecador, sirve para enfriar briquetas desde 1200 °C de forma individual. Cuando se utiliza para enfriar briquetas se debe introducir una bandeja de grafito a temperatura ambiente y encender una vela de parafina dentro del recipiente para eliminar oxígeno. Luego de introducir la briqueta caliente sobre el grafito, se debe sellar y enfriar las superficies del recipiente de vidrio con abundante agua.
- Cortadora de Disco: con disco de corte de carburo de silicio enfriado con agua.

3.2.4 Aglomeración de briquetas de óxido de hierro y carbón

- Balanza: precisión de 0.001gr.
- Briqueteadora con pistón de madera: Aparato concebido para este trabajo, que consta de un cilindro de acero de diámetro interno 3.2 cm y 1.5 mm de espesor de pared proveniente de repuestos descartados de vehículos. Pistón hecho de madera de pino proveniente de una pieza de mobiliario descartada. Capacidad máxima 45 Mpa.
- Briqueteadora con pistón de aluminio: Aparato concebido para este trabajo, que consta de un cilindro de acero de diámetro interno 3.2 cm y 1.5 mm espesor de pared proveniente de repuestos descartados de vehículos. El pistón está hecho de aluminio, pieza maquinada en la Escuela de Ingeniería Mecánica de la U.C.V. Capacidad máxima 131 Mpa.
- Briqueteadora con pistón de acero: Aparato concebido para este trabajo, que consta de un cilindro de acero de diámetro interno 3.4 cm y 9 mm de espesor de pared proveniente de tubería de acero para calderas. El pistón está hecho de acero 1010 pieza, maquinada la Escuela de Ingeniería Mecánica de la U.C.V. Capacidad máxima: más de 180 Mpa.

- Prensa hidráulica: Estructura tipo “H”, indicador de fuerza aplicada que registra hasta 40 toneladas, con una apreciación de 1 ton. Requiere de 10 litros de aceite “Hidralub 68” - no es recomendable utilizar aceite de dirección (rojo) pues puede malograr las empaaduras.
- Mortero de porcelana de 15cm de diámetro.

3.2.5 Reducción de briquetas de óxido de hierro y carbón:

- Horno Mufla: posee dos quemadores de gas. Los quemadores son alimentados con una mezcla de gas y aire. El aire es inyectado a los quemadores mediante un soplador. La máxima temperatura operativa del horno es 1300 °C. Está dotado de una termocupla tipo “S”, recubierta de porcelana y un termoregistrador con pantalla digital.
- Reactor: Perfil cuadrado de acero estructural de 4x4 pulgadas. Abierto por ambos lados, este perfil se coloca dentro del horno para disminuir la turbulencia de gases alrededor de las briquetas. Dicho reactor tiene una vida útil de aproximadamente 5 a 8 ensayos antes de desintegrarse por oxidación.

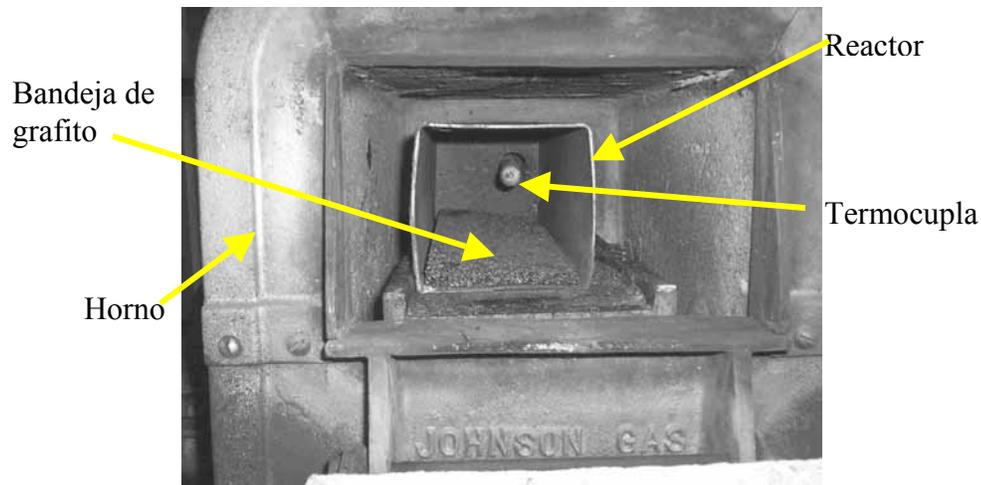


Fig. 3.6 Reactor dentro del horno mufla

- Bandeja de Grafito: Sólido rectangular de dimensiones 9 x 25 x 1 cm. Se obtiene a partir de un electrodo de acería eléctrica de diámetro 50 cm y 210 cm de largo, utilizando una sierra manual.
- Balanza: precisión de 0.001gr.

- Pinzas de hierro: Pinzas tipo acordeón con una longitud de 70 cm y una apertura máxima de 15cm.
- E.D.A.L.O: “Enfriador De Atmósfera Libre de Oxígeno”. Aparato concebido a los fines de este trabajo, para el enfriamiento desde 1300 °C hasta temperatura ambiente. Consta de un perfil de acero cuadrado de 4x4 pulgadas, con un extremo que cierra herméticamente mediante una tapa que se atornilla, provista de una brida plana y sello de empacaduras de aluminio para su cierre hermético. El otro extremo fue condensado soldando una lámina de acero. Posee tuberías para entrada y salida de gases. Está diseñado para ser enfriado por agua vertida una vez asegurada la brida plana. Este aparato es capaz de enfriar la bandeja de grafito caliente con todas las briquetas provenientes del horno.
- Termo Aislante (R2D2): Recipiente de acero inoxidable para almacenar nitrógeno líquido. Capacidad: 60 litros.
- Vestimenta de Seguridad: guantes de asbesto, delantal de carnaza, botas de seguridad, bata de tela, caretas plásticas y gafas oscuras.

3.3 Procesos: A continuación se describen los procesos utilizados para el presente trabajo. Se excluyen los procesos necesarios para la preparación de la materia prima ya que la optimización de estos no está dentro de los alcances.

3.3.1 Aglomeración de briquetas de óxido de hierro y carbón: El proceso de aglomeración es el resultado de numerosos ensayos exploratorios realizados para adaptar recomendaciones y datos encontrados en la bibliografía. También fueron incorporadas varias consideraciones encontradas por ensayo y error.

- Homogeneización y toma de muestras: Se diseñó un proceso que fuera equivalente al proceso de cuarteado, pero adaptado a las necesidades del presente trabajo. Se tomó todo el material a utilizar en el trabajo y cada una de las materias primas fue homogeneizada dentro de un recipiente mediante agitación rigurosa, para garantizar la homogénea distribución de granulometría y fases. Este recipiente fue colocado cercano a la balanza donde se harían las mediciones para no moverlo durante el período de

trabajo a fin de garantizar la representatividad de las muestras tomadas. Para la fabricación de cada briqueta se tomó cuidadosamente la cantidad exacta de material necesario de cada recipiente.

- Se calcularon utilizando la densidad a granel de cada material las masas exactas de cada materia prima para producir briquetas de igual volumen, a pesar de que algunas de estas tenían variación de proporciones de materia prima. Existen briquetas de proporciones: 4:1, 2:1, 3:1, 5:1, 6:1, 8:1 (óxido de hierro:carbón). Además hay que considerar que la cantidad de cal varía según la cantidad de carbón utilizado en cada briqueta.
- Se toma la cantidad de materia prima necesaria para fabricar cada briqueta (óxido de hierro, cal, carbón y melaza) y se pesan con una precisión de 0.01 gr. Se mezclan los componentes sólidos en un mortero hasta homogeneizar la mezcla. Se agrega (con 0.01gr de precisión) la melaza y se mezcla vigorosamente hasta que se homogeniza; esto se logra al observar puntos de cal distribuidos homogéneamente por la mezcla. Posteriormente se trasvasa la mezcla a un recipiente hermético para su posterior briqueteado.
- Se empringan las paredes de la briqueteadora utilizando un paño humedecido con aceite, y se rocía grafito en polvo que se adhiere con el aceite. Se elimina el exceso de grafito, y se coloca la briqueteadora sobre el yunque de la prensa para llenarla con la mezcla de óxido de hierro y carbón. Se coloca el pistón y se acciona la prensa. Una vez alcanzada la presión determinada se mantiene durante tres minutos. Transcurridos tres minutos, se permite escapar aceite de la prensa así bajando la presión lentamente. Se voltea la briqueteadora y se coloca la camisa para expulsión y se aplica presión con la prensa a la camisa hasta expulsar la briqueta.
- El ensayo de caída consiste en tomar las briquetas y hacerlas caer desde una altura de 30 cm hasta una superficie dura. Si la briqueta no se rompe, se repite este proceso hasta que la briqueta rompa. Se toma nota de cuantas caídas soportó antes de romper.

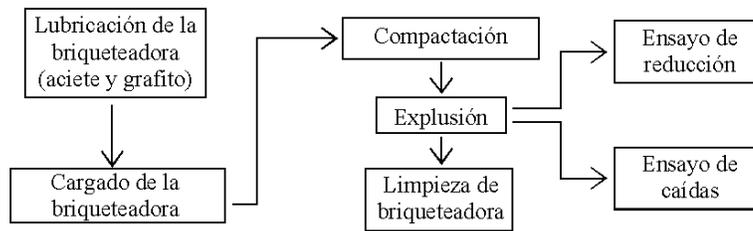


Fig. 3.7 Flujograma del proceso de aglomeración de briquetas de óxido de hierro y carbón

3.3.2 Reducción: Las briquetas se limpian de rebabas de briqueteado y se pesan con una precisión de 0.01gr. Se colocan sobre la bandeja de grafito tomando nota de su posición. Se carga la bandeja con 10 briquetas. Se coloca la bandeja de grafito dentro del reactor que está dentro del horno. Se enciende el horno y se toma nota de la temperatura cada minuto. Cuando la temperatura del horno llega a 1200 °C se disminuye la cantidad de aire y gas para estabilizar la temperatura en 1210 °C aproximadamente. Después de permanecer a esta temperatura por el tiempo establecido, se procede al enfriamiento.

- Enfriamiento en horno: Se apaga el horno se tapa la chimenea y se toma nota de la temperatura cada minuto hasta que baje de 1000 °C.
- Enfriamiento al Aire: Utilizando la pinza y la vestimenta de seguridad se abre el horno, se toma la briqueta y se saca del horno colocándola sobre una bandeja de grafito fría.
- Enfriamiento al Nitrógeno Líquido: Utilizando la pinza y la vestimenta de seguridad se abre el horno y se toma una briqueta. Se saca del horno y se sumerge en nitrógeno líquido hasta que éste deje de producir burbujas. Se saca la briqueta fría con las pinzas y se introduce al D.E.D.A.L.O. para evitar que se forme hielo sobre su superficie así alterando su peso.
- Enfriamiento al E.D.A.L.O.: Se enciende una vela dentro del E.D.A.L.O. Utilizando pletinas de acero se atenaza la bandeja de grafito y se saca en caliente, con todas las briquetas del horno. Se introduce la bandeja al E.D.A.L.O. y se cierra la brida. Se aprietan rápidamente los tornillos y se coloca bajo una corriente de agua. Cuando ya esté frío el E.D.A.L.O., se abre y se sacan las briquetas.
- Una vez frías las briquetas, se toma nota de su posición y su aspecto y se pesan individualmente con una precisión de 0.01gr.
- Se calcula su porcentaje de metalización.

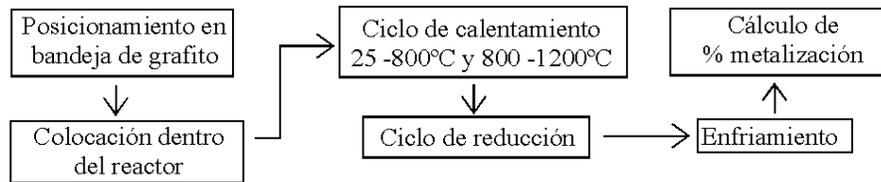


Fig 3.8 Flujograma del proceso de reducción

3.3.3 Cálculo del grado de metalización: Cuando el Fe_2O_3 se reduce a estado metálico, pierde los átomos de oxígeno. El cálculo de la metalización se basa en esta diferencia de masa entre el óxido y el metal. Se estima que todo el óxido de hierro está en forma de Fe_2O_3 . Para eliminar las fases hidratadas de Fe_2O_3 como son la goetita y la limonita que poseen agua químicamente combinada, se calcina todo el concentrado ya que es difícil estimar las proporciones de hematita respecto a goetita y limonita.

Se toma el peso inicial de la briqueta y se calcula la masa de cada uno de sus componentes: óxido de hierro, sílice, carbón, cal, humedad y melaza.

Se calcula el peso teórico de la briqueta después de la reducción sumando el peso de los componentes que no se evaporaron durante la reducción, como son la sílice, la cal, el elemento hierro, y las cenizas de carbón. Se considera que todo el carbón se quema (quedando sólo las cenizas), y que todo el óxido hierro se transforma en hierro metálico.

Se compara este valor teórico con el valor real obtenido al pesar la briqueta, y se asume que la diferencia de peso es debido a oxígeno que todavía está presente en forma de óxido dentro de la briqueta. Se calcula cuanto óxido de hierro está presente y se compara con el restante hierro (metálico) y así se obtiene el porcentaje de metalización.

Los errores que posiblemente se cometen al emplear este cálculo son: si la briqueta pierde masa debido a la turbulencia del horno se afecta el cálculo (aumenta la metalización); si la briqueta absorbe carbono proveniente de la bandeja de grafito se afecta el cálculo (disminuye la metalización); si parte del carbón reacciona con el hierro formando carburos, se afecta el calculo (disminuye la metalización).

Cálculo para determinación del grado de metalización del DRI:

$$M_{\text{DRI}} = M_{\text{Cenizas}} + M_{\text{Cal}} + M_{\text{Sílice}} + M_{\text{Fe(metálico)}} + M_{\text{Fe(óxidos)}}$$

donde la masa de la briqueta reducida (DRI) es la suma de las masas de cenizas de carbón y melaza, masa de cal, sílice, hierro metálico y los óxidos de hierro presentes.

$$M_{\text{DRI}}(\text{FeO}) + M_{\text{DRI}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + M_{\text{DRI}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = M_{\text{Fe(óxidos)}}$$

donde la masa de los óxidos de hierro es la suma de las masas de wüstita, hematita y magnetita.

Los óxidos que posiblemente están presentes en el DRI son: Hematita, Magnetita y FeO. De forma empírica se puede descartar que el 100% de estos óxidos sean Fe₂O₃ ya que el color del material donde se encuentran es de color negro opaco y además es de carácter magnético. En base a esto se hace una estimación aproximada de la composición porcentual de los óxidos. Para efectos de este trabajo, se considera que puede haber un pequeño porcentaje de hematita (5% de masa del oxígeno que forma óxidos), y el resto debe estar compuesto de Magnetita y FeO. Se eligió un 60% (masa del oxígeno que forma óxidos) para el Fe₃O₄ y el restante 35% (masa del oxígeno que forma óxidos) para el FeO. El efecto máximo que puede tener esta elección tiene mayor relevancia a bajos grados de metalización y muy poca relevancia a altos valores. Este efecto es de ±10% por debajo de 30% metalización y ±2% por encima de 80% metalización.

$$\% \text{ Metalización} = \frac{M_{\text{Fe(metálico)}}}{M_{\text{Fe(óxidos)}} + M_{\text{Fe(metálico)}}} \times 100$$

Donde:

$$M_{\text{Cal}} = M_{\text{Cal Húmeda}} \times (100 - \% \text{ Humedad Cal})$$

$$M_{\text{Cenizas}} = M_{\text{Carbón}} \times (100 - \% \text{ Humedad Carbón}) \times \% \text{ Cenizas}$$

$$M_{\text{Sílice}} = M_{\text{Concentrado Húmedo}} \times (100 - \% \text{ Humedad Concentrado}) \% \text{ Sílice}$$

Se determina la cantidad de oxígeno presente en la briqueta por diferencia entre el peso teórico (asumiendo 100% metalización) y el peso real de DRI:

$$M_{\text{DRI(O)}} = M_{\text{DRI}} - M_{\text{Teórica}}$$

$$M_{\text{Teórica}} = M_{\text{Fe100\%}} + M_{\text{Cenizas}} + M_{\text{Sílice}} + M_{\text{Cal}}$$

$$M_{\text{Fe100\%}} = M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \times \text{PM Fe}}{\text{PM Fe}_2\text{O}_3}$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = M_{\text{Concentrado Húmedo}} \times (100 - \% \text{Humedad Concentrado}) \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Y suponiendo que todo este oxígeno está presente en forma de óxidos, se calcula la masa de cada tipo de óxido:

$$M_{\text{DRI(Fe}_2\text{O}_3)} = 5\% \times M_{\text{DRI-O}} \times \frac{\text{PM Fe}_2\text{O}_3}{3 \times \text{PM O}}$$

$$M_{\text{DRI(Fe}_3\text{O}_4)} = 60\% \times M_{\text{DRI-O}} \times \frac{\text{PM Fe}_3\text{O}_4}{4 \times \text{PM O}}$$

$$M_{\text{DRI(FeO)}} = 35\% \times M_{\text{DRI-O}} \times \frac{\text{PM FeO}}{\text{PM O}}$$

Y finalmente se calcula la cantidad de Fe metálico:

$$M_{\text{Fe(metalico)}} = M_{\text{DRI}} - M_{\text{Cenizas}} - M_{\text{Cal}} - M_{\text{Sílice}} - M_{\text{Fe(óxidos)}}$$

4. RESULTADOS

Se presentan los resultados de este trabajo ordenados de la siguiente forma:

- Briqueteado
- Ciclo de calentamiento
- Ciclo de reducción
- Ciclo de enfriamiento

4.1. Briqueteado: Durante la realización de ensayos exploratorios de briqueteado se ha determinado que durante la expulsión de la briqueta, se generan grietas de no lubricar las paredes del dado de briqueteado. También es de notar que se hace necesario un mezclado meticuloso a fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Los resultados de los ensayos de propiedades en verde de las briquetas se presentan a continuación. En los diferentes ensayos se varía presión de briqueteado, granulometría del carbón y porcentaje de melaza. La composición de la briqueta en lo que se refiere a cal, carbón y óxido de hierro no varía. Es importante notar que estos ensayos se realizaron lubricando las piezas de la briquetadora y utilizando un tiempo de permanencia de 3 minutos para cada presión dada. Las briquetas empleadas en los ensayos de reducción tienen un tiempo de briqueteado de 1 minuto.

-200 +325, 3% melza, 3 min	
Presión Mpa	No. de Caídas
23.9	2
47.8	2
71.7	3
95.6	6
119.5	25
143.4	27
155.4	55
179.3	34

Fig. 4.1 Ensayo de variación de granulometría de carbón, con porcentaje de melaza y presión constantes

59.7 Mpa, 3min	
Melaza (%)	No. de Caídas
0	3
1	4
2	4
3	5
4	7
*Composición 4:1 carbón malla -200 +325, 0.81gr Cal	

Fig. 4.2 Ensayo de variación de aglomerante (melaza), a granulometría de carbón , porcentaje de melaza y presión constantes

-200 +325, 3% melza, 3 min	
Presión Mpa	No. de Caídas
23.9	2
47.8	2
71.7	3
95.6	6
119.5	25
143.4	27
155.4	55
179.3	34

Fig. 4.3 Ensayo de variación de presión de briqueteado con granulometría de carbón y porcentaje de melaza constantes

0% melaza, 4:1, 59.7 Mpa, 3 min	
Tamaño de Carbón	No. de Caídas
325	6
200	4
100	2
70	1
30	1
*Composición 4:1 carbón, 0.81gr Cal	

Fig. 4.4 Ensayo de variación de granulometría de carbón sin aglomerante y a presión constante

MPa	3% -200 +325	-30 +70*	-70 +100*	-100 +200*	-200 +325*	-325*
21	2	-	-	-	-	-
42	2	-	-	-	-	-
63	3	-	-	-	-	-
84	6	1	1	2	4	6
105	25	-	-	-	-	-
126	27	2	2	2	12	-
136	55	-	-	-	-	-
157	62	2	2	3	39	80
* 0% melaza						

Fig. 4.5 Ensayo de variación de granulometría de carbón y presión para dos porcentajes de aglomerante

Mpa	Masa	Diámetro	Altura	Densidad
84	44.70	3.41	2.41	2.03
105	47.77	3.41	2.43	2.15
136	47.86	3.41	2.39	2.19
157	47.66	3.41	2.38	2.19

Fig. 4.6 Efecto de la presión de briqueteado sobre la densidad aparente

4.2. Ciclo de calentamiento: Se realizaron pruebas de calentamiento entre los 25 y 800°C a diferentes velocidades. A velocidades de calentamiento entre 30 y 59,2 °C por minuto, las briquetas conservan su integridad física. A ensayos realizados a 88,7 °C por minuto, las briquetas mostraron un excesivo agrietamiento antes de alcanzar los 800 °C.

4.3 Ciclo de reducción: En los ensayos de reducción se mantuvo constante la velocidad de 20°C por minuto entre 800 y 1200°C. Las variables estudiadas fueron: presión de briqueteado, granulometría del carbón, relación óxido de hierro:carbón, porcentaje de aglomerante y tiempo de permanencia a 1200°C. Cabe destacar que el grado de metalización de las briquetas depende sensiblemente de la atmósfera de enfriamiento. Debido a que las condiciones de enfriamiento son difíciles de reproducir, cada ensayo experimenta un grado de oxidación diferente. Todas las briquetas de un mismo ensayo

están expuestas a las mismas condiciones, por lo tanto, los diferentes ensayos no son comparables entre sí; solamente se comparan briquetas de un mismo ensayo.

En la Figura 4.7 se presentan los resultados de un ensayo de reducción donde se varía la presión de briqueteado. Los resultados de metalización de cada briketa son muy parecidos.

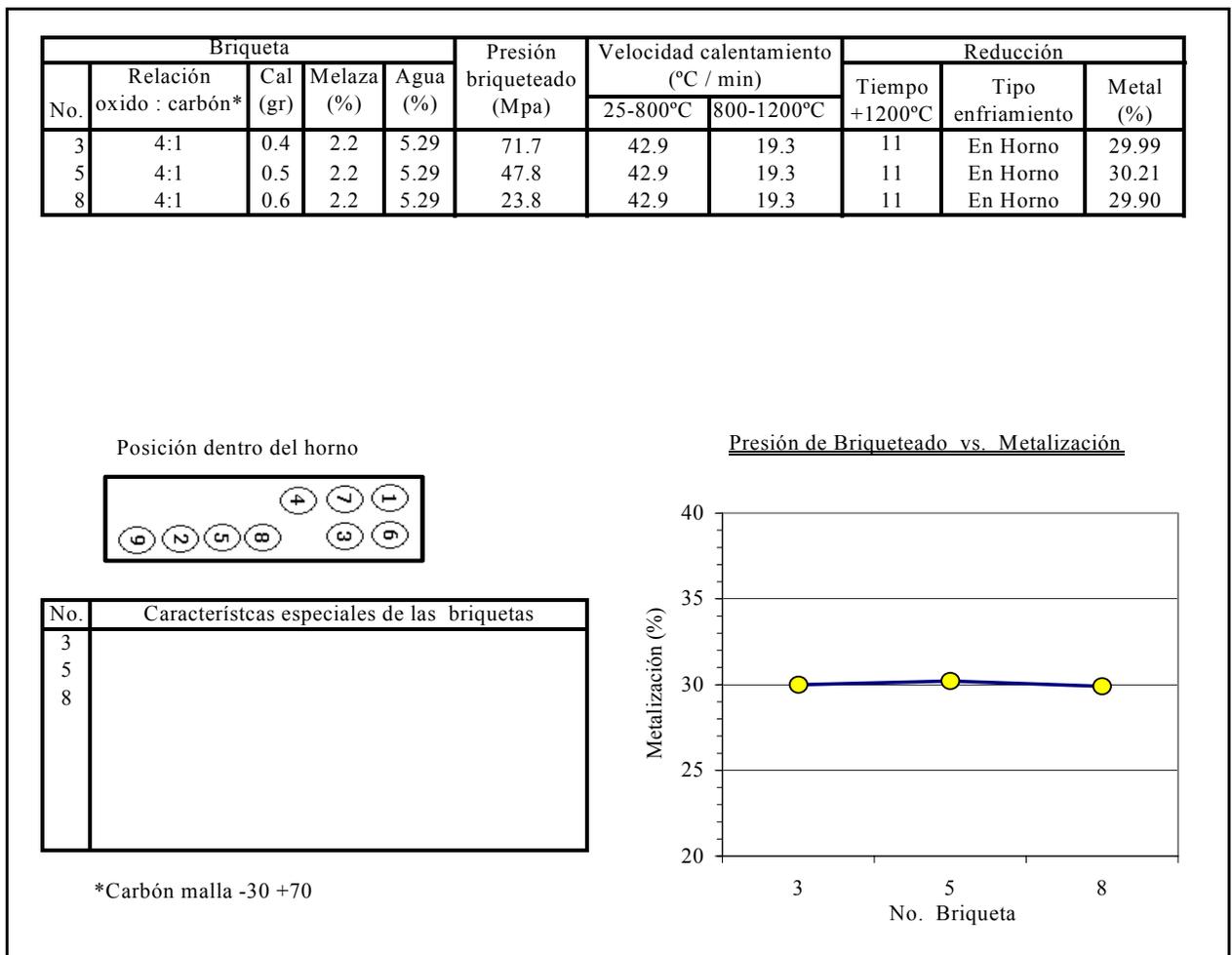


Fig. 4.7 Resultados de ensayo de efecto de presión de briqueteado vs. grado de metalización

Las figuras 4.8 y 4.9 muestran siete y tres briquetas respectivamente con diferente granulometría de carbón que presentan una tendencia de metalización constante. Esto indica que la granulometría del carbón no tiene influencia sobre el grado de metalización. Se observa cierta dispersión, pero no se considera significativa.

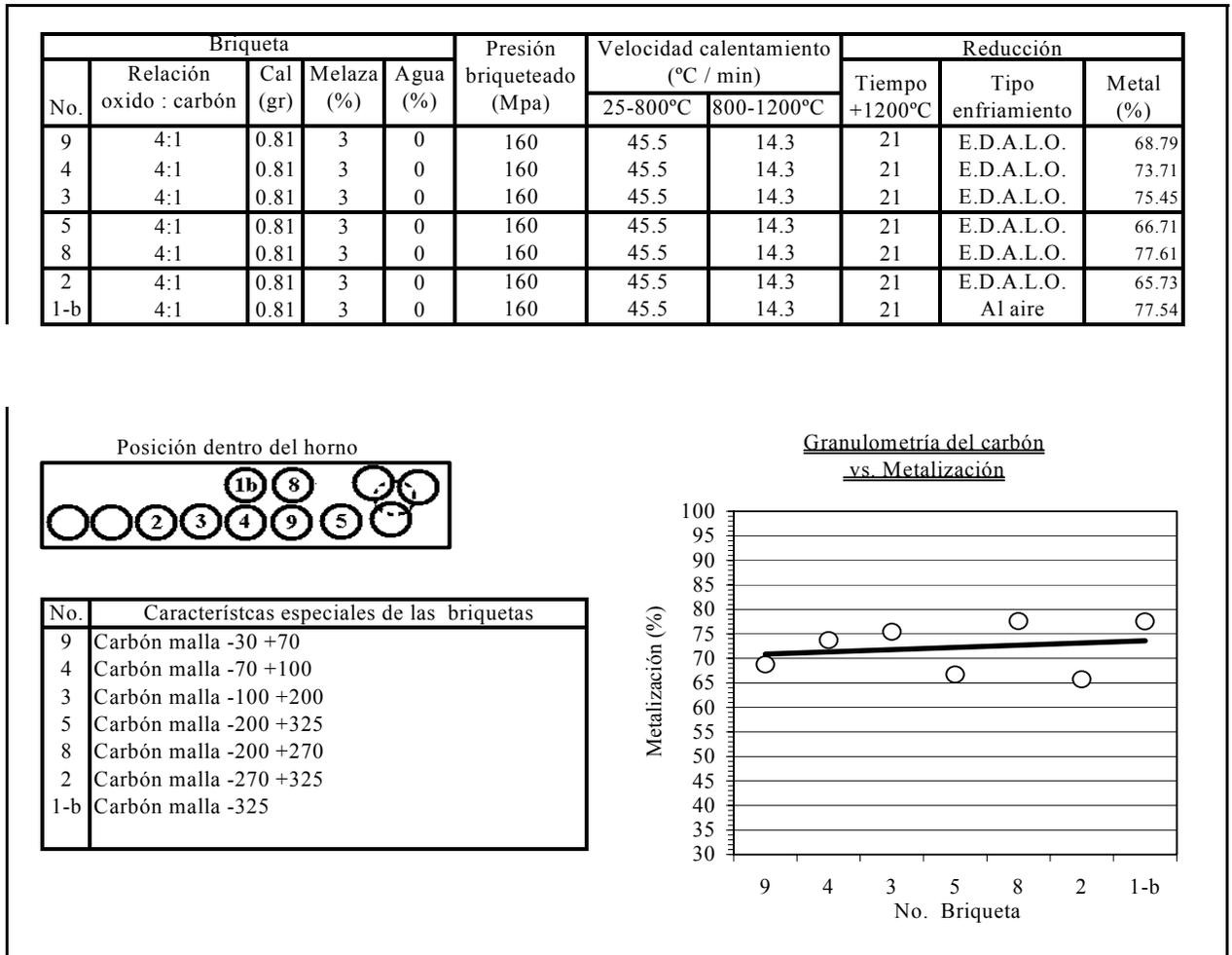
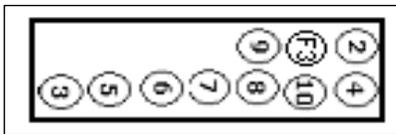


Fig. 4.8 Efecto de la granulometría del carbón sobre la metalización

No.	Briqueta				Presión briqueteado (Mpa)	Velocidad calentamiento (°C / min)		Reducción		
	Relación oxido : carbón	Cal (gr)	Melaza (%)	Agua (%)		25-800°C	800-1200°C	Tiempo +1200°C	Tipo enfriamiento	Metal (%)
8	4:1	0.81	3	0	84	53.6	16.7	30	E.D.A.L.O.	73.13
9	4:1	0.81	3	0	84	53.6	16.7	30	E.D.A.L.O.	71.31
6	4:1	0.81	3	0	84	53.6	16.7	30	E.D.A.L.O.	68.92
7	4:1	0.81	3	0	84	53.6	16.7	30	E.D.A.L.O.	70.58

Posición dentro del horno



No.	Características especiales de las briquetas
8	Carbón malla -30+70
9	Carbón malla -30+70
6	Sidetur #2 (Carbón malla -200)
7	Carbón malla -200+325

Granulometría del Carbón
vs. Metalización

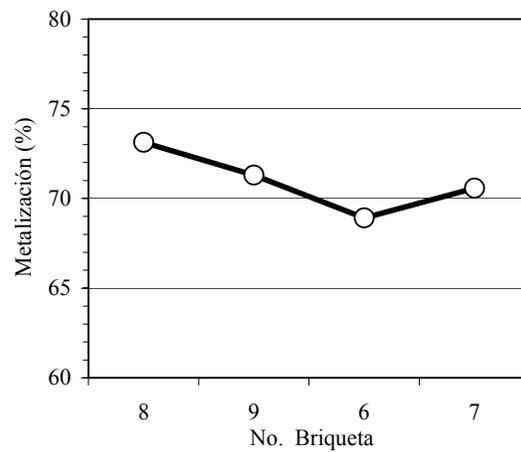


Fig. 4.9 Granulometría del carbón vs. grado de metalización

La tendencia mostrada en la Figura 4.10 corresponde a una metalización constante. La presencia de cal (entre 0 y 0,4gr); de melaza (entre 0 y 4,8gr); y agua (entre 0 y 5,29gr) no tiene ningún efecto sobre el grado de metalización. Las briquetas en general, no presentaron agrietamiento, indiferentemente de sus componentes.

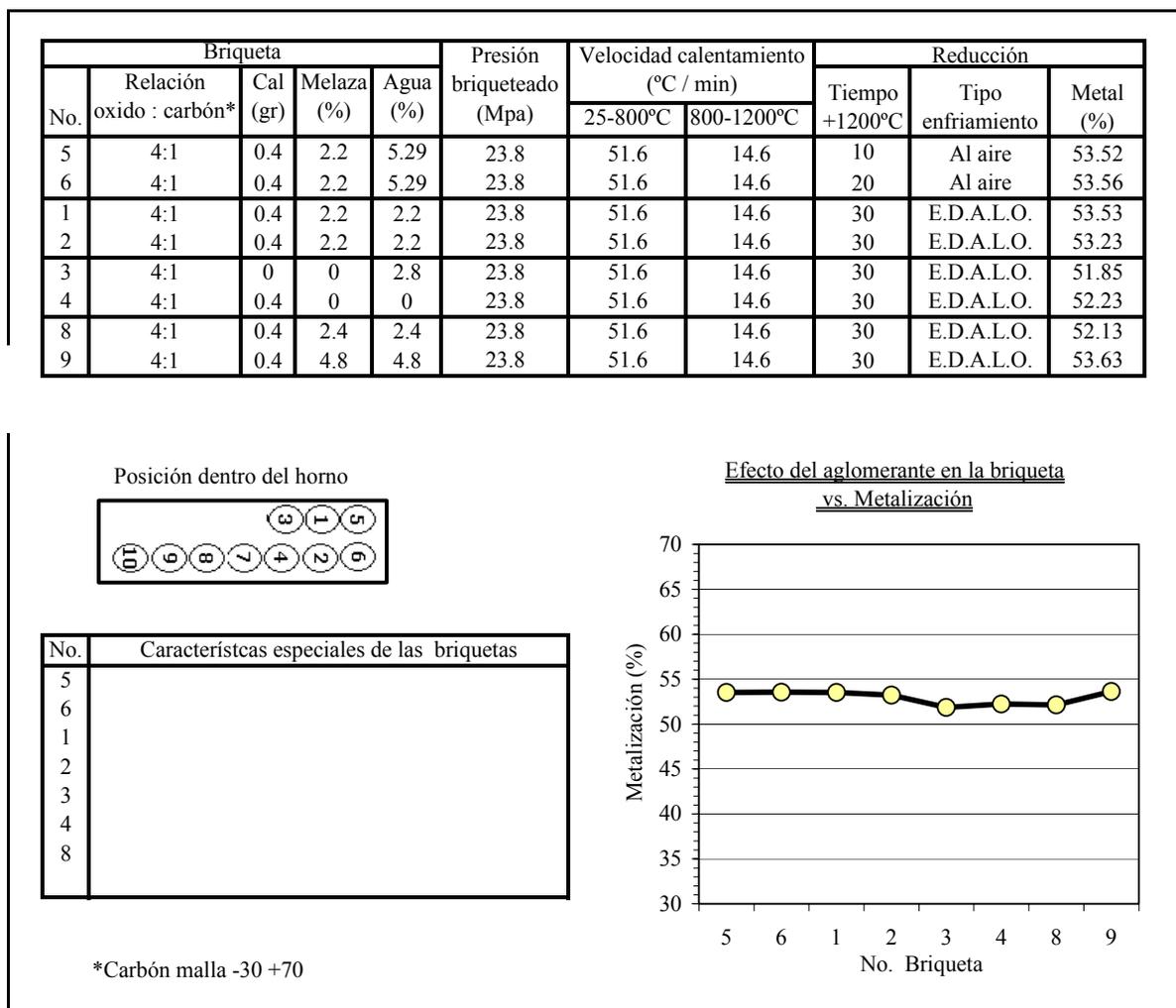


Fig. 4.10 Efecto del aglomerante en la briqueta vs. Metalización

La Figura 4.11 refleja el mínimo tiempo necesario para la reducción de briquetas. Por debajo de 18 minutos a 1200°C las briquetas no alcanzan un máximo grado de metalización. Es de hacer notar que la temperatura promedio estuvo 30°C por encima de lo usual.

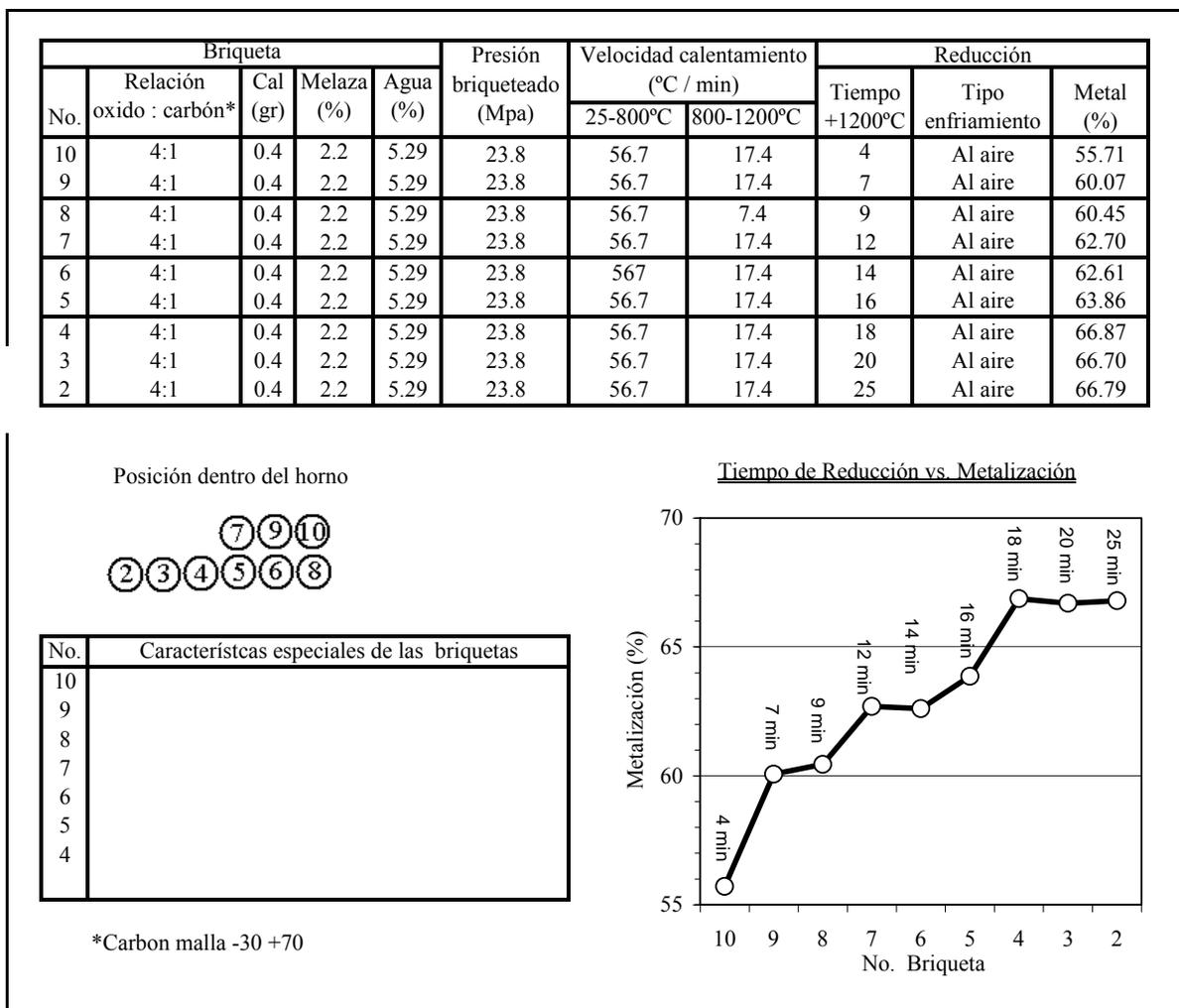


Fig. 4.11 Ciclo térmico - determinación de tiempo óptimo

Se deduce del ensayo mostrado en la Figura 4.12, que a medida que se incrementa la cantidad de carbón, aumenta el grado de metalización. Nótese la poca diferencia entre las briquetas F10 y F12. Con esta prueba, se detecta la proporción más adecuada de óxido de hierro con respecto al carbón.

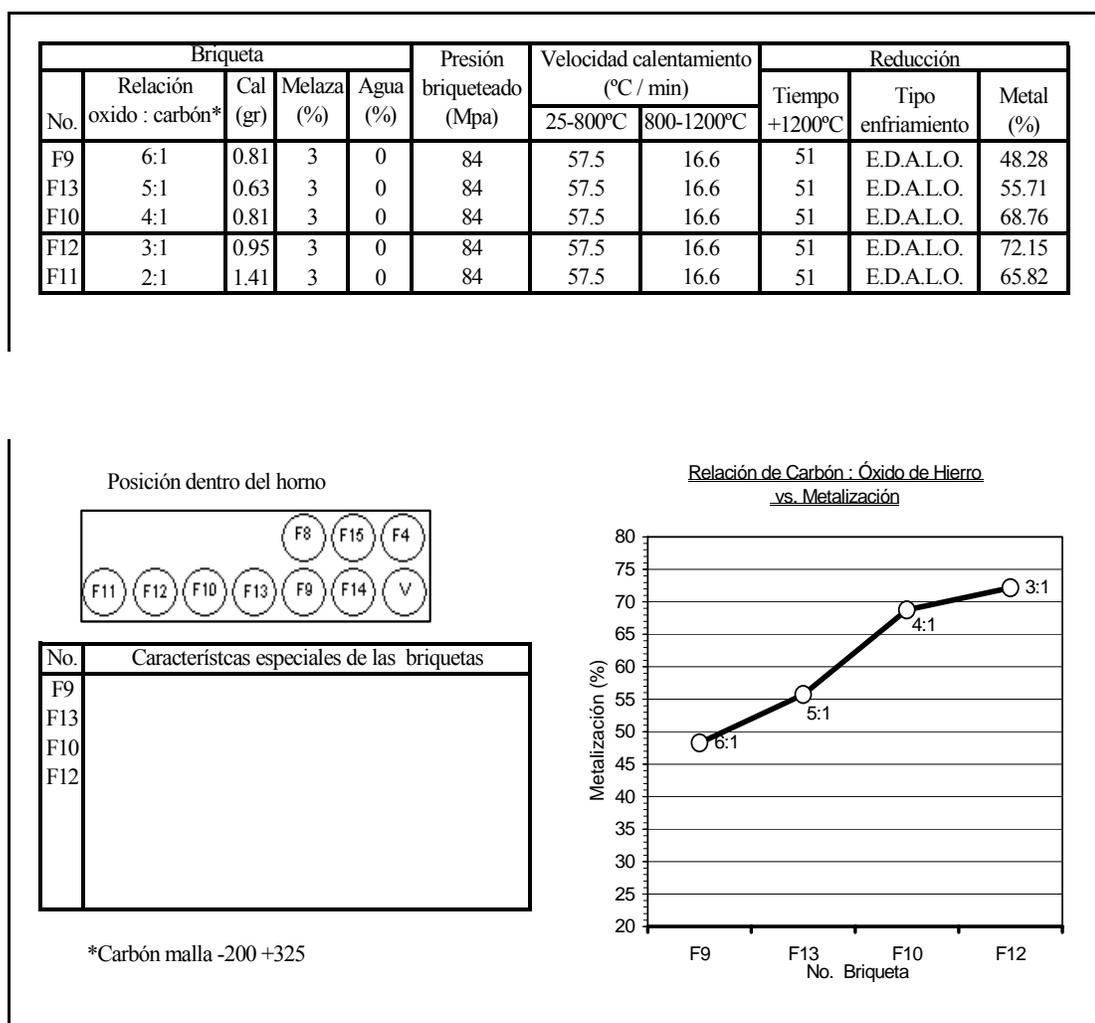


Fig. 4.12 Relación óxido de hierro:carbón vs. metalización

4.4. Ciclo de enfriamiento: Estos ensayos resaltan la importancia de controlar la atmósfera de enfriamiento de las briquetas autoreductoras. Citando lo que se establece en la Sección 4.3, el enfriamiento tiene una gran influencia sobre el grado de metalización final. Se muestra en la Figura 4.13 los datos del ensayo para evaluar el efecto de la atmósfera de enfriamiento sobre la metalización. En el horno hay un ambiente oxidante, así como cuando las briquetas se sacan del horno y enfrían al aire. Por otro lado, dentro del D.E.D.A.L.O. hay un ambiente libre de oxígeno. También se debe destacar que las velocidades de enfriamiento del horno son mucho más lentas que las encontradas en los otros dos medios.

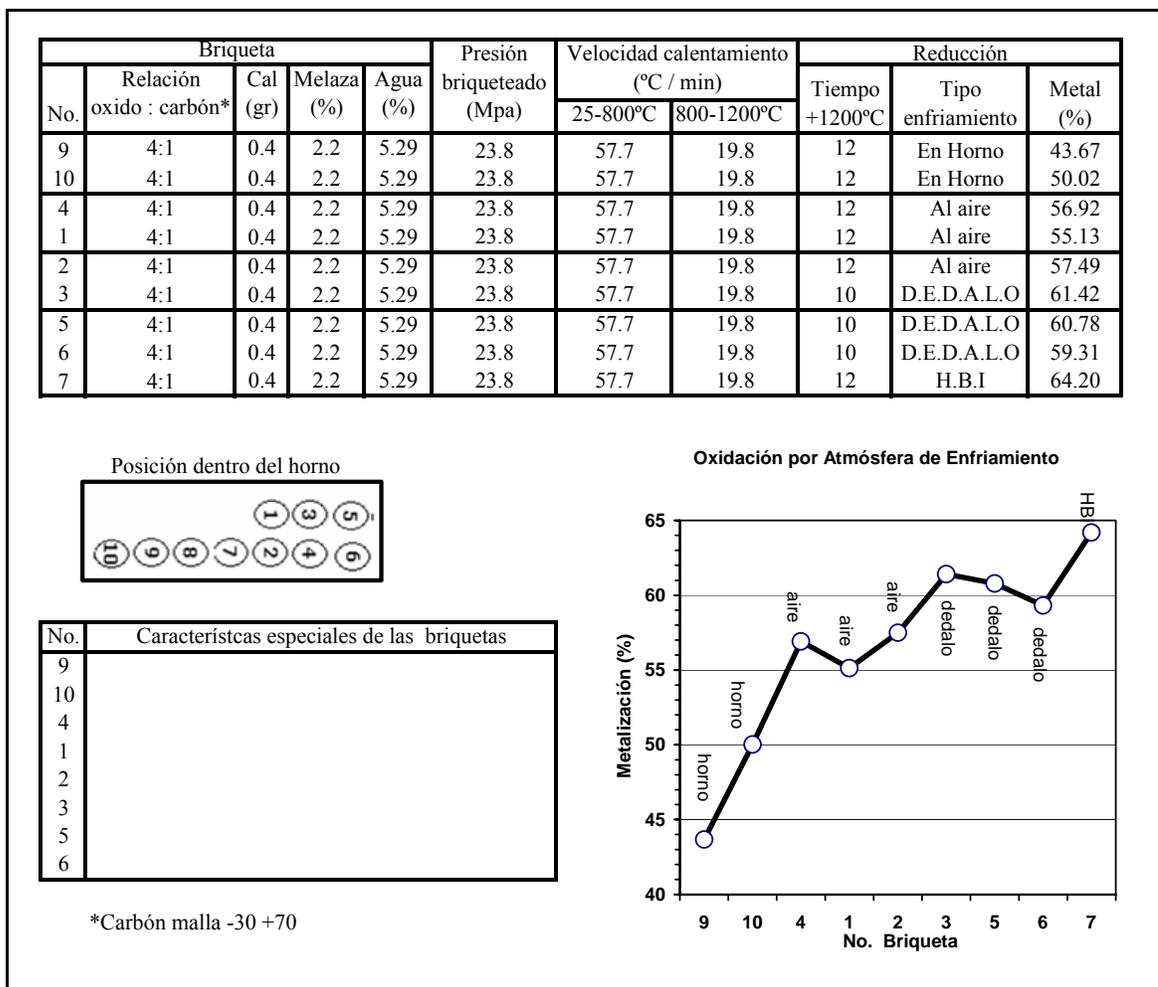


Fig. 4.13 Resultados de ensayo de ciclo térmico-efecto de la atmósfera de enfriamiento

A continuación, en la Figura 4.14 se observa que las briquetas que han permanecido sólo 5 minutos a 1200°C presentan un menor grado de metalización. También se observa que las briquetas que permanecieron 10 minutos a dicha temperatura y que fueron briqueteadas en caliente presentan un mayor grado de metalización que las que no fueron briqueteadas en caliente. El HBI (hierro esponja briqueteado en caliente) tiene un significativo incremento en su densidad.

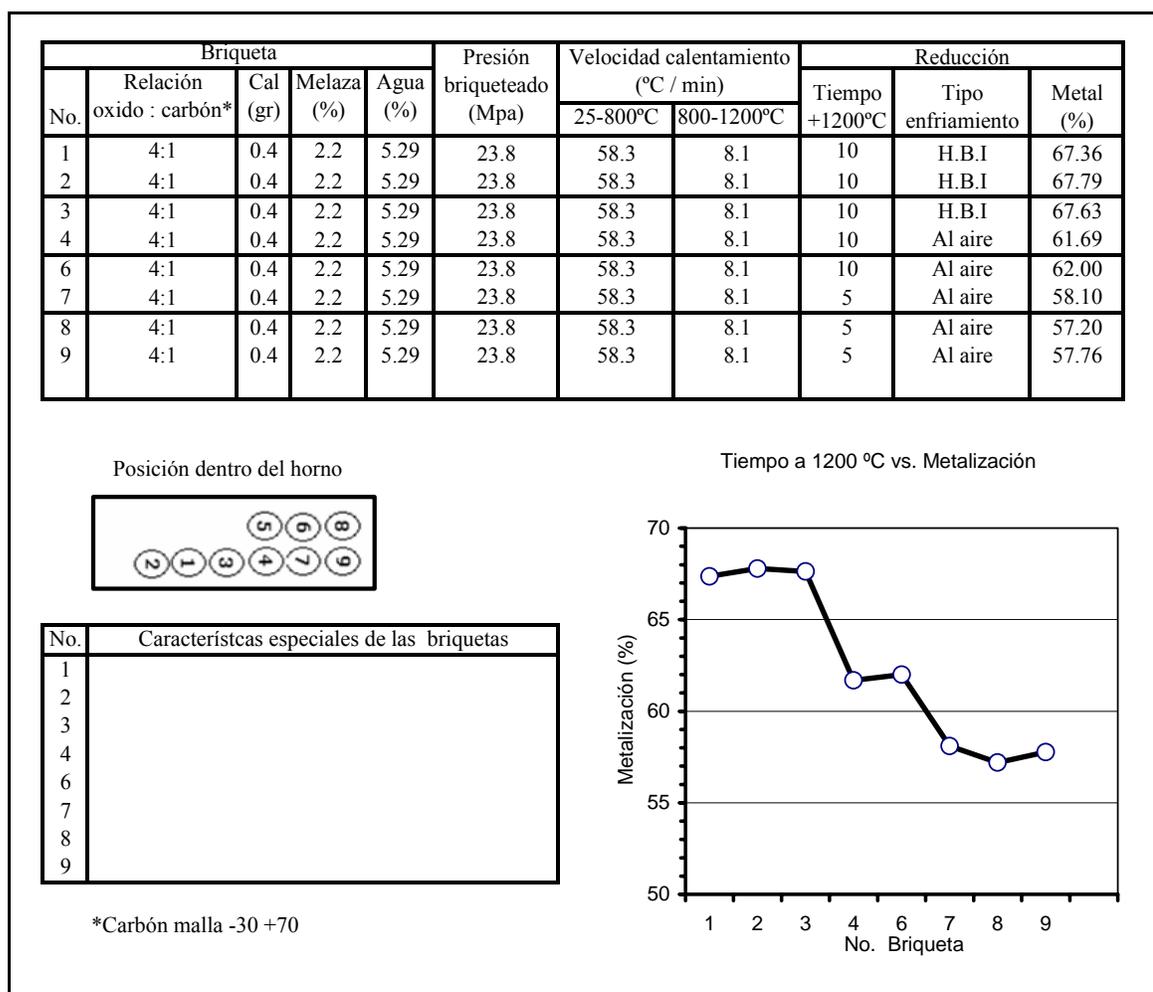


Fig. 4.14 Resultados de ensayo de ciclo térmico-evaluación de tiempo de reducción

Las briquetas de menor tamaño siempre presentan un mayor grado de metalización que las briquetas de igual composición pero mayor tamaño, como puede observarse en la Figura 4.15.

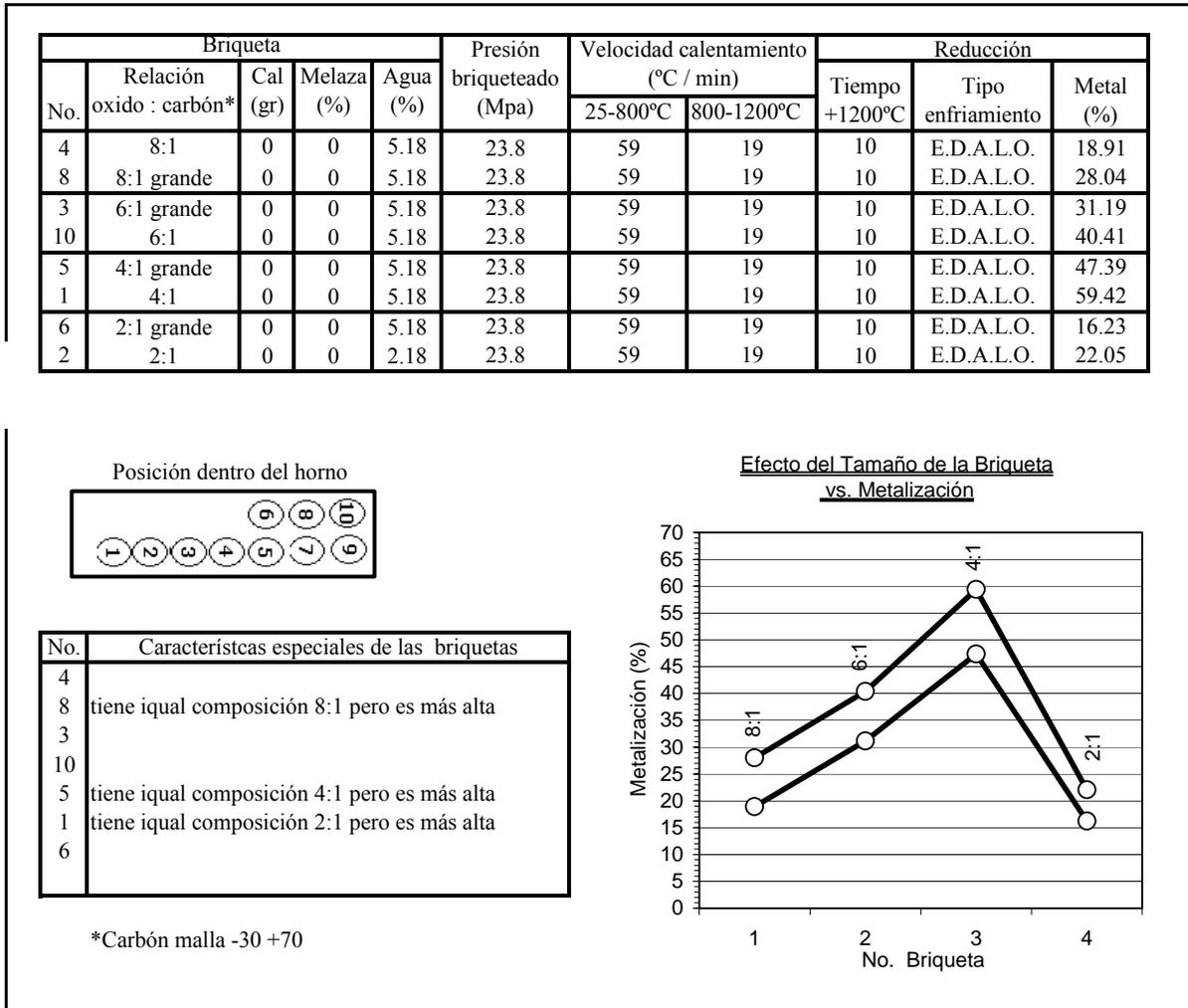


Fig. 4.15 Efecto del tamaño sobre la metalización

El ensayo mostrado en la Figura 4.16 tiene la particularidad de que se realizaron enfriamientos en nitrógeno líquido, dando lugar a los mejores grados de metalización. Es importante destacar que las briquetas se sacaron del horno a 1200°C, para ser sumergidas directamente en nitrógeno líquido. La briqueeta 9 tuvo formación de una capa de hielo por condensación de agua, después de haberse sacado al aire libre desde el baño de nitrógeno. La briqueeta 10 fue sacada del nitrógeno antes de tiempo por lo que su núcleo seguía caliente, sin embargo fue introducida en el D.E.D.A.L.O. La briqueeta 6 permaneció en el nitrógeno hasta su enfriamiento, para luego ser introducida en el D.E.D.A.L.O, un ambiente libre de humedad.

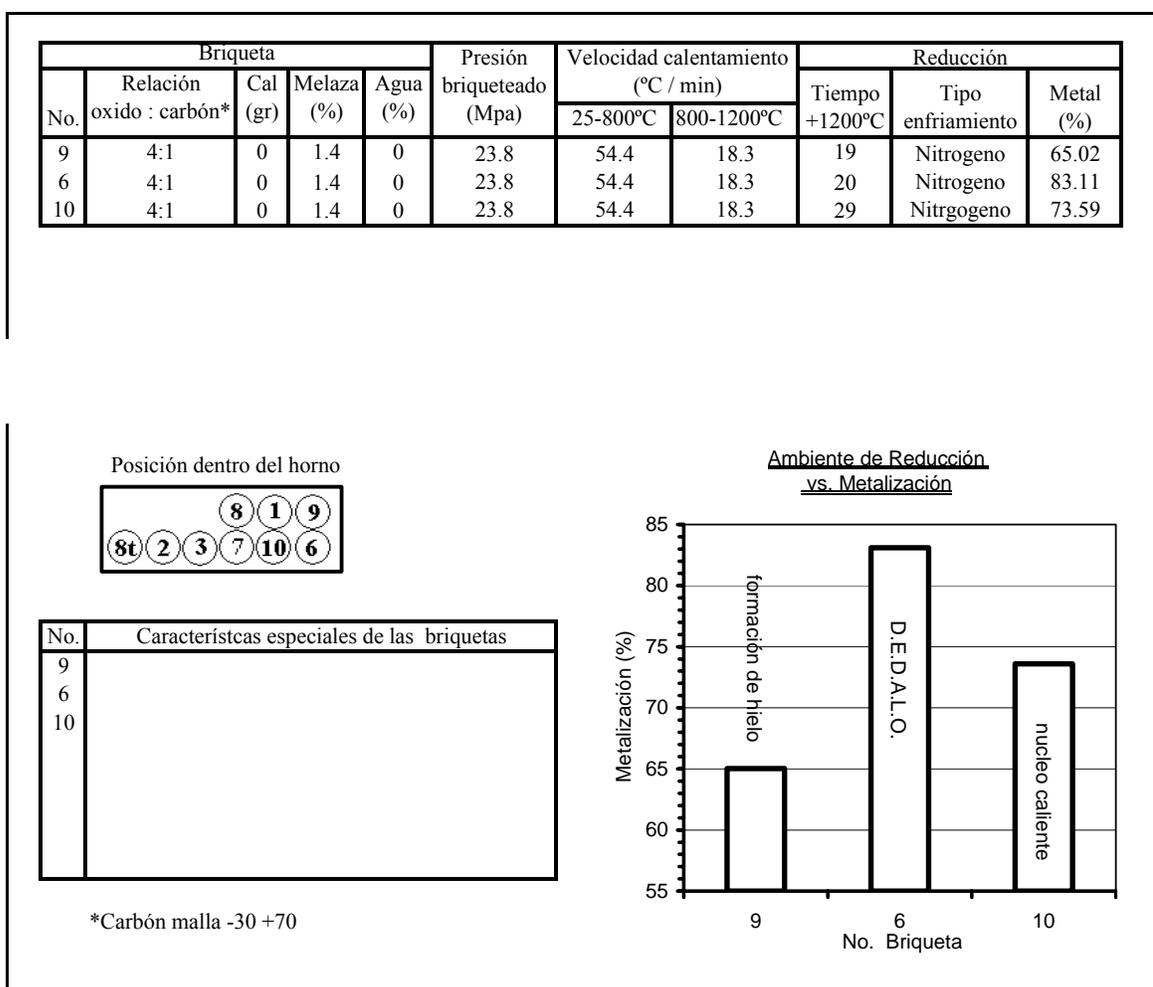


Fig. 4.16 Ambiente de enfriamiento vs. metalización

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de aglomeración y de reducción no son independientes uno del otro, ya que la manufactura de briquetas con excelentes propiedades en verde que no presentan un grado de metalización adecuado, carece de sentido; asimismo, la obtención de briquetas que metalizan bien pero que no poseen buenas propiedades en verde, resulta impráctico. Las briquetas deben mostrar suficientes propiedades mecánicas en verde como para resistir su manejo hasta el horno, las fuerzas de calentamiento y la reducción. El proceso de reducción óptimo es aquél que se realiza a temperatura y tiempo mínimos, logrando un buen grado de metalización en las briquetas.

5.1 Proceso de briqueteado: Las propiedades en verde necesarias para resistir el manejo que tendrían las briquetas en el proceso DRyIronTM, desde su aglomeración en la maquina de briqueteado hasta su colocación continua en el horno rotatorio de reducción, implica que la briqueta verde debe resistir por lo menos 3 caídas sin desintegrarse.

5.1.1 Efecto de la Presión: Como se observa en las figuras 5.1 y 5.2, a medida que se aumenta la presión, se aumenta la cantidad de caídas que resisten las briquetas, para sistemas de partículas con igual granulometría de carbón e igual porcentaje de melaza. Esto se debe a que a mayor presión se alcanza una mayor densificación del sistema de partículas -como puede apreciarse en la Figura 5.3- así aumentando la cantidad de superficie de contacto entre las mismas y reduciendo la porosidad. Los resultados indican que existen múltiples combinaciones de porcentaje de melaza, granulometría de carbón y presión de briqueteado que satisfacen el requerimiento mínimo de 3 caídas. Para finalmente escoger la combinación óptima, seria necesario hacer un análisis que involucre costos para la reducción de tamaño del carbón, costos del aglomerante y costos de cada presión de briqueteado.

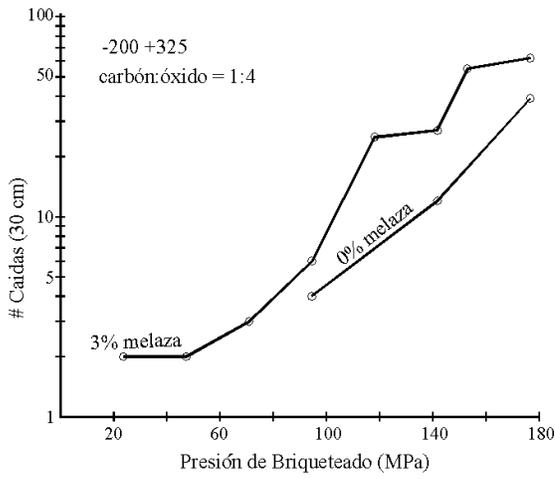


Fig. 5.1 Presión de briquetado vs. número de caídas. (melaza)

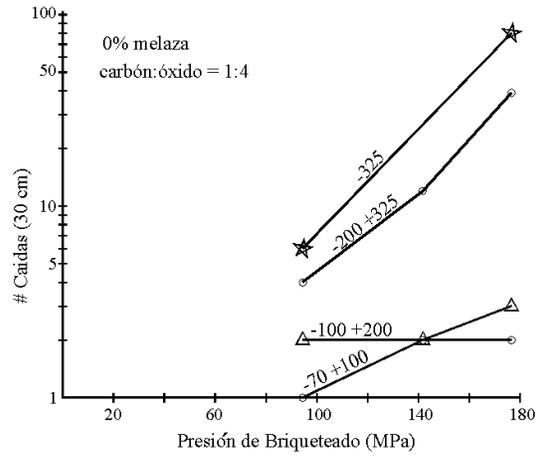


Fig. 5.2 Presión de briquetado vs. número de caídas. (tamaño)

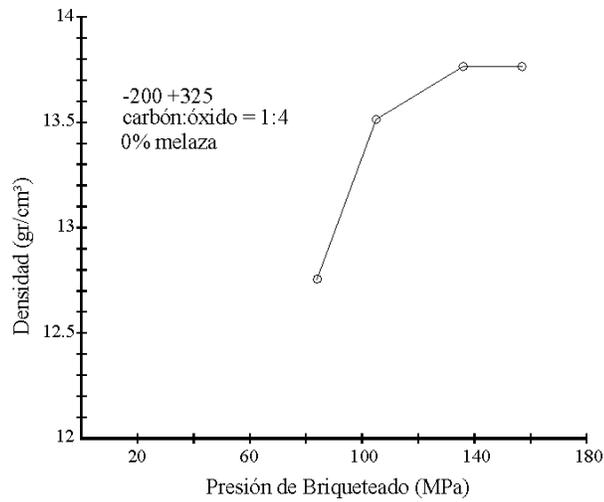


Fig. 5.3 Presión de briquetado vs. densidad aparente

5.1.2. Efecto de la granulometría del carbón: Como se muestra en la Figura 5.4, a medida que se reduce el tamaño de las partículas de carbón, se confiere mayor resistencia a las caídas. La Figura 2.8 muestra que en un sistema bimodal de partículas, con una mezcla de 40% de material pequeño en 60% de material grande se alcanza la máxima densidad aparente. En este trabajo se ha determinado que la relación óptima óxido de hierro:carbón es 4 a 1 (4:1, masa:masa). Tomando en cuenta la diferencia de densidad entre el carbón y el óxido de hierro se ha calculado que el porcentaje de carbón en el sistema de partículas (carbón+óxido de hierro) es 39,89% en volumen.

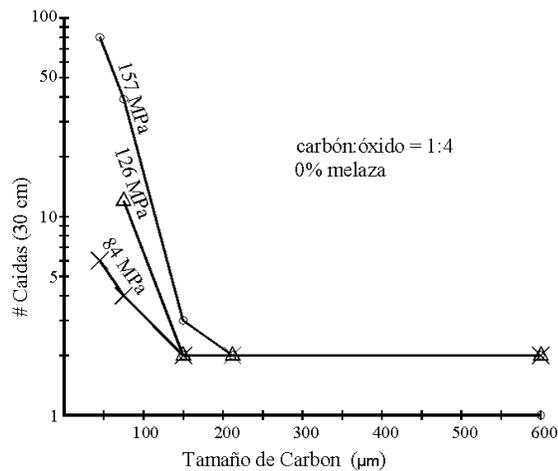


Fig. 5.4 Tamaño del carbón vs. número de caídas (presión)

5.1.3. Efecto del aglomerante: Como se puede observar en las figuras 5.5 y 5.6, a medida que se reduce la cantidad de aglomerante, la resistencia a las caídas disminuye. Se evaluó hasta 3% de melaza pues por encima este valor, los costos pierden su viabilidad en la industria; por lo tanto es preferible buscar un equilibrio entre presión, granulometría y cantidad de aglomerante. En ensayos exploratorios se probó con otros aglomerantes como bentonita y silicato de sodio, pero las propiedades en verde impartidas por estos aglomerantes alternativos eran similares a los conferidos por la melaza. Se descartó la bentonita por su alto costo relativo a la melaza, y el silicato de sodio fue descartado por que su uso puede ser perjudicial para los operadores ya que es un agente cancerígeno a largo plazo.

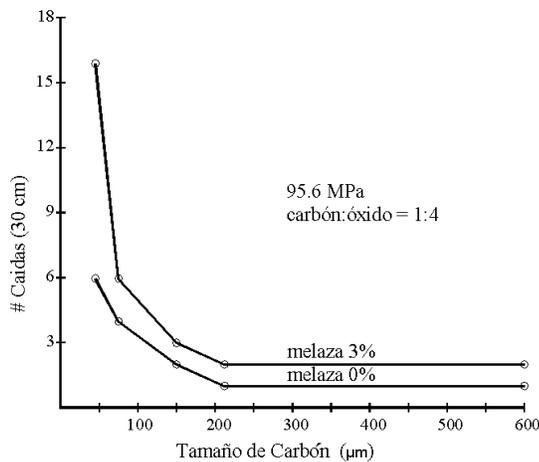


Fig. 5.5 Tamaño del carbón vs. número de caídas (tamaño)

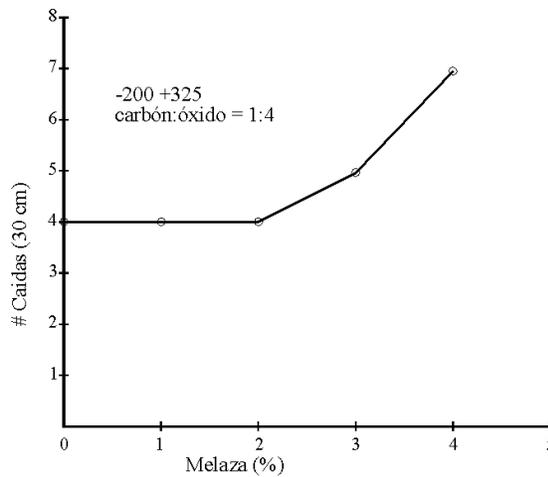


Fig. 5.6 Cantidad de aglomerante vs. número de caídas

5.1.4. Otros factores: Se encontró que varios factores fueron muy importantes para la buena aglomeración. La lubricación de las paredes del dado de briqueteado es esencial para evitar que al expulsar las briquetas, estas se agrieten. Otro factor determinante fue el ajuste que tiene el pistón con la camisa del dado. En ensayos exploratorios, fue empleado para algunas pruebas un pistón que no encajaba correctamente en la camisa, y que tenía luz de aproximadamente 0.8 mm, provocando el desmoronamiento de las briquetas al ser expulsadas. Se corrige este error, rectificando la camisa y maquinando un pistón hecho a la

medida de la camisa rectificada. El mezclado de material también es un factor importante; se realizaron ensayos exploratorios donde el mezclado era menos riguroso y esto disminuía su resistencia a las caídas significativamente.

5.2. Ciclo de calentamiento: Se observó que las briquetas no se agrietan si la velocidad de calentamiento se mantiene por debajo de 50 °C/min entre los 25 y 800 °C. Para velocidades de 70 °C/min (entre 25 y 800 °C) la briquetas se agrietan significativamente. Para el ciclo que se desarrolla entre 800 y 1200 °C, la máxima velocidad de calentamiento que puede proporcionar el equipo utilizado -que es de 20 °C/min- se mostró adecuado.

5.3. Proceso de reducción

5.3.1. Efecto de la presión y granulometría: Como se observa en la Figura 4.7, el efecto de la presión no es significativo con respecto al grado de metalización. En la Figura 4.8 se evidencia que la variación de la granulometría del carbón tiene un efecto insignificante sobre el grado de metalización. Estas tendencias son contrarias a los resultados esperados, ya que al disminuir la porosidad aumenta la superficie de contacto entre sólidos (óxido de hierro y carbón). La reducción sólido-sólido es favorecida por el incremento de los puntos de contacto y por tanto debería haberse evidenciado un aumento en la metalización. Por otro lado, queda evidenciado que la reacción sólido-gas también participa en la reducción. Para una reducción sólido-sólido a 1200°C es de esperarse un tiempo de 50 minutos para obtener un 50% de metalización –según Figura 2.11. Las briquetas autoreductoras empleadas están alcanzando un 80% de metalización en apenas 18 minutos –ver la Figura 4.11. Esto prueba que ambos mecanismos de reducción son importantes a 1200°C. En briquetas autoreductoras la reacción sólido-gas no puede activarse sin que previamente se haya iniciado la reacción sólido-sólido; esto fue comprobado en ensayos exploratorios –ver Sección 4.2- ya que a 1100°C no ocurre metalización. La reacción sólido-gas es desfavorecida por la disminución de porosidad, ya que a medida que se incrementa la presión de gas, disminuye la metalización. La Figura 2.14 muestra que cuando la presión de gas es mayor, disminuye el porcentaje de CO (gas

reductor) en la mezcla CO+CO₂. En suma, estos dos fenómenos de reducción (sólido-sólido vs. sólido-gas) se contrarrestan manteniendo la metalización constante para diferentes grados de porosidad.

En ensayos exploratorios se observaron grietas que se formaban en las briquetas de alta presión al salir del dado, nucleadas debido a la falta de lubricación; en ensayos posteriores fue corregida esta práctica.

5.3.2. Efecto del porcentaje de carbón: Se determinó que la proporción mínima necesaria de carbón con respecto al concentrado de óxido de hierro es de 1 a 4. De emplearse una mayor cantidad de carbón, no se incrementa el grado de metalización; y si se utiliza menos carbón, la metalización no alcanza su máximo. Como se observa en el ensayo de relación carbón:óxido de hierro (ver Figura 4.12) la relación óptima es de 4 partes de óxido de hierro por cada parte de carbón.

5.3.3. Efecto del porcentaje de aglomerante: Esta variable en el intervalo estudiado tiene un efecto nimio sobre la metalización (ver Figura 4.10). En ensayos exploratorios que se realizaron comparando el efecto de bentonita y de melaza se observa igual comportamiento respecto al grado de metalización.

5.3.4. Tiempos de reducción: Se obtuvo grados de metalización adecuados para tiempos de permanencia de 12 minutos a 1200 °C. Se observa en la Figura 4.11 que por encima de este tiempo (para un tiempo de 18 minutos) hay un pequeño incremento en la metalización aunado a una disminución de tamaño. Escoger entre 12 minutos y 18 minutos es una decisión que se debe basar en costos económicos que determinen si esa diferencia en la metalización es un eficiente uso del horno. En ensayos exploratorios se observó que cuando las temperaturas no pasan de 1100 °C no ocurre metalización, en tanto que si la temperatura pasa de 1280 °C ocurre una excesiva formación de escoria –ver Sección 4.2.

5.4. Ciclo de enfriamiento: Pudo observarse la importancia del ciclo de enfriamiento, por cuanto dependiendo de la atmósfera, y velocidad a la cual se realiza, las briquetas pierden cierto porcentaje de metalización, es decir, se oxidan. El enfriamiento

realizado dentro del horno (muy lento y en ambiente con oxígeno) es la condición que más disminuye el grado de metalización (ver Figura 4.13) en el presente trabajo. El enfriamiento al aire es más favorable que enfriar en el horno; y el que confiere mayor grado de metalización es el enfriamiento en ambiente libre de oxígeno (E.D.A.L.O. o nitrógeno líquido). Con el ensayo mostrado en la Figura 4.16, en el que las briquetas fueron enfriadas en nitrógeno líquido, se hace claramente evidente la oxidación durante el enfriamiento. Se tiene una briqueta que enfrió completamente en nitrógeno líquido, comparada con una que enfrió parcialmente –su núcleo permaneció caliente- en cuyo centro se formó gran cantidad de óxidos de hierro.

En el ensayo mostrado en la Figura 4.15, las briquetas de mayor tamaño disminuyeron su grado de metalización más que las de menor tamaño. Esto se debe a que las de mayor tamaño permanecen a alta temperatura por más tiempo que briquetas de igual composición pero de menor tamaño. El grado de metalización disminuye al disminuir la velocidad de enfriamiento y al tener presencia de oxígeno en la atmósfera.

5.5. Ruta tecnológica a seguir: La ruta tecnológica a escoger para fabricar briquetas autoreductoras a partir de mineral de laterita ferruginosa destinadas a la producción de DRI, consta de varias opciones equivalentes a analizar, a fin de construir un cuadro económico que permita evaluar y seleccionar la que mejor se ajuste a la situación.

5.5.1. Para producir briquetas en verde que cumplan con el requisito mínimo de resistencia a 3 caídas desde 30 cm de altura, se recomiendan la siguientes combinaciones de variables:

- Briqueteado a 84 MPa, granulometría de carbón tamaño >100 micras, sin aglomerante.
- Briqueteado a 126 MPa, granulometría de carbón tamaño >150, sin aglomerante.
- Briqueteado a 95.6 MPa, granulometría de carbón tamaño >200 micras, 3% melaza.

De emplearse suficiente presión de briqueteado como para evitar el uso de aglomerante, se recomienda emplear cuatro (4) partes de óxido de hierro por cada parte de

carbón, y suficiente cal para reaccionar con el azufre presente en el carbón. En el caso de necesitarse un aglomerante, se recomienda el empleo de melaza de caña.

5.5.2. Se recomienda un ciclo térmico a una velocidad máxima de 60 °C/min entre los 25 y 800°C, y luego a 20 °C/min entre los 800 y 1200 °C.

5.5.3. Permanencia a 1200 °C por un período de 18 minutos y evitar sobrepasar los 1250 °C durante la reducción.

5.5.4. Enfriamiento en un ambiente libre de oxígeno.

6. CONCLUSIONES

- Para presiones de briqueteado comprendidas entre 20 y 180 MPa del sistema de partículas óxido de hierro y carbón mineral, se mejoran las propiedades mecánicas en verde de las briquetas al aumentar la presión.
- La utilización de aglomerantes es innecesaria para briquetas autoreductoras si se utilizan presiones altas (80–180 MPa) y granulometrías finas de carbón (menos de 150 micras)
- Las briquetas autoreductoras mejoran considerablemente sus propiedades en verde, al reducir el tamaño de partícula de carbón en el intervalo menor a 150 micras y mayor a 600 micras para presiones entre 80 y 180 MPa.
- La proporción óptima de carbón mineral respecto al concentrado de óxido de hierro en briquetas autoreductoras, es de 1 a 4 en masa para una buena metalización.
- La influencia de presión de briqueteado entre 20 y 180 MPa y granulometría de carbón entre 45 y 600 micras es insignificante respecto al grado de metalización. El porcentaje de aglomerante tampoco tiene efecto significativo sobre el grado de metalización y se determinó además que su uso es innecesario desde el punto de vista de la reducción.
- 50 °C/min entre los 25 y 800 °C, y 20 °C/min entre 800 y 1200 °C, es una óptima velocidad de calentamiento para briquetas autoreductoras de 3,4 cm diámetro y 2,5 cm de altura.
- El tiempo óptimo de permanencia a 1200 °C es entre 18 y 20 minutos para lograr una máxima metalización de briquetas autoreductoras.

- El grado de metalización depende fuertemente de la atmósfera en la cual se enfrían las briquetas autoreductoras; se debe evitar la presencia de oxígeno.

7. RECOMENDACIONES

Disponer de un horno capaz de alcanzar 1300°C con una distribución homogénea de temperaturas internas, además de poseer atmósfera interna controlada.

Disponer de un método de enfriamiento que garantice una atmósfera libre de oxígeno.

Disponer de un ensayo químico capaz de determinar con exactitud el grado de metalización de las probetas producidas.

Disponer de ensayos químicos que determinen la composición de fases generadas en las briquetas (óxidos de hierro, carburos de hierro, cantidad de azufre, carbón y fósforo).

Disponer de equipos para realizar fundición de las briquetas para dar lugar a una separación de la escoria a fin de determinar calidad final del hierro generado.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Ministerio de Energía y Minas de la Región Zulia-Falcón. **Informe ITM-R3/228** Instituto Nacional de Geología y Minería (INGEOMIN). Caracas, 6 de abril de 2001.
- 2) **MR&E Highlights - DryIron™ – Rotary Hearth Furnace Technology** (press release). MR&E, Northwood, OH, U.S.A. s/a.
- 3) Ministerio de Energía y Minas de la República Bolivariana de Venezuela.
PROYECTO CARBOELÉCTRICO SANTO DOMINGO: REACTIVACIÓN DE MINA DE CARBÓN Y CONSTRUCCIÓN DE PLANTA CARBOELÉCTRICA DE 500 MW. Caracas, 2003
en www.bndes.gov.br/conhecimento/seminario/caf_14.pdf
(visitado 21/7/2004)
- 4) **Caracterización Química – Mineralógica de una Mena de Hierro para Aplicaciones Siderúrgicas** (sic). Ministerio de Ciencia y Tecnología, Fundación Instituto de Ingeniería, Agosto de 2001.
- 5) Rodes, W.E. **Agglomeration77** (compendium of the 1977 Agglomeration Congress) Sastry, 1977. págs. 578, 658, 878, 880.
- 6) Maschinenfabrik Köppern GmbH & Co. KG. **Promotional Video** (press release in CD-ROM), Maschinenfabrik Köppern GmbH & Co. KG, Germany, s/a.
- 7) ASM. **Metal Handbook Vol 7, Power Metalurgy.** U.S.A. ,1984.
- 8) Von Bogdandy, Ludwig y H.–J. Engell. **The Reduction of Iron Ores.** Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf, 1971.

- 9) Bodsworth, C. y H. B. Bell. **Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture**. Longmann Group Ltd., Londres, 1972.
- 10) Hunter, Robert. **HANDLING AND SHIPPING OF DRI/HBI**. Midrex Technologies, Inc. s/a.
en <http://midrex.com/uploadfiles/handling%20shipping%20storage.pdf>
(visitado 21/07/2004)
- 11) Instituto de Cerámica y Vidrio - Universidad Autónoma de Madrid. **Ensayo Termogravimétrico (TGA)**. Diciembre de 2003.
- 12) Hunter, Robert. **HANDLING AND SHIPPING OF DRI/HBI**. Midrex Technologies, Inc. en <http://www.midrex.com/uploadedfiles/handling%20shipping%20storage.pdf>
(visitado 21/07/2004).
- 13) Norma ASTM. “**ASH ANALYSIS SAMPLE FOR COAL AND COKE**”, d3147-73, Part 26, pp. 370.
- 14) Norma ISO 5416:1997. **Direct reduced iron –Determination of Metallic Iron Content- Bromine-methanol titrimetric method**.
- 15) Norma ISO 2597:1994. **Iron Ores Determination of Total Iron Content –Part 1: Titrimetric method after tin(II) chloride reduction**.
- 16) Volsky, A. y E. Sergievskaya. **Theory of Metallurgical Proceses, Pyrometallurgical Proceses**. Traducido del ruso por Savin, Ivan. Editorial MIR, Moscú, 1978.
- 17) The Association for Iron & Steel Technology. **Direct Reduced Iron Table of Contents**. s/f. en http://www.aistech.org/publications/pb320_toc.pdf
(visitado 21/7/2004)

18) McClelland, James M. **Not All RHF's Are Created Equal: A Rotary Hearth Furnace**

Primer. Midrex Technologies, Inc.

en http://midrex.com/uploadfiles/Not_All_RHFs_Are_ISS_111002.pdf y

<http://www.midrex.com/uploadedfiles/RHF.pdf>

(visitado 21/07/2004)

ANEXOS

Glosario

DRI: Direct Reduced Iron, hierro de reducción directa, hierro esponja, óxido de hierro que se transforma en hierro metálico a través de la reducción en un solo paso

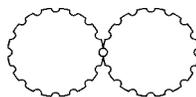
Grado de Metalización: Medida utilizada en la industria metalúrgica para evaluar la eficiencia del proceso de reducción mediante la determinación de hierro metálico vs. hierro combinado con otro elemento. ejemplo: 90% metalización equivale a 90 partes de hierro metálico de cada 100 partes que contienen hierro.

DryIron™: Proceso patentado por “Maumee Steel”, una filial de la compañía que desarrolló el proceso “Midrex”, el cual produce DRI utilizando carbón mineral y finos de óxido de hierro. Ver también, anexo 2, y sección 2.6.

Sistema de partículas bimodal: Sistema conformado por partículas de dos tamaños diferentes.

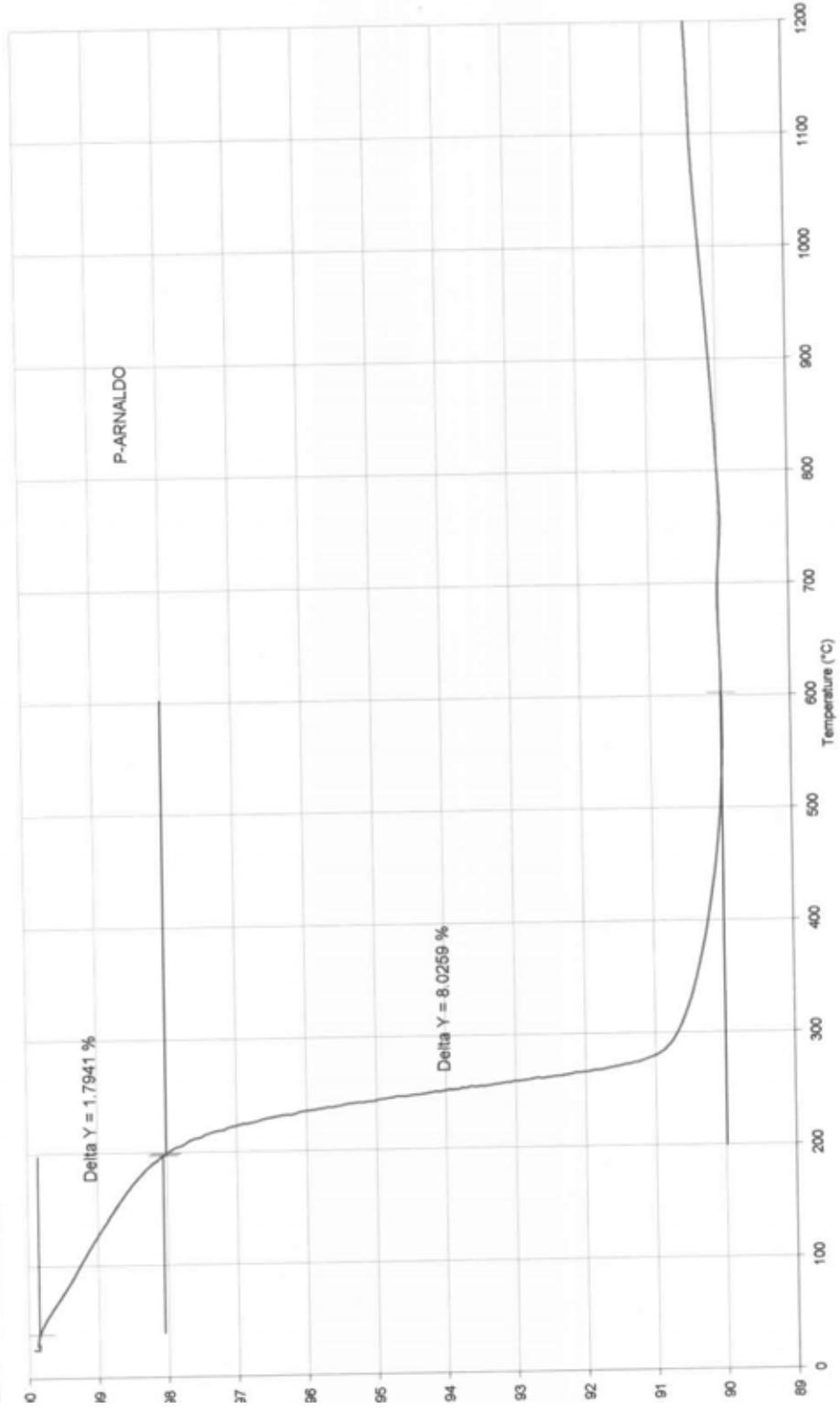
Tixotropía: Fenómeno que ocurre cuando un solvente se evapora y deja un puente de material que une partículas.

Bolsillo: Depresión creada en un rodillo de briqueteado para compactar material.



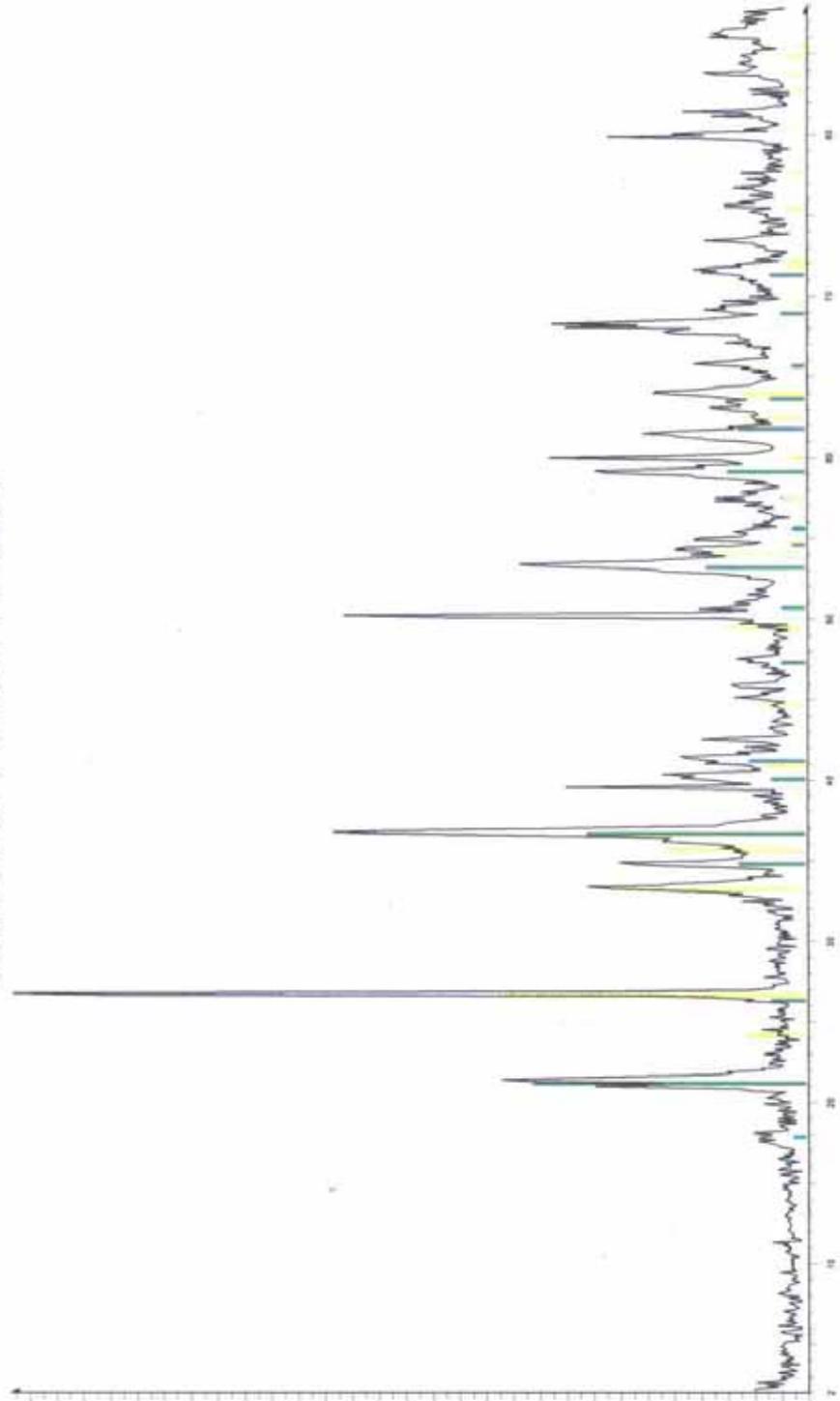
Lubricación: Mezclar o incorporar un lubricante en un sistema de partículas para facilitar la densificación y eyección de la cavidad del dado o bolsillo, también se refiere a la aplicación de lubricante a las paredes del dado de briqueteado, superficies de compresión o bolsillo.

name: D:\Pyratig\EXTERIOR\IP-ARNALDO\Ibid
rator ID: Fausto
rator ID: P.-ARNALDO
rator Weight: 23.046 mg
rator: P



1) Hold for 1.0 min at 25.00°C
2) Heat from 25.00°C to 1200.00°C at 5.00°C/min
21/11/03 13:53:38

Muestra 1-tesis Franco



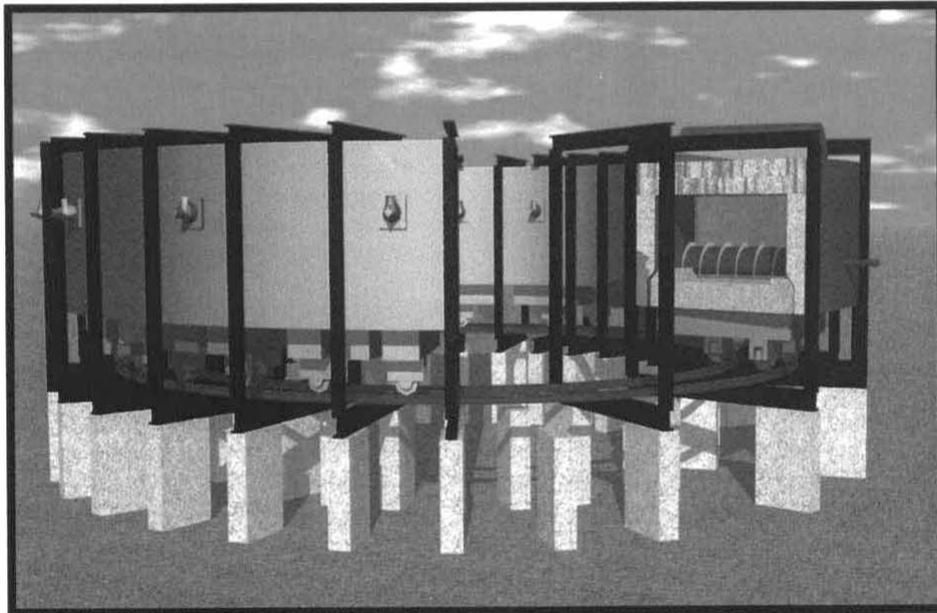
File: Muestra 1-tesis Franco.raw - Type: 2Th/Th locked - Step: 0.100° - Step time: 3.0 s - Temp: 25.0 °C (Room) - Time Started: 0 s - Theta: 1.000° - Phi: 0.000° - Display plane: 1 - WL: 1.54060 - Operations: Import

MR&E HighLights

Introducing

*DRyIron*TM

Rotary Hearth Furnace Technology
for the production of high quality DRI.



MR&E DRyIronTM Process, compared to existing gas based and coal based DRI processes, offers decisive technical advantage. Advanced technology that is commercially proven and reliable; uniform DRI quality for quality finished steel; minimum environmental impact; competitive EAF steel production.



Inside:

MR&E **DRyIron**TM
Process... page 2

DRyIronTM Process
Produces
Results... page 3

Ideal Feed for
Hot Briquetting... page 4

Sound Energy &
Environmental
Practices... page 5

Measurable Impact
on Bottom Line... page 6

MR&E - Innovative
Thermal
Technologies... page 7

Maumee Research & Engineering, Inc.

8015 Rinker Point
Northwood, Ohio 43619
U.S.A.

Phone:
1 (419) 666-4188
1-800-874-3882

Fax:
1 (419) 666-2274

Email:
mre@maumeeresearch.com

 **HighLights**
DRyIronTM 2

MR&E **DRyIron**TM Process

A new patented solid-solid, coal based DRI technology has advanced the state-of-the-art. Concerns that coal based reduction results with fines, high gangue, excessive sulfur and low metallization have been overcome. MR&E has tackled these issues with creative, yet available and proven, commercial thermal processing equipment and design. The MR&E **DRyIron**TM Rotary Hearth Furnace (RHF) processing technology is not restricted to a narrow size specification for iron ore and coal, but uses a coal grind and waste fines for preparing its dry briquette feed. The process and particularly the RHF module has the advantage of economics of scale from a minimum of 100,000 tonnes per annum.

Based on all dry, solid-solid kinetics, short residence time in the order of ten minutes provides tremendous operating flexibility and very small in-process inventory. This type of inventory control and an almost "on-off" process outweighs all coal gasification and natural gas reformer, gas based DRI processes. The coal's chemical energy is 100% available and is utilized at the point of reaction and not diluted by additional processing steps, such as gasification. The high quality energy in the off-gas is available for meeting electrical and/or auxiliary process needs.

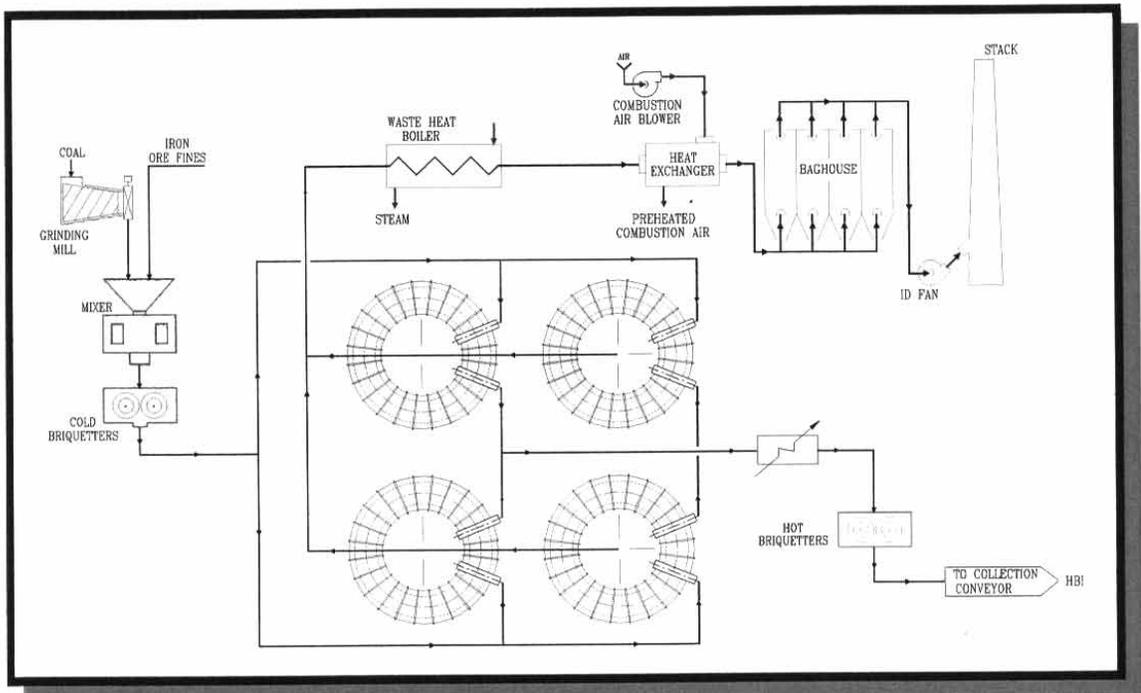
The MR&E **DRyIron**TM process, based on the simplicity of both its unit operations and processes, can produce hot briquetted iron (HBI) below \$125/tonne, a value added low residual substitute scrap steel.

The demand for virgin iron units continues to increase as the availability of high grade steel scrap continues to decline and its cost increases. For the EAF steelmaker, the cost, quality and impact of the raw material iron unit on a finished product is very sensitive. The number and output of EAF mini-mills are continuing to grow in such a manner that EAF steel makers will become the major producer of all grades of steel products. The major threat is the industry's inability to acquire cost effective, clean iron units.

Therefore, the next route to meeting clean iron units is DRI/HBI, and as the EAF continues charging DRI, then it too becomes a high quality hot metal producer entering the blast furnace domain. The value added aspect of DRI/HBI to the EAF is known composition and repeatable supply.

DRyIron™ Produces Results

MR&E's **DRyIron™** process employs the latest technology in minerals processing, energy utilization and conservation, and minimum environmental impact. The production facility consists of the following major unit operations and processing steps: reduction, blending, compaction and thermal processing.

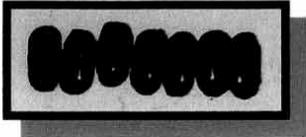


MR&E DRyIron™ Process Flow

Figure 1

The scheme assembling four 250,000 tonne modular components is depicted in Figure 1. The process flow starts with blending of a quality iron ore fines with a high quality coal. The blended material is dry-compacted into cold briquettes and fed directly to the rotary hearth furnace. The briquettes are heated on the hearth in a controlled reducing atmosphere. Upon reaching the reaction temperature, the iron oxide is reduced to elemental iron by reacting it with the carbon in the coal. All the thermal energy requirements of the process can be provided with coal or a combination coal and natural gas.





Ideal Feed for Hot Briquetting

The process and raw material selection produces a direct reduced iron comparable to gas based sponge iron. MR&E's patented cold, dry, binderless briquetting step provides a process feedstock in which the intimate contact of the iron ore and coal leads to a rapid reaction producing a DRI with very favorable chemical and physical properties highlighted in the Table 1. The **DRyIron™** data was produced using MR&E's standard feedstock and processed in MR&E's pilot unit. The HBI analysis presented in the Properties Table 1 is expected to be duplicated in the commercial sized RHF.

Selected HBI Chemical and Physical Properties			
Chemical (%)			
Total Fe	92.2	Metallization	95
Metallic Fe	87.5	FeO	6
C	4.1	S	0.04
Gangue	2.4	P	0.01
Physical Properties			
Briquette Volume	105cm ³	Density	4.9-5.1gm/cm ³
Briquette Dimension	105mm x 50mm x 32mm	Briquette Weight	515-535gm

Table 1

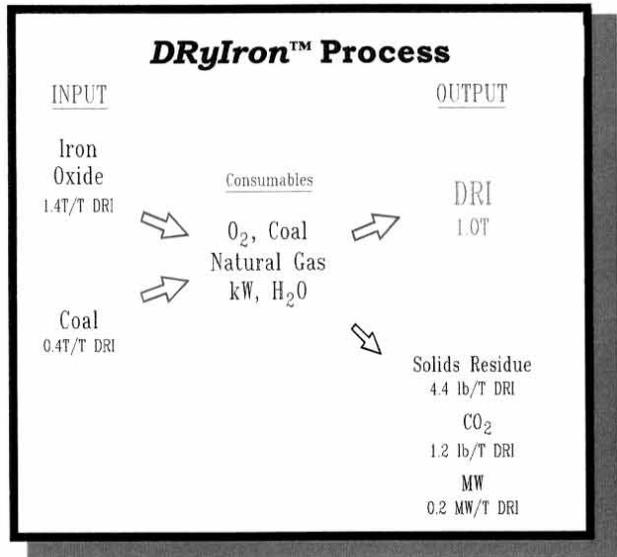


Table 2

A special note on the **DRyIron™** process is that equipment scaling to commercial size is only a mechanical increase with each feedstock briquette still being its own reaction unit.

The direct reduced iron product leaving MR&E's rotary hearth furnace carries excess sensible heat, Table 2, making it an ideal feed for hot briquetting.



Sound Energy & Environmental Practices

Energy recovery and sound environmental engineering are applied to the process. Within the process, available energy is recovered. Outside the process, the high quality chemical and thermal energy in the RHF effluent allows for optional recovery schemes. Available options based on site specific demands include a waste heat boiler for steam or electrical power generation, the production of liquid oxygen and the recovery of carbon dioxide for sale as a by-product.

		DRI/HBI Operating Cost Comparison (US \$)			
		MR&E's DRylron™		Midrex Gas Based	
Product Characteristics					
Metallization				95%	92%
Carbon				2%	1%
Plant Capacity	Tonne/yr	1,000,000		1,000,000	
Capital Cost		\$125/amt		\$200/amt	
		Units	Unit Cost, \$	Units/T HBI	\$/T HBI
Consumables					
Coal	Tonnes	38.00	0.40	15.20	---
Iron Ore Fines	Tonnes	27.25	1.49	39.15	---
Iron Ore Pellets & Lump	Tonnes	40.50			1.35
Natural Gas	mm Btu	2.00	0.10	1.80	12.00
Fuel Coal	Tonnes	38.00	0.05	2.50	---
Electricity	kWh	0.05	50	4.50	130
Oxygen	Tons	40.00	0.02	0.80	0.02
Nitrogen	Tons	40.00	0.02	0.80	0.02
H ₂ O	Mgal	0.14	2	0.28	2.20
Labor & Supervision	manhours	20/mh	0.40	6.00	0.40
Maintenance	\$			4.00	5.00
Direct Cost	\$			71.54	100.09
G&A	\$			1.50	1.50
Depreciation	\$			12.50	20.00
	Total			\$85.54	\$121.59

Table 3

The last step in the schematic Figure 1 concerns itself with the environmental control system. Depending on the off-gas energy recovery scheme, the flue gas is passed through a lime injection/baghouse system for removal of sulfur oxides and particulates before releasing to the environment. MR&E's patented low NO_x control approach is applicable to treatment of the process off-gas.



NEWS RELEASE

Release Date: September 29, 1997

Maumee Research & Engineering Selected Process Developer for Iron Oxide Reclamation Facility for Rouge Steel

Maumee Research & Engineering, Incorporated, (MR&E) of Perrysburg, Ohio announced that it has been selected as the process developer for the Iron Oxide Reclamation Facility for Rouge Steel Company ("Rouge"), in Dearborn, MI. The facility is one of the first to be constructed for a domestic integrated steel maker and will recycle the plant's iron containing by-products that are presently landfilled or sold.

According to Carl L. Valdiserri, Chairman and Chief Executive Officer of Rouge, "The new reclamation facility will provide Rouge with 195,000 net tons annually of recycled iron units that will supplement blast furnace production and traditional scrap sources. This presents the Company with an outstanding productivity improvement and cost reduction opportunity."

Measurable Impact on Bottom Line

Unlike steel scrap, DRI quality is uniform and predictable. The chemical composition and density is known from the input raw materials, thus allowing its use as a scrap steel residual diluent.

Unlike steel scrap prices, DRI/HBI is produced with known production cost and slight variations in raw material cost. The price, therefore, for a high quality, value in use product is predictable.

Unlike an all scrap steel charge, DRI/HBI provides predictable composition and cost, allowing the EAF process to be as flexible in raw material selection as the finished steel and final product users' demands.

The economics for the **DRyIron™** process are based upon transferable MR&E designs and operating facilities in the steel mill waste recovery processes.

The estimated direct operating cost, \$71.53 per tonne Table 3, is based on producing a hot briquetted product. Using this final compaction step offers the user ease of handling and storage. The hot sponge iron could also be taken from the furnace and charged directly to an EAF. If this hot charging scheme is incorporated, approximately \$4 to \$5/tonne in operating charges for hot briquetting can be eliminated from the operating cost.

In the Long Run . . .

MR&E's **DRyIron™** Process, as compared to existing gas based and coal based DRI processes, offers decisive technical and economic advantages. MR&E offers advanced technology that is commercially proven and reliable; uniform DRI quality for quality finished steel; minimum environmental impact; competitive EAF steel production.



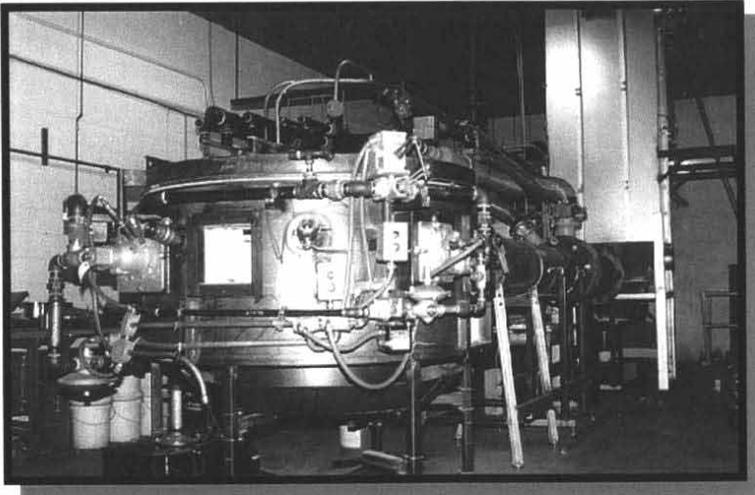
MR&E - Innovative Thermal Technologies



Field Experience

To meet its own development needs and those of its customers, MR&E maintains a Research and Development Center located in Perrysburg, OH. U.S.A. The Development Center features a number of small scale, batch and continuous, furnaces designed and built by MR&E for conducting research in minerals processing, coal processing, combustion and energy recovery, and environmental control systems. Among the pilot equipment is a 50 kg/hr continuous rotary hearth furnace complete with an afterburner, air quench system and a special, high efficiency fabric filter. In addition, engineering and support services are offered in all phases of project development from concept definition, laboratory testing, process and project engineering, and project management.

Maumee Research and Engineering, Inc. (MR&E) is recognized globally as a leader in the development of thermal process technology and engineered equipment. MR&E's reputation for excellence is based on its many years of specialized research and engineering in developing and building combustion and heat transfer equipment, and emission control systems to meet the thermal processing and environmental needs of industry and government.



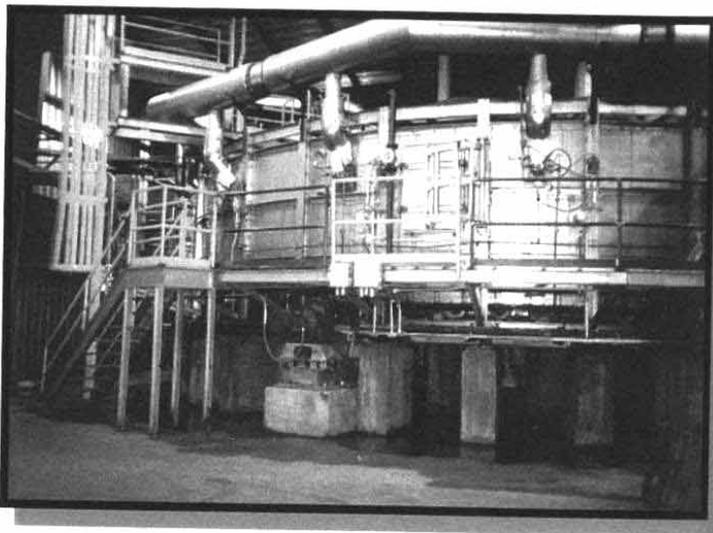
Pilot Rotary Hearth Furnace



Maumee Research & Engineering, Inc.

8015 Rinker Point • Northwood, Ohio 43619 • USA • Ph: 1 (419) 666-4188 Fax: 1 (419) 666-2274

Among MR&E's entrepreneurial efforts in minerals processing is the development and commercialization of technologies, **DRyIron™**, capable of producing DRI at competitive capital and operating costs. The extensive experience and technology base of MR&E's personnel includes development and design of Midland-Ross' coal based Heat-Fast DR technology (1960's), project engineering for a plant for recycling of stainless steel dusts/mill scale (1970's) and engineering the Midrex Fastmet simulator (1990). Recent MR&E DRI projects using MR&E's patented and patent pending technologies are:



Full Scale Rotary Hearth Furnace

- ◆ 60 square meter for Treatment/Reduction of EAF Dust and Mill Scale.
- ◆ Design, fabrication, purchasing, construction management and start-up of a 500,000 amt DRI shaft pelletizing plant in India.
- ◆ Turnkey engineering, purchasing, construction and start-up of a 200,000 amt coal based, rotary hearth DRI facility.
- ◆ Turnkey engineering for glass coating emission control systems.
- ◆ Engineering combustion and environmental upgrades for rotary hearth lime kilns.

MR&E is a privately held company with World Headquarters in Northwood, OH U.S.A., and maintains engineering and project management offices in Denver, CO and Bangalore, India.

Highlights...

is a publication of MR&E highlighting innovative thermal technologies for minerals processing.