

**CENTRO DE INVESTIGACIONES SIDERÚRGICAS**

**INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

**OBTENCIÓN DE LUPIAS DE ARRABIO A PARTIR DEL TRATAMIENTO  
METALÚRGICO DE LAS COLAS DE NICARO**

**Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas**

**YOSVANY FERREIRO GUERRERO**

**Moa, 2014**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES SIDERÚRGICAS**

**INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

**OBTENCIÓN DE LUPIAS DE ARRABIO A PARTIR DEL TRATAMIENTO  
METALÚRGICO DE LAS COLAS DE NICARO**

**Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas**

Autor: Ing. YOSVANY FERREIRO GUERRERO

Tutores: Prof. Aux., Ing. Amaury de los Milagros Palacios Rodríguez, Dr. C.

Prof. Aux., Ing. Tomás Hernaldo Fernández Columbié, Dr. C.

**Moa, 2014**

## SÍNTESIS

Se obtienen lupias de arrabio a partir del tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro, para ello se fundamenta científicamente un procedimiento a partir del cual las colas se concentran hasta 54,13 % de hierro y se obtienen pelets autorreducibles; siendo los pelets con bentonita y relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 los que mejor comportamiento tuvieron en el proceso de reducción carbotérmica para la obtención de lupias de arrabio con elementos aleantes naturales. La microestructura de las lupias está constituida por las fases cementita, así como la fase eutéctica ledeburita, mientras que las principales fases mineralógicas de las escorias generadas lo constituye la cordierita para pelets con bentonita y la forsterita para pelets con cal. La influencia primaria de las variables independientes temperatura de reducción, basicidad y relación  $C_F / Fe_T$  en el grado de reducción del hierro es directamente proporcional. El aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  provoca la disminución del fenómeno de coalescencia del hierro, lo que trae consigo que las lupias se obtengan con menor tamaño. La influencia conjunta entre las variables significativas en el grado de reducción del hierro es inversamente proporcional. La variable diámetro del pelet para las condiciones experimentales estudiadas no es estadísticamente significativa. El aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  y la disminución de la basicidad favorecen la recuperación del silicio en las lupias de arrabio. De acuerdo al ajuste de los datos experimentales a los modelos obtenidos y validados experimentalmente, se determinó la existencia de un control mixto en la velocidad de la reacción, de acuerdo a los modelos de nucleación y difusivo.

<b>TABLA DE CONTENIDOS</b>	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN	9
1.1 Generalidades de los procesos de preparación metalúrgica	9
1.1.1 Método de concentración magnética	10
1.1.2 Método de peletización	13
1.1.3 Método de reducción	19
1.1.3.1 Procesos con reductor en fase gaseosa	19
1.1.3.2 Procesos con reductor sólido	19
1.1.3.3 Procesos de reducción en estado líquido	21
1.2 Antecedentes de la reducción carbotérmica de menas y minerales de hierro cubanos	24
1.3 Termodinámica del proceso de reducción carbotérmica	28
1.3.1 Condiciones que gobiernan la prerreducción de pelets en verde	30
1.4 Modelación estadística de los resultados experimentales	35
1.5 Cinética del proceso de reducción carbotérmica	36
1.6 Conclusiones del capítulo 1	42
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	43
2.1 Toma y preparación de la muestra de colas de Nicaro	43
2.2. Caracterización de las colas de Nicaro	43
2.2.1 Composición mineralógica	45
2.2.2 Análisis granulométrico de las colas de Nicaro	46
2.3 Procedimiento para la obtención de lupias de arrabio a partir de las colas de Nicaro	46
2.3.1 Método de concentración magnética de las colas de Nicaro	47
2.3.2 Método de peletización del concentrado de hierro	47
2.3.2.1 Aglomerantes empleados en el método de peletización	50
2.3.2.2 Condiciones de trabajo del disco peletizador	53
2.3.2.3 Selección del tamaño de los pelets	54

2.3.3 Proceso de reducción	55
2.4 Selección de las condiciones experimentales y la matriz experimental	57
2.5 Preparación de los pelets reducidos, las probetas de arrabio y las escorias para su caracterización	58
2.6 Procesamiento de los datos experimentales	60
2.6.1 Metodología para la determinación del modelo estadístico matemático	61
2.6.2 Metodología para la determinación de los modelos cinéticos	62
2.7 Conclusiones del capítulo 2	64
<b>CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	<b>64</b>
3.1 Resultados de la concentración magnética	64
3.2 Análisis de los aglomerados obtenidos por el método de peletización	65
3.3 Análisis de los productos de la reducción carbotérmica	66
3.3.1 Análisis de la composición química de las lupias	68
3.3.2 Análisis microestructural de las lupias	70
3.3.3 Análisis de las escorias generadas en la reducción carbotérmica	73
3.3.3.1 Análisis de la composición granulométrica y química de las escorias	73
3.3.3.2. Resultados del análisis densométrico de las escorias	74
3.3.3.3. Características mineralógicas de las escorias obtenidas a partir de las corridas experimentales 13 y 15	75
3.4. Análisis de los modelos estadísticos matemáticos obtenidos a partir de los resultados experimentales	77
3.5. Análisis de la Influencia de la variación de los valores de las variables independientes en la recuperación de los elementos de aleación	82
3.6. Adecuación de los resultados experimentales a los modelos cinéticos	
3.6.1 Determinación del modelo cinético empleando el método de ajuste de las funciones $f(\alpha)$	85
3.6.2. Análisis del modelo cinético combinando el método de cinética libre con el integral	87
3.6.3 Análisis de la respuesta promedio del sistema reaccionante estudiado	88
3.6.4 Análisis de la validación de los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos	90
3.7 Análisis de los Indicadores técnicos de operación del procedimiento para	

obtener hierro a partir de las colas de Nicaro	91
3.8 Aporte en la dimensión ambiental	94
3.9 Valoración económica	95
3.10 Conclusiones del capítulo 3	96
CONCLUSIONES GENERALES	98
RECOMENDACIONES	100
PRODUCCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR DEL AUTOR	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen dos rutas principales para la reducción de minerales de hierro y posteriormente la fabricación de acero. Estas rutas conocidas como Horno Alto – Convertidor y Reducción Directa (RD) – Horno de Arco Eléctrico (HAE), son procesos que producen la mayoría del acero que se consume en el mundo. La primera vía es eficiente, pero existe la tendencia de ser sustituida por el proceso de reducción directa en forma de miniplantas integradas que utilizan la vía RD - HAE (Aguilar, 1991).

En el período comprendido entre el año 2010 y el 2012, se produjeron como promedio  $1\,504,92 \times 10^6$  t de hierro en el mundo, siendo el principal productor China, con el 45,57 % del total ( $685,75 \times 10^6$  t), seguido por Japón ( $108,14 \times 10^6$  t), Estados Unidos de América ( $85,196 \times 10^6$  t), la India ( $73,34 \times 10^6$  t) y Rusia ( $68,74 \times 10^6$  t). Estos cinco países agruparon el 67,86 % de la producción mundial de hierro, la que ha sido dominada por el horno alto; en los últimos tres años fueron producidas un promedio de  $1\,084,08 \times 10^6$  t de arrabio; además de  $70,62 \times 10^6$  t de hierro esponja o DRI, siglas del término en inglés Direct Reduced Iron (Steel Statistical Yearbook, 2013).

El principal inconveniente del empleo del horno alto es el tipo de combustible que usa (carbón de coque). El consumo mundial de carbón de coque al cierre del 2012 fue de  $290 \times 10^6$  t, de un total de  $1\,208 \times 10^6$  t de carbón (World Coal Association, 2012).

Conjuntamente al problema del coque, está lo relacionado con la alta escala de producción de un horno alto (entre  $1,0$  y  $4,5 \times 10^6$  t de arrabio anuales), la cual le confiere poca flexibilidad. Para reducir la elevada dependencia del coque se ha producido una intensa revolución tecnológica del proceso de horno alto en los aspectos complementarios entre sí, de elevación de la temperatura del viento y de inyección de hidrocarburos a principios de los años 60 o de finos de carbón a principios de los años 80 (Conejo, 2000).

El proceso que se emplee como alternativa al horno alto, tomando como referencia su volumen de producción, deberá reunir las siguientes características especiales: que permitan eliminar o depender a un mínimo del coque, con el empleo de materia prima más barata; eliminar la etapa previa de aglomeración de los finos de mineral de hierro; obtener un producto libre de escoria; aumentar el índice de productividad; lograr un menor consumo de energía; disminuir los costos de inversión y operación; realizar un mantenimiento fácil y de bajo costo; conseguir una operación fácil, flexible y libre de riesgos; así como desarrollar un proceso no contaminante del ambiente (Conejo, 2000).

En Cuba la producción de aceros se realiza en dos acerías, en Acinox Tunas y la empresa "José Martí", con el empleo del 100 % de chatarras de acero mediante la vía del horno de arco eléctrico. La empresa de materias primas, le suministra la chatarra de acero a las acerías a un precio inferior al del mercado internacional (la quinta parte aproximadamente); la paulatina disminución de la chatarra de acero ha provocado un desabastecimiento en el sector siderúrgico, su alto costo de adquisición en el mercado internacional, influye negativamente en los costos de producción del acero en este sector (Ferreiro, 2013).

Desde el año 2000 hasta el 2004 la principal afectación en la producción de acero lo constituyó el déficit de energía eléctrica; a partir de ese año comenzaron a disminuir las afectaciones por esta causa y a mediados del 2005 el déficit de chatarras de acero comenzó a ser la principal afectación en la producción de acero en Cuba (Trotman, 2010).

La mayor reserva de hierro en Cuba se encuentra en los residuos sólidos industriales del proceso de obtención de níquel (Colas), tanto por la vía carbonato amoniacal o proceso Caron (empresa "Comandante René Ramos Latour", en Nicaro y "Comandante Ernesto Guevara", en Moa), como por la lixiviación ácida a presión (empresa "Comandante Pedro Sotto Alba", en Moa), los que se encuentran almacenados en represas de colas (Ferreiro, 2013).

En Cuba, a pesar de contarse con decenas de millones de toneladas de estos residuales, no es factible el empleo de hornos altos para su procesamiento, debido a que no se cuenta con yacimientos de carbón coquificable, que justifique la instalación de uno de estos agregados metalúrgicos; de ahí la necesidad de emplear un proceso alternativo al horno alto para procesar estos residuos industriales (Ferreiro, 2013).

Se define como **situación problemática** la existencia de un déficit de materiales de carga para la producción de aceros en el sector siderúrgico nacional, unido al no aprovechamiento del hierro existente en los residuos sólidos industriales de la empresa “Comandante René Ramos Latour” de Nicaro.

Los aspectos señalados llevaron a enunciar el siguiente **problema científico** de la investigación: La ausencia de un procedimiento científicamente fundamentado, que demuestre la factibilidad técnico económico del tratamiento metalúrgico de las colas de la empresa “Comandante René Ramos Latour” de Nicaro, para la obtención de un producto siderúrgico (lupias de arrabio).

La **actualidad** del problema se evidencia en responder a uno de los programas fundamentales de la política investigativa del antiguo Ministerio de la Industria Sideromecánica (hoy Ministerio de Industrias), así como al Programa Territorial de Ciencia e Innovación Tecnológica (PTCIT 06: Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible) de la Delegación Holguín, perteneciente al Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente; garantizando una base teórica y metodológica para el tratamiento de los residuos de la industria del níquel para su utilización con fines siderúrgicos.

El problema así planteado define como **objeto de la investigación** el procedimiento para la obtención de lupias de arrabio a partir de las colas de Nicaro y como **campo de acción** la fundamentación de los métodos de concentración magnética, de peletización y de reducción carbotérmica para la obtención de lupias de arrabio.

Se propone como **objetivo general** de la investigación: Fundamentar científicamente un procedimiento para la obtención de lupias de arrabio de calidad comercial como

sustituto parcial de la chatarra para la producción de acero, a partir del tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro.

El trabajo de investigación que se desarrolla es orientado por la siguiente **hipótesis científica**: Con la aplicación del tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro donde se empleen los métodos de concentración magnética, de peletización y de reducción carbotérmica, es posible la obtención de lupias de arrabio de calidad comercial para ser empleadas como materia prima en el sector siderúrgico.

Para alcanzar el objetivo de la investigación se proponen los siguientes **objetivos específicos**:

1. Obtener lupias de arrabio a escala de laboratorio a partir de las colas de Nicaro, mediante un procedimiento tecnológico, en base a los métodos de concentración magnética, de peletización y de reducción carbotérmica.
2. Caracterizar química, física y mineralógicamente las colas de Nicaro y las escorias, luego de ser aplicados los métodos de concentración magnética, de peletización y de reducción carbotérmica, así como el comportamiento químico físico y microestructural de las lupias de arrabio.
3. Determinar el comportamiento de los elementos Fe, C, Si, Mn, Cr, Ni, Co, V, Cu, S y P en las colas de Nicaro, en el concentrado magnético y en las lupias de arrabio luego de ser aplicados los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica.
4. Obtener los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos para predecir el parámetro tecnológico grado de reducción del hierro, en función de la temperatura, la basicidad, la relación  $C_F / Fe_T$  y el diámetro del pelet, en el proceso de reducción carbotérmica.

Constituyen **novedades científicas** el establecimiento de un procedimiento para el tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro con el empleo de los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica para la

obtención de lupias de arrabio con calidad comercial, fundamentado científicamente en los aspectos siguientes:

1. Caracterización química, granulométrica y mineralógica de las escorias generadas, así como la revelación del comportamiento químico y microestructural de las lupias arrabio.
2. Determinación de la relación funcional existente entre las variables temperatura, la basicidad, la relación  $C_F / Fe_T$  y el diámetro del pelet mediante la obtención y validación de modelos estadísticos y cinéticos y mediante la recuperación de los elementos de aleación en las lupias.

El **aporte teórico** consiste en la obtención de los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos en los que se representa la relación existente entre el grado de reducción del hierro y las variables independientes estudiadas, así como la influencia de sus variaciones en la recuperación de los principales elementos de aleación en las lupias de arrabio.

Uno de los aportes novedosos que se realiza es el **metodológico**, al establecerse un procedimiento destinado al tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro, para la obtención de lupias de arrabio.

El **aporte económico** que se realiza con la investigación es que se logran obtener por primera vez, lupias de arrabio a partir de pelets autorreducibles del concentrado de hierro de las colas de Nicaro, con valiosos elementos aleantes, sin emplear coque metalúrgico, que presumiblemente pueden ser una potencial fuente de materia prima para el sector siderúrgico y traer consigo un impacto positivo para la economía del país. Se realiza la evaluación de un proyecto de inversión de una planta productora de 500 000 t de lupias de arrabio anuales mediante la tecnología ITMK3 (Iron Making Technology Mark 3).

Se evalúan distintos tipos de combustibles (el carbón antracita, el carbón metalúrgico, el carbón térmico, el carbón de coque y el de semicoque), obteniéndose los costos de producción y los resultados del valor actual neto (VAN), la tasa interna

de retorno (TIR) y el período de recuperación de la inversión (PRI) para los escenarios, el normal, el pesimista y el optimista.

Como **aporte social** se caracteriza la influencia de los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica, en la minimización de la carga contaminante al medio ambiente que provocan las colas de Nicaro de la empresa “Comandante René Ramos Latour”, la obtención de nuevos conocimientos científicos relacionados con el proceso de reducción carbotérmica de este producto, así como la satisfacción de parte de las necesidades de acero para la economía nacional y la posibilidad de retomar la producción de aceros inoxidable en Cuba lo que repercutiría en el desarrollo del país y en obras sociales, además de mayor entrada de moneda libremente convertible, producto a las exportaciones que inciden en la elevación del mejoramiento de la calidad de vida de la población.

Para la realización de la presente investigación se utilizó el **método dialéctico materialista** como soporte para la concepción general de la investigación, al permitir la orientación y enriquecimiento de los siguientes procedimientos y métodos:

***Del nivel teórico:***

- **Análisis – síntesis:** procedimientos teóricos empleados durante todo el proceso investigativo, especialmente en función de la fundamentación teórica, en la determinación de los presupuestos teóricos necesarios para la solución del problema científico de la investigación y para elaborar las conclusiones del trabajo.
- **Inducción - deducción:** procedimientos teóricos mediante los cuales a partir de los resultados obtenidos en la experimentación se pasó a proposiciones generales de la reducción carbotérmica, lo que permitió desempeñar un papel fundamental en la formulación de la hipótesis, así como las generalizaciones realizadas a partir de los modelos matemáticos y cinéticos obtenidos, mediante los cuales se pudieron realizar las inferencias estadísticas y deductivas. Los procedimientos teóricos se emplearon indistintamente en el desarrollo de los siguientes métodos:

- **Histórico:** para la realización del estudio de la evolución de los distintos procesos de reducción alternativos al horno alto que han existido, hasta los recientes procesos de fusión reductora, que permitió conocer el camino a seguir en la investigación.
- **Lógicos:** se emplearon para investigar las leyes generales y esenciales de los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica.

Dentro de los **métodos lógicos** fueron empleados los siguientes:

- **Hipotético - deductivo:** para verificar que a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel es posible obtener lupias de arrabio, así como inferir posibles valores de los grados de reducción y metalización, a partir de los modelos matemáticos obtenidos.
- **Método sistémico:** se empleó para caracterizar los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica alternativos al horno alto, mediante el estudio de los distintos procesos existentes, aplicados o no de forma industrial, así como la relación entre ellos.

***Del nivel empírico:***

- **La observación científica:** se empleó en la etapa inicial de la investigación en el diagnóstico del problema, lo que fue de gran utilidad en el diseño de la misma. En el transcurso de la investigación se utilizó en la comprobación de la hipótesis científica y posteriormente para predecir los posibles valores de los grados de reducción a partir de los modelos obtenidos.

Como método, **la observación científica**, se empleó en la percepción directa del objeto de investigación, permitió conocer la posibilidad real de obtención de lupias de arrabio a partir de los residuales industriales empleados, mediante la percepción directa de las variables explicativas prefijadas, minimizando las posibles fuentes de introducción de errores durante la experimentación y la preparación de las muestras

enviadas para las distintas técnicas de análisis empleadas en la presente investigación.

- **Método de la medición:** se empleó para realizar los experimentos con los valores prefijados de las variables independientes, así como al atribuirles valores numéricos, al calcular los valores de las variables dependientes una vez realizados los análisis químicos de las muestras reducidas.

En la presente investigación no bastó con la realización de las mediciones, sino que fue necesaria la aplicación de diferentes procedimientos que permitieron revelar las tendencias y las relaciones del fenómeno de los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica, muestra de ello son los siguientes procedimientos estadísticos empleados:

- **Estadística descriptiva:** procedimiento empleado para describir el comportamiento de los indicadores cuantitativos obtenidos en la medición, mediante la recolección, la organización, la tabulación, la presentación y la reducción de la información. Se utilizaron los estadígrafos media aritmética, la varianza, la desviación típica y el coeficiente de determinación.
- **Estadística inferencial:** procedimiento empleado en la interpretación y valoración cuantitativa de las magnitudes de las variables estudiadas en la reducción carbotérmica, determinándose sus relaciones cuantitativas, mostradas en forma de modelos estadísticos matemáticos y cinéticos.

Dentro de los métodos empíricos **el experimento**, se empleó para determinar la influencia de las variables independientes en el grado de reducción; empleándose el **diseño experimental factorial completo**, el que facilitó la determinación del número de pruebas a realizar en la experimentación, en función del número de factores a estudiar y a su número de niveles.

## **CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN**

## **1 MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN**

La obtención de materias primas metalizadas, a partir de los residuales sólidos de la industria niquelífera, como sustitutos parciales de la chatarra de acero, constituye el principal problema estratégico a resolver para el desarrollo de la industria siderúrgica en Cuba, debido a que su agotamiento ha obligado a que se realicen importaciones de chatarras, con el consiguiente aumento del costo de producción del acero (Trotman, 2010).

En el presente capítulo se establece como objetivo el análisis de las bibliografías existentes, que permitan definir el estado del arte relacionado con los procesos de preparación metalúrgica de las menas de hierro como la concentración magnética, la peletización y los procesos de reducción carbotérmica alternativos al horno alto, tanto a escala mundial como en Cuba.

### **1.1 Generalidades de los procesos de preparación metalúrgica**

El objeto del procesamiento de minerales, siempre es el mismo, o sea, separar los minerales en dos o más productos con los valores en los concentrados, la ganga en las colas y las partículas "entrelazadas" en los medios. Tales separaciones nunca son perfectas, así que gran parte de los medios producidos son de hecho, partículas fuera de lugar, es decir, partículas que idealmente se debieron incorporar al concentrado o a las colas (Wills, 1987).

En el presente epígrafe se describen las generalidades de los procesos de preparación metalúrgica empleados, tales como los métodos de concentración magnética de peletización y de reducción carbotérmica, donde se revelan las principales novedades en la presente investigación.

### **1.1.1 Método de concentración magnética**

A los métodos especiales de enriquecimiento habitualmente se refieren los métodos magnéticos, los eléctricos y algunos otros métodos de enriquecimiento, por ejemplo el enriquecimiento por el color, por el rozamiento, por la forma, por el grosor y por la resistencia. Los métodos magnéticos se usan ampliamente para el enriquecimiento de los minerales de metales ferrosos y raros, la regeneración del ferrosilicio y la magnetita en instalaciones para la separación de los materiales en suspensiones pesadas y virutas de hierro colado; para la extracción de las impurezas ferruginosas de los abrasivos, de las materias primas de vidrio y cerámica; para la extracción de objetos de hierro casuales en distintos materiales con el fin de evitar la rotura de las trituradoras y otras máquinas y para extraer la chatarra de hierro de las escorias de la producción metalúrgica (Dercach, 1981).

Según Dercach (1981) para el enriquecimiento de los minerales débilmente magnéticos, los métodos magnéticos se emplean más raramente en comparación con el enriquecimiento de los minerales de magnetita, al enriquecimiento magnético en separadores con campo fuerte se someten los minerales manganíferos, de limonita y de siderita, los concentrados bastos de minerales de los metales raros, las arenas cuarzosas, pegmatitas, los feldespatos y los materiales abrasivos.

De acuerdo con los criterios de este mismo autor (Dercach, 1981) el método magnético de enriquecimiento de los minerales está basado en la utilización de la variedad de las propiedades magnéticas de los componentes del mineral o material que se someten a la separación. El enriquecimiento magnético se realiza en separadores magnéticos, sus particularidades características son la existencia de un campo magnético en sus zonas de trabajo. Al moverse el mineral o material a través del campo magnético del separador, bajo la influencia de la fuerza de atracción magnética, las partículas con distintas propiedades magnéticas se desplazan por diferentes trayectorias, lo que permite separar las partículas magnéticas de las

partículas amagnéticas, en algunos separadores se prevé la separación de varios productos magnéticos diferentes entre sí.

Además de la fuerza de atracción magnética, sobre las partículas de material que se desplazan por la zona de trabajo del separador, influyen las fuerzas mecánicas, la fuerza de gravedad y en algunas construcciones de las máquinas, también la fuerza centrífuga y la resistencia del medio al movimiento de las partículas. Durante la separación de partículas finas, influye fuertemente la fuerza de cohesión molecular, condicionada por la gran superficie específica del material fino.

Para la separación de las partículas magnéticas y amagnéticas en el campo magnético del separador, la fuerza magnética de atracción  $\sum f'_{mag}$  (figura 1 del anexo 1) que actúa sobre las partículas magnéticas debe superar a la resultante de todas las fuerzas mecánicas ( $\sum f'_{mec}$ ), lo que incluye también las fuerzas de cohesión y de resistencia del medio (Dercach, 1981).

Las colas de Nicaro debido a sus características físico - químicas y mineralógicas, es una mena compleja para su explotación industrial, de su análisis espectral se conoce que las colas de Nicaro están constituidas fundamentalmente por los elementos Fe, Si, Al, Mg y Cr, en menor cantidad existe níquel y pequeñas cantidades de los elementos Bi, Co, Cd, Ti, Mo, y P, según reporte de Leyva (2007). Fernández (1979) y Ponce et al. (1983) encontraron otros elementos más: K, Na, S, y C, en el orden de las centésimas el potasio y en el de las décimas los restantes.

El contenido de hierro de las colas de Nicaro oscila entre 38,40 y 44,20 %, por lo que se infiere que el residual en estudio constituye una mena pobre en hierro, que necesita beneficiarse para su aprovechamiento (Leyva, 2007).

En Mejanoobr, Leningrado, en el año 1961 a partir de las colas de Nicaro con 41,22 % de hierro y 0,87 % de cromo se propuso un esquema de separación magnética de baja intensidad con 8 etapas, obteniéndose un concentrado con 77,0 % de recuperación en peso, con contenido de hierro del 58,0 % y de cromo del 0,93 %, el concentrado tuvo un 77,6 % de recuperación en peso, a partir de las colas con un

41,22 % de hierro y 0,87 % de cromo (CIS, 1970). Según el informe, el contenido de hierro del concentrado magnético no alcanzó el 60,0 %, además de ello, las experiencias obtenidas en la práctica en el Centro de Investigaciones Siderúrgicas con el empleo de instalaciones a escala de banco no superan el 55,0 % de hierro.

En el 1971 en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de España, se realizaron investigaciones a escala de laboratorio, a petición del Ministerio de la Industria Básica de Cuba, con el objetivo de obtener superconcentrados a partir de las colas de Nicaro, descartándose la imposibilidad de su obtención, la ley máxima de hierro obtenida fue de 59,4 %, a partir de 45,1 % de hierro total, por lo que el posible aprovechamiento siderúrgico que se le podría dar a este material sería su empleo en la carga de horno alto, y horno eléctrico de cuba baja (Leyva, 2007).

Durante toda la década del 70 continuaron las investigaciones de los residuos sólidos de la industria del níquel y los minerales del grupo de yacimientos de hierro en Santiago de Cuba con fines siderúrgicos, tanto en el país como en el extranjero (en Moscú, en Leningrado, en España, en Japón, en Rumanía, en México, en Polonia y en Dinamarca). Todas ellas contribuyeron para que se construyera una planta piloto para el beneficio de las colas de Nicaro, con la cual fueron obtenidas y enviadas entre los años 1982 y 1983 hacia la antigua Unión Soviética, 12 000 t de concentrado de hierro (CIS, 1988).

A partir de las investigaciones realizadas en los años 1982 y 1983 (CIS, 2005), se conoce que en comparación con los minerales de hierro convencionales que se procesaban entonces para la producción de acero al carbono, las colas de Nicaro constituyeron un mineral poco común, debido a los contenidos de cromo y residuos de níquel y cobalto, una granulometría muy fina y propiedades magnéticas más débiles que la magnetita natural.

En el informe sobre las corridas industriales de concentrado de hierro cubano en horno alto y obtención de acero en oxiconvertidores, realizadas con especialistas cubanos y soviéticos en instalaciones de la antigua Unión Soviética (CIS, 1983), se

plantea que el contenido de hierro total del concentrado enviado fue de 52,1 %, a partir del cual fueron obtenidas 3 100 t de sinter con un contenido promedio de hierro total de 51,2 %.

Plantea CIS (2005) que de los resultados obtenidos por otras plantas de beneficios metalúrgicos y los obtenidos en la planta piloto de beneficio de Nicaro en la década del 80, se considera que el concentrado que se obtiene de las colas de Nicaro tiene una calidad media, aceptable para su utilización industrial, así como los índices de la operación de beneficio considerados también de nivel medio.

Por lo antes expuesto, se considera por parte de CIS (2005) que las colas de Nicaro han sido ampliamente estudiadas por la vía separación magnética húmeda de baja intensidad (SMHBI), desde la escala de laboratorio hasta la piloto, la composición química de concentrados de hierro obtenidos desde la década del 70 hasta la actualidad han oscilado entre 52,8 y 57,10 %.

Estos resultados permiten confirmar la separación magnética como una etapa importante del procedimiento seguido, por cuanto permite el aumento del contenido de hierro de las colas, por lo que se formula la primera **hipótesis científica experimental**: al someter la muestra de colas empleada a un proceso de concentración magnética, con el empleo de un separador magnético por vía húmeda y de baja intensidad, se podrá aumentar el contenido de hierro de las colas entre un 10 y un 15 % en peso.

### **1.1.2 Método de peletización**

Considera Ferreira (1992) que la nodulización o granulación, es el proceso que consiste en la formación de granos o esferas de tamaño variable, mediante la unión por diversos medios de las partículas que componen los materiales pulverulentos. Otros nombres empleados indistintamente son: la aglomeración y la peletización. El término peletización es de uso frecuente cuando se emplean minerales de hierro (Ban, 1951; Bryk, 1986; Baliarsingh, 2008; De la Fuente 2012).

En la industria siderúrgica, se comenzó a aplicar la aglomeración del mineral de hierro por Gróndal, en Finlandia, en el año 1899 (Gróndal, 1911). Con el empleo de silicato de sodio como agente aglomerante, el alemán Brakelsberg (1933) fabricó bolas que coció a baja temperatura: los resultados fueron tan esperanzadores que llevaron a la construcción de una planta piloto en Rheinhausen.

Merecen también mencionarse los estadounidenses Ban (1951), Stowasser (1952) y Cooke (1955), quienes reconocieron en los pelets, una materia prima de primera calidad para la fabricación de hierro. Sus trabajos permitieron resolver el problema del aprovechamiento de las importantes reservas minerales de la región de los Grandes Lagos.

Plantea Ferreira (1992) que en un principio, la peletización fue desarrollada como un método complementario de la sinterización, para tratar los concentrados demasiado finos y ser sinterizados de la forma tradicional. En vista de los resultados obtenidos, la aplicación del método se extendió tan rápidamente, que incluso, algunos concentrados de grano grueso que podían ser utilizados sin problemas en un proceso de sinterización, se molían a un tamaño más fino para poder ser peletizados. La peletización según (Ferreira, 1992), proporciona un producto homogéneo, no sólo en sus características físicas, sino también en su composición química. Su forma esférica, su uniformidad de tamaño con un estrecho margen de dimensiones, da como resultado una carga apta para ser distribuida uniformemente en el horno alto, reducción en la formación de canales y un buen contacto gas - sólido con buena transferencia de masa y calor; además pueden tener una alta ley en hierro junto con buena porosidad.

Consideraciones de este mismo autor, es que si los materiales presentan una granulometría inferior a 200  $\mu\text{m}$  sólo es posible emplear el proceso de peletización para obtener aglomerados, debido a que la sinterización no resulta un método idóneo y el briqueteado ocasiona costos de producción notablemente elevados.

Srb (1988) plantea que la composición granulométrica de la materia prima a peletizar es esencial para obtener peletizados con la resistencia a la compresión requerida (entre 20 y 50 N para pelets con 14 mm de diámetro); esto se debe al comportamiento de la cohesión de las partículas y a la cinética de la formación de los pelets; se considera una regla general que con materiales de menor granulometría se obtienen pelets con mayor resistencia a la compresión.

Considera Srb (1988) que un exceso de partículas con granulometría hasta 0,2 mm puede ser peletizado con satisfactoria resistencia, si la materia prima contiene un suficiente contenido de finos; plantea además que la peletizabilidad está cerradamente conectada con la distribución granulométrica de las partículas y del contenido de partículas inferiores a 0,04 mm; el contenido de esta clase granulométrica es decisivo para la peletizabilidad y la resistencia de los pelets en verde, estas propiedades se incrementan con el aumento del contenido de dicha clase; a partir del 60 % del contenido de la clase menor que 0,04 mm la resistencia a la compresión es superior a 10 N.

Srb (1988) al determinar el efecto del contenido de finos en la resistencia a la compresión de pelets en verde plantea que el área de superficie específica está marcadamente relacionada con la composición granulométrica del material a peletizar. La relación de las dos variables difiere para varios materiales; para que un material pueda peletizar, generalmente debe tener un área de superficie específica entre 1 600 y 2 100 cm<sup>2</sup>/g; para alcanzar este grado de fineza el material debe ser molido para producir entre 60 y 90 % de partículas inferiores a 0,04 mm.

Además de la naturaleza del material que se involucra en la peletización influye el tiempo de peletizado considera Srb (1988), no obstante, para el mineral de magnetita con un área de superficie específica de 2 000 cm<sup>2</sup>/g se obtiene una resistencia aproximada de 20 N tanto para 12 como para 20 minutos de peletización y para un área de superficie específica aproximada de 1 600 cm<sup>2</sup>/g tanto para 8, 12 como para 20 minutos es poca la diferencia en la resistencia de los pelets.

Pietsch (1966) consideró que el factor principal que influye en la calidad del proceso de peletización se expresa en términos de una fracción de la velocidad de rotación del disco peletizador crítica ( $rev/min$ ) en el que el material en el disco deja de peletizarse y no rueda por el plato bajo la acción de la fuerza centrífuga. Generalmente es aceptado el valor óptimo de  $rev/min$  ( $n_{opt}$ ) como:

$$n_{opt} = 0,75 \cdot n_{crit} \quad (1.1)$$

Klatt (1958) determinó la siguiente expresión aproximada para establecer el número de  $rev/min$  más conveniente:

$$n = \frac{22,5}{\sqrt{D}} \quad (1.2)$$

Donde  $D$  es el diámetro del disco peletizador en metros.

Por su parte Boucraut (1970) para determinar el valor crítico de  $rev/min$  que incluye el efecto del ángulo de inclinación del disco ( $\alpha$ ) empleó la ecuación siguiente:

$$n_{crit} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \cdot \sqrt{\text{sen } \alpha} \quad (1.3)$$

Al comparar los valores que se obtienen de las ecuaciones 1.1 y 1.2 con los valores reales empleados para diferentes tipos de discos peletizadores (Srb, 1988) se concluye que los valores reales de  $rev/min$  instaladas oscilan entre 0,45 y  $0,50 \cdot n_{crit}$ .

La granulometría de los pelets elaborados en discos depende del modo en que son alimentados la materia prima y el agua, unido a los principales parámetros como son: diámetro del disco, inclinación y el número de revoluciones (Srb, 1988).

Plantea CIS (1970) que en Corea, en el 1969, en el período de tiempo comprendido desde finales de septiembre hasta el 12 de diciembre, fueron peletizadas colas de Nicaro a escala piloto, utilizando entre 0,9 y 1,5 % en peso de bentonita como agente aglomerante (3 000 t de colas y 20 t de bentonita cubana) con el objetivo de obtener semiacero; fue empleado un peletizador de disco con un diámetro de 1,1 m y una altura de las paredes de 200 mm, se empleó una velocidad de rotación de 17  $rev/min$ , se obtuvieron pelets crudos entre 10 y 15 mm de diámetro, con resistencia entre 5, 54 y 26,40 N.

En Mejanoobr, Leningrado (CIS, 1972) los investigadores demostraron la posibilidad de obtener un material aglomerado con la mezcla de las colas de Nicaro con minerales del grupo de yacimientos de hierro en Santiago de Cuba, la variante de la sinterización sería de gran utilidad e imprescindible para un posterior tratamiento en horno alto o mini horno alto, pero si se tiene en cuenta que en Cuba no se cuenta con reservas de carbón coquificable y debido a su elevado precio en el mercado internacional, unido a lo complicado de la explotación de los yacimientos de Santiago es que esta variante no resultó atractiva.

Según el análisis realizado a las bibliografías sobre la posibilidad de obtener pelets a partir de las colas de Nicaro y a partir de mezclas con minerales del grupo de yacimientos de hierro en Santiago de Cuba, las teorías existentes no fundamentan la existencia de un procedimiento para la obtención de pelets autorreductores a partir del concentrado de las colas de Nicaro y carbón antracita, y no se ha precisado cual de los agentes aglomerantes (bentonita o cal) tiene un mejor comportamiento en las operaciones de peletización y reducción.

Las bentonitas tienen la capacidad de formar gel con una gran superficie específica lo que hace posible que porcentajes en peso entre 0,5 y 1,5 % sean suficientes para aglomerar menas y minerales de fina granulometría (Srb, 1988). Además considera este mismo autor que la cal se emplea como agente aglomerante, para mejorar la reducibilidad de la mena, así como en la absorción de los gases industriales.

Horcalsa (2013) plantea que la cal es más reactiva que el carbonato de calcio (materia prima para fabricar cal), ella juega un papel importante en el control de las emisiones de gases que contaminan al ambiente, es usada para remover gases, particularmente de dióxido de azufre y de cloruro de hidrógeno.

Un factor que influye en el proceso de reducción carbotérmica es la basicidad de los pelets, de acuerdo a la experiencia adquirida por los investigadores que llevaron a cabo en Corea la corrida industrial de obtención de semiacero, a partir de las colas de Nicaro, con el empleo de la tecnología Krupp - Renn (CIS, 1970), determinaron

que la basicidad requerida para obtener lupias se encuentra en el rango de 0,24 a 0,25. No obstante en dicha investigación el material empleado fue las colas de Nicaro, sin la concentración magnética previa.

Por lo antes expuesto se formula la segunda **hipótesis científica experimental**: si se realiza un procedimiento para la peletización del concentrado de hierro de las colas de Nicaro con el empleo de bentonita y cal como agentes aglomerantes se podrán obtener peletizados autorreducibles con resistencia a la compresión superior a 20 N y se podrá determinar cuál de los agentes aglomerantes tiene un mejor comportamiento en el proceso de reducción carbotérmica para la obtención de lupias de arrabio.

Plantea Vanikov (1981) que otro factor que tiene gran importancia para la práctica metalúrgica y que está relacionado con el tipo y la cantidad de agente aglomerante que se emplee lo constituye la viscosidad de los fundidos de escorias, de ella depende la cinética de las reacciones metalúrgicas y los procesos de transferencia de masa en los fundidos. La viscosidad ejerce gran influencia sobre el valor de las pérdidas de los metales con las escorias, ya que de esta depende la cinética de la división de fases por licuefacción.

En la presente investigación se pretende estudiar el comportamiento de dos agentes aglomerantes (bentonita y cal) por lo que se hace necesario evaluar la influencia que puedan tener su adición en la formación de las lupias de arrabio.

En Vanikov (1981) se plantea que la dependencia de la temperatura entre la viscosidad de los fundidos de escoria y la composición se manifiesta de distintas maneras. La escasa movilidad de los grandes aniones de silicio y oxígeno rígidamente enlazados, dificulta el proceso de cristalización en estos fundidos. Esto se refleja en que al alcanzar la temperatura de liquidus, la escoria se comporta como un líquido sobreenfriado. La viscosidad del fundido aumenta en forma suave con la disminución de la temperatura y después de alcanzar el liquidus.

Expresa además este autor que absolutamente de otra forma se comporta la escoria básica con menor concentración de sílice. Al alcanzar la temperatura de liquidus, transcurre la cristalización rápida de la escoria como resultado de la precipitación del fundido de los componentes refractarios, se afirma además que la heterogeneidad de la escoria lleva al crecimiento brusco de la viscosidad.

A partir de este postulado se formula la tercera **hipótesis científica experimental**: Si se tiene en cuenta que al emplear cal como agente aglomerante se introduce otro agente escorificante al pelet autorreducible, ello trae consigo que la escoria sea más heterogénea, y a su vez pueda ser más viscosa, lo que puede traer aparejado dificultades en la separación de las fases lupias – escoria.

### **1.1.3 Método de reducción**

En la actualidad se dispone de una gran cantidad de procesos alternativos al horno alto que permiten obtener hierro. Todos ellos se pueden agrupar en dos grupos: procesos de reducción en estado sólido y procesos de reducción en estado líquido (smelting) (Conejo, 2000).

Los procesos de reducción directa se pueden clasificar además, de acuerdo con el tipo de reductor en procesos que utilizan reductor sólido, o procesos que utilizan reductor en fase gaseosa. Actualmente existe una gran variedad de estos procesos, sin embargo, una gran parte de ellos no ha alcanzado la etapa comercial. Al cierre del 2011 los procesos que emplearon reductor gaseoso representaron el 76,35 % de la producción mundial de hierro esponja (World direct reduction statistics, 2011).

#### **1.1.3.1 Procesos con reductor en fase gaseosa**

Conejo (2000) considera que los procesos con reductor en fase gaseosa más importantes comercialmente son los procesos Midrex y HYL; ambos representan el 72 % de la producción mundial por esta vía (Steel Statistical Yearbook, 2012), pero tienen el inconveniente que se necesitan contenidos mínimos de hierro en las menas superiores a 64 %.

Los procesos con reductor en fase gaseosa requieren del suministro de gas natural para producir el gas reductor. Este producto energético es costoso en comparación con el carbón no coquificable. Para reducir costos de energía, o bien si la disponibilidad del gas natural es baja, se cuenta con una serie de procesos que operan con carbón como reductor (Conejo, 2000).

### **1.1.3.2 Procesos con reductor sólido**

En los procesos con combustibles sólidos el reductor principal es el carbono, el cual produce otro agente reductor gaseoso, el monóxido de carbono, responsable del incremento de la presión interna del horno. Al actuar el carbono sólido, la reducción se da, únicamente, en los puntos de contacto, con una actuación temporal, debido a que al formarse una capa de hierro metálico, la reducción ya no procede por contacto sino por difusión de átomos de carbono en el estado sólido. Finalmente, esto da menor penetración a los átomos de carbono, lo que da lugar a que el contenido de carbono sea menor que en los procesos con reductor gaseoso, entre el 0,1 y el 0,2 % (Conejo, 2000).

En el 2011 se mantuvieron operando en el mundo 54 módulos de reducción empleando carbón, con una capacidad de  $7,03 \times 10^6$  t (World direct reduction statistics 2011), la mayoría de estos procesos operan con la utilización de hornos de tipo rotatorio: SL/RN (Stelco-Lurgi – Republic Steel – National Lead), CODIR (Coal Ore Direct Iron Reduction), DRC (Davy Reduction Corporation), SILL (Sponge Iron India Limited), OSIL (Orissa Sponge Iron Limited), TDR (Tisco Direct Reduction), JSPL (Jindal Steel & Power Limited).

Conejo (2000) considera que esta unidad de reducción es tecnológicamente la más flexible de todas las conocidas en la técnica de la reducción directa, puede aceptar materiales de carga de una amplia variedad granulométrica, lo que permite la utilización de cargas con granulometrías inferiores a las señaladas para los procesos en hornos de cuba.

Chatterjee (1983) plantea que una de las desventajas presentes en estos procesos, al igual que en los agregados con reductores gaseosos, es el contenido mínimo de hierro en las menas a emplear, el cual supera el 60 %, además de los elevados costos de inversión y mantenimiento. En los procesos que emplean mineral de baja ley, en este tipo de horno (Proceso R - N), el producto resultante de la reducción es posteriormente sometido a trituración y separación magnética antes de ser empleado en la producción de acero.

Fruehan (1999) por su parte es del criterio de que el carbón no coquificable que se emplea en los hornos rotatorios debe tener un bajo contenido de cenizas, debido a que éstas reducen el volumen disponible del horno. Se prefieren contenidos máximos de ceniza del 24 %, su temperatura de fusión debe ser alta para evitar la formación de costras.

A pesar de la versatilidad de estos agregados metalúrgicos, si se tiene en cuenta el elevado contenido de ganga presente en las colas de la empresa "Comandante René Ramos Latour"; el hecho de que no se puedan separar las fases metal - escoria en ellos, imposibilita su empleo para tratar este residuo industrial.

Otro tipo de horno empleado en procesos base carbón es el Horno de Hogar Giratorio, con sus siglas en inglés RHF (Rotary Heart Furnace), destacándose el proceso IRON DYNAMIC, el cual se encuentra operando a escala industrial desde el año 1998, con una capacidad de 500 000 t (World direct reduction statistics, 2011).

Plantea Conejo (2000) que en este agregado metalúrgico, el mineral de hierro no está sujeto a esfuerzos mecánicos importantes, de manera que los pelets se pueden emplear sin la etapa de endurecimiento, lo que conlleva a un sustancial ahorro energético. La carga está compuesta generalmente por pelets compuestos, los cuales se forman a partir de una mezcla de finos de mena y de carbón, o bien es posible cargar directamente finos de mineral y carbón al horno.

Según Pillihuaman (2012) en los procesos autorreductores el agente reductor se encuentra dentro de la composición del aglomerado, el reactor es más compacto y no es necesario utilizar combustibles especiales como el costoso coque metalúrgico.

Lo antes planteado, motivó el desarrollo de nuevas tecnologías de fabricación de acero basado en la autorreducción (TECNORED, FASTMET, INMETCO, DRYIRON, REDSMELT, SHENWU, ITMK3) para producir el hierro metálico como una alternativa a las técnicas tradicionales. Su problema principal se debe a que los aglomerados autorreducibles con los aglutinantes inorgánicos pierden resistencia mecánica en el rango de temperatura de 1 100 a 1 450 K. Por otro lado (Nogueira, 2010) manifiesta que a temperaturas superiores a 1 450 K el aglomerado reducido comienza a sinterizar e incrementa nuevamente la resistencia.

### **1.1.3.3 Procesos de reducción en estado líquido**

El horno alto es la instalación metalúrgica en la que más se produce hierro líquido en el mundo, se denomina hierro de primera fusión o arrabio, al hierro que procede directamente del alto horno, en el cual se realiza la transformación del mineral en hierro; y se denomina fundición de hierro al producto no forjable, obtenido por una o varias fusiones del arrabio, solo o mezclado con materiales férreos o especiales (Pezzano, 1963).

De acuerdo a la norma europea EURONORM 1-81 "Definición y clasificación de arrabios" las lupias obtenidas pueden clasificarse como lupias de arrabio, por cuanto los contenidos de los elementos de aleación no exceden los límites máximos presentes en la norma.

Pezzano (1963) define como arrabio al producto metálico obtenido por la reducción de minerales de hierro en altos hornos, plantea que el mismo es frágil y no forjable y lo clasifica de dos formas:

- Arrabio gris: arrabio en el que la mayor parte del carbono se separa en forma de grafito al solidificarse el material; la superficie de fractura es de color gris (el material

generalmente se destina después de posteriores fusiones, para obtener piezas moldeadas)

- Arrabio blanco: es el arrabio en el que el carbono se presenta en forma de carburo de hierro (cementita), al solidificarse el material la superficie de fractura es de color blanco. El material es más duro y más frágil que el arrabio gris y se emplea, después de posteriores fusiones, para la fabricación de aceros, de fundición maleable y de fundición de hierro blanca.

Recientemente han surgido procesos alternativos al horno alto, denominados procesos de fusión reductora "smelting". Este término indica que la reducción del óxido de hierro se efectúa, aún parcialmente, en estado líquido. En general, en estos procesos, la reducción en estado sólido se efectúa en un reactor y la fusión - reducción en otro y se emplea carbón no coquificable (Conejo, 2000).

En estos procesos ocurren las mismas reacciones que en el horno alto, pero de una manera más controlada y acelerada. El mineral de hierro se reduce parcialmente, generalmente a wustita ( $FeO$ ) en el reactor de reducción y se transfiere por gravedad al reactor de fusión, donde el óxido de hierro entra en contacto con la escoria, siendo reducido por partículas de carbón o por carbono disuelto en el metal. En una sección intermedia entre ambos reactores se efectúan las reacciones de gasificación del carbono (Conejo, 2000).

El aumento de temperatura del baño metálico se ve limitado por la acción enfriante de la reacción de Boudouard y la transferencia de calor a través de una alta columna de escoria espumosa. Además de la baja transferencia de calor al baño metálico, el alto valor del calor sensible del gas de salida también contribuye a proporcionar una baja eficiencia térmica a los procesos de fusión reductora (Conejo, 2000).

Considera Conejo (2000) que los primeros trabajos sobre fusión reductora los condujeron Wiberg en 1938 y Engell en 1939. Sin embargo, no atrajeron mucha atención debido al gran interés que despertaron los procesos de reducción directa a

finales de los años cincuenta, el primer proceso de fusión reductora que alcanzó la etapa comercial fue el proceso COREX, en el que se empleó carbón no coquificable.

En el 1996 la colaboración entre Kobe Steel Companies y Midrex llevaron al desarrollo del proceso ITMK3, en el cual se empleó el horno de hogar rotatorio para convertir finos de menas de hierro y carbón pulverizado en nódulos de hierro casi puros, en el espacio de sólo diez minutos. En Minnesota, EUA, una planta piloto usó este proceso con una producción de 25 000 t anuales. Dicha planta alcanzó su etapa comercial en enero del 2010 (Kobe steel group news (a), 2010).

Los procesos ITMK3 constituyen una nueva generación de la tecnología Midrex. Los materiales de carga son pelets en verde (sin piroconsolidar), elaborados con finos de mena de hierro o residuales de acerías en forma de polvos, de carbón y de aglomerantes. El horno opera a una temperatura superior a 1 623 K, los productos de la última zona de calentamiento son gotas de hierro fundido, las que se separan de la escoria (Kobe steel group news (b), (c), (d), (e), (f), (g), 2010).

Esta tecnología permite usar varios tipos de materiales, por lo que es flexible en cuanto al tipo de combustible a emplear: carbón no coquificable, coque de petróleo u otros materiales que contengan carbón. En el proceso tecnológico pueden ser empleadas menas con baja ley de hierro (Hares Engineering, 2009)

Con la salida de la planta comercial de ITMK3, Kobe Steel se ha desarrollado rápidamente, con el objetivo de generalizar este proceso en los mercados del mundo. Como un pionero de esta tecnología, Kobe Steel ha trabajado en los proyectos de nódulos de hierro en América del Norte, Vietnam, India, Rusia, Australia y otros países, con una capacidad de producción acumulativa de varios millones de toneladas de nódulos de hierro (Kobe Steel LTD, 2011).

Con la introducción de este proceso, se han minimizado los niveles de emisiones de dióxido de carbono y de inversión de capital, por lo que es muy conveniente para desarrollar las industrias siderúrgicas en los países en vías de desarrollo, con un menor impacto en el medioambiente.

En estudio realizado por HATCH (Consultoría de Ingeniería y Ejecución de Proyectos) en el 2009 fueron evaluadas varias tecnologías existentes para la producción de hierro tales como: horno alto, Midrex base gas y carbón, HYL base gas y carbón, Hismelt, Romelt, Technored, Corex, Finex, 4RK y fundidor (cuatro hornos rotatorios kiln y un fundidor), 2RH y fundidor (dos hornos de hogares rotatorios y un fundidor) y el proceso ITMK3. Para ello emplearon una rigurosa metodología de selección de la tecnología más factible técnica y económicamente, seleccionándose los procesos que emplean hornos de hogares rotatorios (2RH y fundidor) y entre ellos el proceso ITMK3 como el más factible (Gordon, 2009).

## **1.2 Antecedentes de la reducción carbotérmica de menas y minerales de hierro cubanos**

Los depósitos de lateritas en Cuba constituyen una de las mayores reservas de níquel en el mundo (Cartman 2012). En el año 1905, la Bethlehem Cuban Iron Co, en la planta de Pensylvania obtuvo el primer acero del mineral del yacimiento actual "Pinares de Mayarí"; el mineral era nodulizado en hornos rotatorios de calcinación con quemadores a base de carbón pulverizado y exportado hacia los Estados Unidos de América (2 162 000 t entre el 1910 y el 1915), eran fundidos en altos hornos, produciéndose una aleación que se le llamó arrabio Mayarí con la composición química siguiente: C: entre 3,8 y 4,5 %; Si: entre 0,25 y 2,25; P: máximo 0,10 %; S: máximo 0,05 %; Mn: entre 0,6 y 1,0 %; Cr: entre 1,6 y 2,5 %; Ni: entre 0,8 y 1,25 %; Ti: entre 0,10 y 0,20 %; V: entre 0,05 y 0,08 % (Awad, 1966).

En 1923 la Bethlehem Steel Co impulsó las ventas del hierro Mayarí para ser empleados en las fundiciones, mezclado con chatarras y arrabio corrientes en cantidades que variaron entre 10 y 40 % de la carga total de hierro, dicha fundición resultó ser más resistente, más dura, más tenaz y más resistente al calor y a la abrasión que las fundiciones corrientes de hierro (Bethlehem Archive, 1966).

La pennsylvania Steel Co y la Maryland Steell Company, predecesoras de la Bethlehem Steell Co obtuvieron aleaciones de acero a partir del arrabio Mayarí por el

proceso Duplex, donde se oxidó primeramente la mayor parte del cromo, se incorporó a la escoria en un convertidor Bessemer y después se terminó el proceso en un horno de hogar abierto. Se obtuvo de esta forma el acero Mayarí (nombre que se le dio debido al lugar de procedencia del mineral), cuya composición química se muestra a continuación: Ni: entre 1,0 y 1,5 %; Cr: entre 0,2 y 0,75 %; S: hasta 0,05 %; P: hasta 0,03 % y según se deseara el C: entre 0,03 y 1,5 %, ([Bethlehem Archive](#), 1966).

Antes de comercializarse en los Estados Unidos de América la compañía [Bethlehem](#) demostró la eficacia de este acero, con la experimentación del mismo dentro de su propia organización, fabricó una gran variedad de productos bajo la fuerza de la demanda comercial, este acero mostró ser práctico y prontamente fue utilizado y puesto a prueba en distintas condiciones de trabajo (Ferreiro, 2005).

Entre 1911 y 1920 los aceros con bajos contenidos de níquel se habían empleado poco, excepto como municiones y en instalaciones navales; aparentemente el acero Mayarí no fue aceptado comercialmente por lo que su manufactura se paralizó en 1921, no obstante luego de varios años de explotación se demostró que su resistencia a la corrosión era superior al acero al carbono tradicional ([Bethlehem Archive](#), 1966).

En Cuba se han establecido yacimientos de minerales lateríticos localizados en Pinares de Mayarí, en Levisa y en Moa, actualmente se encuentran en explotación solamente los yacimientos de Moa. En ellos el mineral aparece como un manto sobre pendientes de suave inclinación. El espesor de este manto generalmente no excede los 25 m. Las capas superiores de la sección de las lateritas, son pobres en níquel (menos de 0,9 %), por lo que son descartadas como no útiles para la industria niquelífera (Ferreiro, 2006).

A partir de la clase + 0,83 mm existente en los escombros lateríticos del yacimiento "Pinares de Mayarí", con la utilización de reductores gaseosos Leyva *et al.* (1989) obtuvieron pelets prerreducidos, la temperatura a la que se realizaron los ensayos

fueron 850, 920, 985 y 1 050 °C; alcanzándose los mejores resultados para la mayor temperatura. A pesar de lograr un grado de reducción del 94,0 % el contenido de hierro metálico obtenido fue sólo de 59,62 %.

Estos autores (Leyva *et al.* 1989), demostraron que es posible obtener un material con ley de hierro y metalización aproximada de un 60,0 % con el empleo de combustibles sólidos y gaseosos, por lo que el aprovechamiento siderúrgico que se le podría dar a este producto sería como carga en hornos altos; debido a la baja metalización y ley de hierro obtenidas, lo que lo imposibilitaría como un material apto para ser utilizado en los hornos de arco eléctrico, para la sustitución parcial de chatarras en la industria siderúrgica; debido a lo planteado es que en la presente investigación se descarta a los escombros lateríticos como una posible fuente de sustitución de las chatarras de acero.

A partir de los pelets obtenidos de las colas de Nicaro en Corea (CIS, 1970), se realizaron investigaciones para la obtención de semiacero (proceso Krupp-Renn), obteniéndose lupias con 92,5 % de hierro total, 0,86 % de cromo y 0,65 % de níquel. La tecnología de obtención de semiacero consiste en la reducción de pelets calcinados (a 1 373 K), en un horno de tambor rotatorio hasta la obtención de lupias, luego se procede en el horno de semiacero (fusión y desulfuración) a la temperatura de 1 553 K, por lo que aún no son suficientes los estudios realizados sobre el proceso de reducción de las colas de Nicaro a valores superiores de temperatura.

En la investigación no se pudieron concentrar las colas, debido a que los separadores magnéticos con que se contaba, no lograron una eficiente separación magnética, por lo que las corridas experimentales se hicieron a partir de las colas con un 40,0 % de hierro total. El semiacero obtenido presentó de 1,94 a 2,38 % de C, de 0,72 a 0,92 % de Cr y de 0,61 a 0,7 % de Ni (CIS, 1970).

La formación de las lupias primeramente se vio limitada debido a la escoria corta que generaban las colas, lo que provocó problemas de operación, debido a que las mismas se adherían en la salida del horno, por lo que hubo necesidad de añadirle de

17 a 20 % de arena para separar las lupias de la escoria, con la obtención de una basicidad de la escoria entre 0,22 y 0,25; según los especialistas que llevaron a cabo esta investigación (CIS, 1970), para los hornos rotatorios la basicidad de la escoria es conveniente entre 0,24 y 0,25.

Sobre la base de los resultados obtenidos se elaboró el anteproyecto de la planta de semiacero en Cuba con una capacidad de 150 000 t anuales, el cual fue desechado en primer orden debido a la formación de anillos de escoria en el horno rotatorio y al alto gasto energético. En segundo orden, debido al problema de la calidad del producto, o sea, alto contenido de azufre y cromo y dificultades en las operaciones de fusión en el horno Martin (CIS, 2005).

A partir de las 3 100 t de sínter obtenidas del concentrado de hierro de las colas de Nicaro en la antigua Unión Soviética (CIS, 1983) fueron elaboradas 1 650 t de arrabio de aleación al cromo níquel en un horno alto de 258 m<sup>3</sup> con la siguiente composición química: Si 0,98 %, Cr 1,38 %, Mn 0,84 %, S 0,029 %, Co 0,08 %, P 0,08 %, C 4,40 % y Ni 0,30 %.

El arrabio obtenido fue procesado para producir acero en un oxiconvertidor semindustrial de 10 t de capacidad, se demostró la posibilidad de obtención de aceros bajo al carbono (entre 0,05 y 0,07 %), pero con contenidos residuales de cromo altos (entre 0,15 y 0,30 %) no correspondiéndose con los requerimientos de las normas GOST para ser destinados a la producción de hojalata blanca y estañada, pero si para la elaboración de bobinas y chapas laminadas en caliente y en frío, de acuerdo a lo reportado en CIS (1983).

A finales del 1989 e inicios de la década del 90 continuaron las investigaciones en Cuba encaminadas a obtener un material capaz de sustituir las chatarras de acero en las acerías cubanas, García *et al.* (1989), estudiaron el empleo de pelets metalizados para la producción de acero en horno eléctrico de arco. Figueredo *et al.* (1989) valoraron las perspectivas de utilización de minerales magnéticos del grupo de yacimientos de hierro en Santiago de Cuba en la industria siderúrgica nacional.

Por su parte Suárez *et al.* (1990) estudiaron las perspectivas de las fuentes metálicas cubanas en la industria siderúrgica nacional, vía reducción directa; el bajo contenido de hierro metálico, debido al elevado contenido de ganga presente en los prerreducidos, eleva los costos de aceración, es por ello que se descartó esta variante.

El hecho de que Cuba no cuenta con reservas de coque metalúrgico, dificulta el empleo de este material por la vía convencional de alto o mini alto horno, de ahí a que se busque una alternativa en la presente investigación al someter el residual en estudio a un proceso de reducción que no dependa del coque metalúrgico (simulando las condiciones del proceso ITMk3). A partir de la necesidad de lograr la separación de las fases escoria - metal en el residuo industrial estudiado, este proceso sustenta la base para el desarrollo de la presente investigación, la alternativa que se propone se muestra en el siguiente esquema:

Colas de Nicaro → Concentración magnética → Peletización → Reducción → Formación de lupias.

### **1.3 Termodinámica del proceso de reducción carbotérmica**

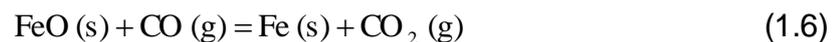
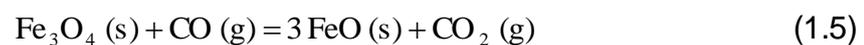
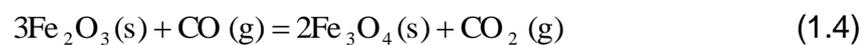
El proceso de reducción carbotérmica puede ocurrir principalmente de acuerdo a los mecanismos siguientes (Pillihuaman, 2012): I) con la mena o mineral en el estado sólido y los reductores en el estado sólido o gaseoso; II) por la reacción metal - escoria, donde el metal se disuelve en la escoria y es reducido por el carbono disuelto en la fase metálica; y III) por la reacción de la escoria con las partículas de carbono sólido que flotan. En el horno de arco eléctrico de reducción, los mecanismos II y III son predominantes. En los procesos de autorreducción el mecanismo I es el más importante, pero el aglomerado al presentar formación de fase líquida, los mecanismos II y III pueden estar presentes.

Según han reportado Meng (2003) y Pillihuaman (2012) los dos mecanismos más importantes para la reducción de un óxido metálico en el estado sólido son la reducción indirecta por el monóxido de carbono (envolviendo la reacción de

Boudouard) y la reducción directa (carbono reaccionando directamente o por el carbono disuelto en la fase metálica con los óxidos), la cual se ha mostrado importante en los procesos de autorreducción.

Actualmente la mayor proporción de las menas que se procesan son reducidas dentro de hornos altos, si bien los procesos de reducción directa están ganando importancia (Steel Statistical Yearbook, 2010).

La reducción de menas de hierro con combustibles sólidos es esencialmente idéntica que cuando es empleado un combustible gaseoso, pero se necesita realizar la reducción a temperaturas inferiores al punto de ablandamiento de los pelets, se involucran a una o más de las etapas siguientes (Sohn, 1986):



La wüstita ( $\text{FeO}$ ) y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) poseen en común, no sólo la misma estructura cúbica sino además el mismo tipo de defectos. Son estructuras deficientes en cationes mientras que, por el contrario, la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) posee una estructura romboédrica deficiente en aniones (Sohn, 1986).

En la reducción con monóxido de carbono (reacciones 1.4, 1.5 y 1.6) son casi isoentálpicas (calores de reacción menores que cinco kcal/g-átomo de oxígeno removido), salvo por la reducción de hematita a magnetita (1.4), la cual es exotérmica con un calor de reacción de 12 kcal por cada gramo de átomo de oxígeno removido a 1 000 °C (Sohn, 1986).

El dióxido de carbono que se forma de acuerdo a las reacciones 1.4, 1.5 y 1.6 reacciona con el agente reductor sólido de acuerdo a Srb (1988) de la manera siguiente:



El equilibrio de esta reacción ocurre a presión normal a los 993 K, el mismo se mueve hacia la formación de  $\text{CO}_2$  a valores inferiores a esta temperatura y se mueve

hacia la formación de CO a valores superiores a ella, de esta forma alrededor de los 1 273 K, la fase gaseosa consiste casi exclusivamente de CO (Srb, 1988).

### **1.3.1 Condiciones que gobiernan la prerreducción de pelets en verde**

Si se tiene en cuenta la granulometría fina de las colas de Nicaro (80 % menor de 74  $\mu\text{m}$ ) se hace necesario aglomerarlas para un ulterior proceso de reducción. La prerreducción de pelets en verde ha estado sujeta a estudios intensivos y trabajos de desarrollo desde la década del 90. Esta tendencia se debe a que no es necesario incurrir en gastos energéticos en su piroconsolidación y que una gran variedad de combustibles en polvo pueden ser añadidos en la mezcla a aglomerar. Desde este punto de vista, este proceso puede ser clasificado de la manera siguiente (Srb, 1988):

- Prerreducción de pelets en verde con un agente reductor externo: el producto de este proceso difiere de la prerreducción de los pelets oxidados en las propiedades mecánicas y el grado de oxidación del material de entrada. Así un tratamiento a baja temperatura es factible para un endurecimiento parcial de los pelets.
- Prerreducción de pelets en verde con un agente reductor interno: en este proceso debe de asegurarse la resistencia del pelet en verde, los aglutinantes que más se emplean son la cal y la bentonita. La mayor desventaja de este proceso es que el producto obtenido es adulterado debido a la ceniza que se forma en la combustión del combustible.

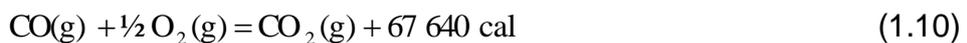
El grado de reducción de las menas de hierro con carbón sólido depende de una serie de factores, de la reactividad del carbón con respecto al dióxido de carbono (proporción en la cual el carbón sólido reacciona con el  $\text{CO}_2$  y por el grado de variación cristaloquímica que tiene lugar en la fase sólida del óxido metálico mientras ocurre la reacción con el CO, algunas sustancias como el CaO pueden actuar como catalizador en esta reacción, doblando su velocidad (Srb, 1988).

La cantidad de reductor sólido que se añade dentro del pelet es normalmente superior al estequiométrico, oscila aproximadamente entre 10 y 30 % del peso del

concentrado, lo que depende del grado de metalización requerido. El grado de reducción entre otros factores depende del contenido de material volátil que se genera de forma diferente, de acuerdo al tipo de combustible, lo cual causa una porosidad directamente proporcional al contenido de material volátil del combustible (Srb, 1988).

La caliza puede ser añadida a los pelets hasta un 10 % como máximo y un exceso de combustible entre el 16 y el 20 %, ambos conllevan a obtener un mayor grado de metalización, los óxidos alcalinos actúan como catalizador de la reacción de Boudouard (ecuación 1.7); por otra parte hay que tener en cuenta que la caliza trae consigo dificultades durante la desulfuración debido a que la misma forma compuestos estables con el azufre (Srb, 1988).

Antes de analizar la termodinámica de la reducción del concentrado de hierro de las colas de Nicaro con carbono sólido, es necesario estudiar las interacciones en el sistema carbono - oxígeno. En condiciones estándares además de la reacción 1.7 son posibles las reacciones siguientes (Vanikov, 1981):



En la figura 1.1 se muestra la posibilidad termodinámica de desarrollo de estas reacciones a distintas temperaturas.

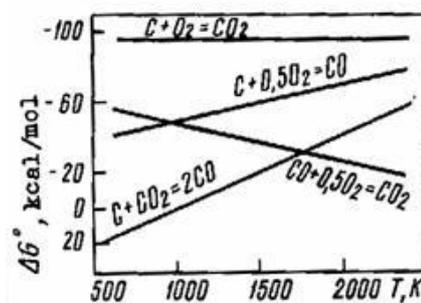


Figura 1.1 Dependencia del  $\Delta G$  de la temperatura de reacción entre el oxígeno y el carbono. Fuente: Vanikov (1981)

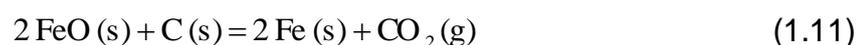
Como se aprecia en la figura 1.1 al aumentar la temperatura con exceso de carbono y la falta de oxígeno es más probable la formación del  $CO$  que del  $CO_2$ , adquiriendo la reacción de Bouduar (1.7) una gran importancia durante la reducción de los óxidos en presencia de carbono sólido (Vanikov, 1981).

Durante la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro, la reacción 1.7 transcurre simultáneamente con las reacciones 1.4, 1.5 y 1.6 y puede encontrarse en equilibrio con cada una de ellas. La composición de la fase gaseosa de las reacciones que transcurren simultáneamente será igual en el equilibrio (Sohn, 1986).

La wustita es inestable a menos de 570 °C y este es el límite superior aproximado de la reducción directa de magnetita a hierro. La wustita es un compuesto no estequiométrico cuyo contenido de oxígeno varía entre 23 y 25 %, dependiendo de la temperatura y de la atmósfera con la que el sólido se encuentre en equilibrio, al elevarse la temperatura, el carbono forma con estas modificaciones, soluciones sólidas (con el hierro  $\alpha$  la ferrita; con el hierro  $\gamma$  la austenita), si la carga alcanza la zona con temperatura de 650 °C, tiene lugar la reducción del  $Fe_3O_4$  hasta el  $FeO$ , el cual comienza a reducirse a 690 °C (Sohn, 1986).

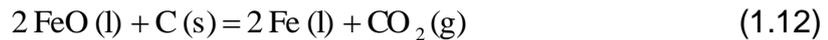
El  $CO_2$  que se forma reacciona con el carbono por la reacción 1.7, formándose nuevamente el  $CO$  en una concentración necesaria para reducir los óxidos de hierro. La realización del proceso de reducción es posible sólo en el caso cuando la presión de la fase gaseosa es mayor que la presión de equilibrio para el óxido dado. Al mismo tiempo para que ocurra la reacción 1.7, la presión de  $CO$  de la fase gaseosa debe ser menor que la presión de  $CO$  de equilibrio de la reacción de Bouduar.

Al combinar las reacciones 1.6 y 1.7 se obtiene la reacción global de reducción del  $FeO$  por el carbono:

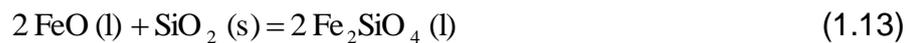


La misma transcurre a temperaturas superiores a los 690 °C (punto de intersección de las curvas 1 y 4, a presión atmosférica).

La reacción de Boudouard es endotérmica, se activa sobre los 1 273 K. Al equilibrar el calor de reacción con el aporte calórico del horno, la temperatura de los pelets puede mantenerse constante. En el caso que la transferencia de calor sea más rápida que la reacción química, la temperatura de los pelets sube rápidamente y comienza la fusión de la ganga e incluso del óxido de hierro no reaccionado (FeO), entonces ocurre la fusión reductora (Sohn, 1986):

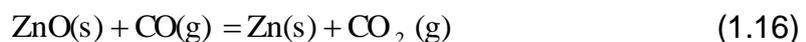
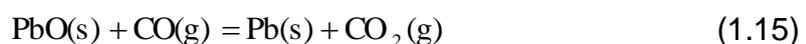


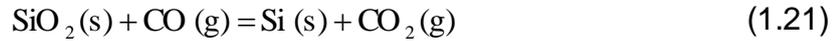
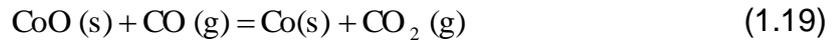
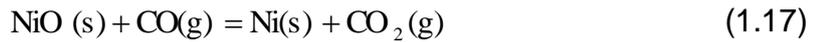
La wustita en estado líquido es muy activa y ataca fácilmente el refractario del horno. Desde este punto de vista, se hace necesario realizar la fusión una vez concluida la reducción, para proteger el refractario de la corrosión del FeO. La fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) puede ser formada por la reacción directa de la wustita con la sílice de acuerdo a la siguiente reacción:



Con el empleo de este concepto en el proceso Iron Dynamic se realizan dos etapas, los pelets en verdes obtenidos al peletizar el carbón y la mena de hierro en forma de finos, se emplean para producir el hierro directamente reducido (DRI), en un horno de hogar rotatorio, el DRI resultante sin ser enfriado pasa a ser fundido en un horno de arco sumergido, este proceso es usado actualmente para obtener metal caliente (Steel Dinamic, 2008).

Otra característica de los pelets autorreducibles empleados en la presente investigación es el contenido de elementos perjudiciales y de aleación (*S*, *P*, *Cu*, *Pb*, *Zn*, *Cr*, *Ni*, *Co*, *Mn* y *Si*), los cuales se encuentran en el concentrado de hierro de las colas de Nicaro, por lo que podrían llevarse a cabo durante la reducción carbotérmica las reacciones siguientes:





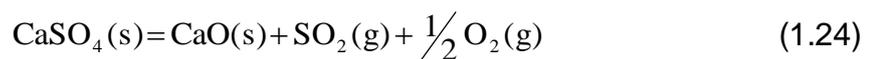
En el anexo 2 se muestra el diagrama de Ellingham, donde se pueden apreciar los valores de energía libre para la formación de distintos óxidos, con los que se puede determinar la espontaneidad de las reacciones planteadas, así como los valores de temperaturas en que se logra el equilibrio con el agente reductor *CO* (línea denotada con dos asteriscos).

Como puede apreciarse las líneas de formación de los óxidos que se cruzan con la línea de formación del *CO* a temperaturas inferiores a 1 000 °C (puntos denotados por las letras A, C, E, D), corresponden al estado de equilibrio de las reacciones 1.14, 1.15, 1.16 y 1.17, lo que fundamenta la hipótesis de ocurrencia de estas reacciones a esas temperaturas. Los puntos F, G y H corresponden a las reacciones 1.18, 1.20 y 1.21, las que ocurren a temperaturas superiores que los 1 200 °C.

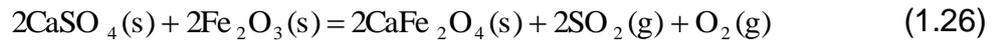
El azufre es introducido en los pelets mediante los residuos de hidrocarburos del concentrado de las colas de Nicaro así como en el carbón antracita empleado, por lo que en presencia de *CaO* pueden ocurrir las siguientes reacciones (Srb, 1988)



La descomposición térmica del *CaSO*<sub>4</sub> puede proceder de acuerdo a la reacción siguiente (Srb, 1988):



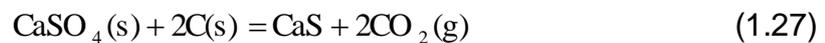
La cual puede tener lugar a temperaturas entre 1 100 y 1 300 °C con un considerable consumo de calor; más probable puede ser la descomposición debido a la reacción con los óxidos presentes (Srb, 1988):



Srb (1988) plantea que la elevada temperatura de descomposición del  $\text{CaSO}_4$  puede ser crítica para pelets en que se emplean adiciones de cal o caliza, debido a que son agentes que bajan la temperatura de ablandamiento de los pelets, por lo que es formada una escoria fundida que inhibe el acceso del oxígeno y la remoción del  $\text{SO}_2$ , si ocurre una baja remoción del  $\text{SO}_2$ , se corre el riesgo de una intensiva formación de sulfatos.

Una mejor desulfuración se puede llevar a cabo si el sulfuro se encuentra presente en la forma de  $\text{MgSO}_4$ , debido a que la disociación de este compuesto es más espontánea que el sulfato de calcio, es por ello que la dolomita es empleada en ocasiones como aditivo básico, en vez de la cal o la caliza (Srb, 1988).

Srb (1988) plantea además que en un medio reductor, y en particular si está presente un agente reductor sólido disminuye considerablemente la temperatura de disociación del  $\text{CaSO}_4$  debido a la reacción con el carbono:



La desulfuración durante la reducción de los pelets se afecta severamente por el contenido de azufre en el agente reductor empleado, por esa razón en la manufactura de los pelets se procesan materiales con la mayor pureza posible (Srb, 1988).

#### **1.4 Modelación estadística de los resultados experimentales**

En la estadística existen piedras angulares y pilares fundamentales, como la distribución de campana de Gauss, el método de mínimos cuadrados y el principio de máxima verosimilitud (Akaike, 1981; Stephen, 2000).

Para la selección de la relación existente entre las variables dependientes e independientes, hay que tener en cuenta que en ocasiones existen razones teóricas para suponer que la relación entre las variables en estudio es de un determinado

tipo. Unas veces, la experiencia sugiere el tipo de relación y en otras se carece completamente de información al respecto, en la última alternativa se pueden utilizar dos métodos para obtener la información, uno gráfico y el otro analítico (Neninger, 2004).

Cuando por cualquiera de estos métodos se elige un tipo de relación funcional, se establece un supuesto sobre la forma específica de relación entre las variables y como todo supuesto deberá ser verificado. La prueba de hipótesis para verificar este tipo especial de supuestos suele hacerse a través de un análisis de varianza, el mismo tiene como objetivo investigar si existen razones suficientes para rechazar el modelo seleccionado, o si por el contrario, el mismo puede ser aceptado.

Una vez seleccionado el tipo de relación matemática que se supone mejor ajusta el comportamiento de las variables, se desarrolla el proceso de estimar la ecuación de regresión, el cual recibe el nombre de "*Ajuste de curva*"; el que consiste en determinar los valores particulares de los coeficientes de la ecuación seleccionada, que serán los estimadores de los parámetros de la ecuación de regresión, para ello, los paquetes estadísticos mencionados anteriormente emplean el método de los mínimos cuadrados ordinarios (Neninger, 2004).

### **1.5 Cinética del proceso de reducción carbotérmica**

El objetivo de la cinética de la reducción de los óxidos de hierro, ha sido la determinación de los efectos de distintos parámetros (la temperatura, la presión parcial de reactivo, el tamaño de partícula) y la interpretación e interpolación de los datos experimentales en términos de una etapa controlante de la cinética o quizá de una combinación de tales etapas (Sohn, 1986).

En la década del 60 Baldwin (1955) estudió la reducción del óxido de hierro con coque en lecho caliente y confirmó el mecanismo dado por las reacciones 1.4, 1.5, 1.6 y 1.7, según él, la reacción de gasificación del carbono es mucho más lenta que la reducción de los óxidos de hierro a elevadas temperaturas y por tanto es la etapa controlante de la velocidad de reacción.

Lu y Bitsianes (1968) estudiaron la reducción de hematitas densas naturales y sintéticas con hidrógeno y con monóxido de carbono. Los especímenes utilizados tenían la forma de cilindros o de paralelepípedos rectangulares y se les aplicó un recubrimiento impermeable de porcelana en algunas de las superficies exteriores, es decir, la superficie curva en el caso de cilindros. De esta manera, la reacción se limitó a una interfase planar que retrocedió con área constante; en estos experimentos la difusión a través de la capa de ceniza presentó una resistencia significativa.

En la década del 80 las menas naturales con una elevada porosidad, así como los pelets porosos representaron una proporción considerable de la alimentación de los agregados de reducción directa, despertando el interés en la cinética de reducción de los óxidos porosos.

Turkdogan *et al.* (1971, 1972), realizaron una serie de experimentos sobre la reducción de menas de hierro porosas. La atención fue enfocada en la reducción con hidrógeno y con monóxido de carbono de una hematita natural venezolana con aproximadamente 30 % de porosidad y  $18 \text{ m}^2/\text{g} \cdot \text{mol}$  de área superficial de poros. Se estudió un intervalo de temperatura entre 200 y 1 200 °C y tamaños de partícula entre 0,35 y 15 mm, lo cual capacitó a estos investigadores para explorar los regímenes de control químico y el control por difusión.

La mayoría de las partículas utilizadas fueron esféricas, pero también se realizaron algunos experimentos de reducción unidireccional. En ellos el óxido se encerró en un tubo cerrado por un extremo. Bajo las condiciones de control químico, la velocidad debía permanecer constante en tales experimentos, mientras que para el control por difusión, la velocidad debía disminuir con el transcurso del tiempo (las trayectorias por difusión y por consiguiente, la resistencia difusional, aumentan con el transcurso del tiempo).

Para el estudio de la cinética de los procesos de reducción se tiene en cuenta que las reacciones sólido – sólido ocurren vía intermediario gaseoso, por lo que pueden ser consideradas como reacciones gas – sólido acopladas Turkdogan *et al.* (1971).

Seaton *et al.* (1983) plantearon que el estado de la reducción de óxidos de hierro es controlada químicamente por la reacción de Boudouard, consideraron que el estado de todo el proceso puede ser controlado por la transferencia de calor, la cual afecta la reacción de gasificación del carbón, dicha reacción es altamente endotérmica ( $\Delta H = 172,6 \text{ kJ/mol}$ ) por lo que para su curso requiere de altas temperaturas, este criterio es compartido por Fruehan (1977) y Rao (1979).

El elevado gradiente de temperatura del sistema unido al significativo incremento del estado de la reacción al incrementarse la temperatura, son los argumentos dados por estos investigadores, para considerar que el proceso de reducción es controlado por la gasificación del carbón.

La cinética química está basada en el hecho experimental de que la velocidad de reacción en el estado de un sistema, a una presión y temperatura determinada, es una función sólo del estado que relaciona la velocidad de reacción  $dx/dt$ , a presión y temperatura constante, con alguna función que refleje la concentración de especies reactivas, a través de la constante de velocidad  $k$  (Xavier, 1994).

El desarrollo alcanzado por la cinética de las reacciones químicas en los sistemas fluidos no se corresponde con el desarrollo para las reacciones al estado sólido, el principal obstáculo radica en que no todos los logros de un área pueden ser extrapolados a otra (Xavier, 1994).

Para estas reacciones la definición de velocidad de reacción  $dN/dt$  o  $dC/dt$ , donde  $N$  es la cantidad de reaccionante y  $C$  la concentración, no es aplicable a las reacciones al estado sólido, debido a que los procesos no tienen lugar en el volumen de la sustancia, sino en la frontera entre las fases sólidas.

Una de las formas para caracterizar la velocidad de estas reacciones es el avance de la reacción mediante el grado de transformación ( $\alpha$ ), el mecanismo de la misma sería el modelo que mejor se ajuste a la descripción de su avance, a partir de los resultados experimentales.

A pesar del desarrollo alcanzado por las técnicas instrumentales de análisis térmico, no ha sido posible resolver las limitaciones del método de ajuste de las funciones en la discriminación del posible mecanismo de reacción, así como en el cálculo de los parámetros de Arrhenius, lo que es reportado con frecuencia en la literatura (Laureiro, 1996; Torres 2000 y 2001; Valipour, 2006).

En la actualidad son empleadas varias funciones  $f(\alpha)$ , en el estudio de reacciones en estado sólido, las cuales tienen lugar en varias etapas que transcurren con distinta rapidez, las que pudieran interaccionar dando lugar a procesos complejos. Sin embargo, la velocidad de reacción depende, fundamentalmente, de los procesos más lentos que se superpongan (Sesták y Berggren, 1971).

La compleja dependencia del grado de avance de la reacción con la temperatura, hace que el tratamiento analítico de los datos sea complicado y más propenso a errores de baja o sobreestimación, por lo que los métodos de cálculo aplicados para el procesamiento cinético de los datos experimentales, se convierten en un problema formal que genera algunas inconsistencias (Quesada, 2002).

Para el método de ajuste de las funciones  $f(\alpha)$ , tales limitaciones podrían ser atribuidas básicamente a:

I) Los modelos matemáticos que describen la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de transformación en ocasiones no describen la realidad física del proceso, lo que genera inconsistencias en los parámetros cinéticos evaluados.

II) Debido a que las reacciones en sólidos generalmente están constituidas por más de un proceso elemental (de adsorción, de nucleación y de difusión), este método no suministra información aislada de la reacción elemental, sino simplemente determina la velocidad global del proceso; razón por la cual los parámetros de Arrhenius adquieren también un carácter aparente.

III) De un experimento simple se obtiene información conjunta de  $K_T$  y  $f(\alpha)$ , donde de forma general  $f(\alpha)$  puede ser ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales a costa de una variación drástica en los parámetros de Arrhenius.

Una forma de solucionar este problema es el empleo combinado del método de ajuste de modelos (Barrett, 1967), con un método de cinética libre o de isoconversión (Laureiro, 1996; Tadashi, 1997) de acuerdo a esta metodología (Criado, 1987; Tadashi, 1997) la ecuación básica que define la velocidad de una reacción heterogénea es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (1.28)$$

Donde:

E- energía de activación (kJ/mol)

A - factor preexponencial de Arrhenius

$\alpha$  - fracción de sólido que ha reaccionado al cabo de un tiempo t

$f(\alpha)$ - función que se relaciona con el mecanismo que controla la velocidad de reacción

R - constante universal de los gases

T - temperatura

La energía de activación puede entenderse como la energía barrera que debe superarse para que una reacción tenga lugar, si se trata de una reacción simple, de una reacción en varias etapas, como si es de una reacción controlada por difusión. El factor de frecuencia debe entenderse como la constante de velocidad a una temperatura infinita (Xavier, 1995).

Si  $da/dt = C$  es constante al aplicarle logaritmo y reordenar la expresión (1.28) se obtiene:

$$\ln[f(\alpha)] = \frac{E}{RT} + \ln(C/A) \quad (1.29)$$

Al graficar  $\ln f(\alpha)$  vs  $1/T$  para varias funciones, es posible determinar el modelo que describe el mecanismo a través del cual ocurre la reacción, mediante la selección del mejor ajuste de la función; una vez definido éste, se relaciona el valor de la pendiente con el término  $E/R$ , lo que permite la evaluación de la energía de activación de un proceso, independientemente de cualquier consideración sobre el mecanismo de la

reacción si se disponen de los resultados experimentales para al menos dos velocidades de descomposición diferentes (Tadashi, 1997; Torres, 2001).

La condición necesaria es la selección de los datos experimentales para puntos de igual grado de avance de la reacción en ambas curvas  $(\alpha_i)_1 = (\alpha_i)_2$ , de ahí que en ocasiones se les denomine métodos de isoconversión (Tadashi, 1997; Vyazovkin, 1999).

Para dos series de experimentos en puntos de isoconversión se obtiene la expresión siguiente (Tadashi, 1997; Romero, 2002):

$$E = R \ln \left[ \frac{(d\alpha/dt)_2}{(d\alpha/dt)_1} \right] \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \quad (1.30)$$

En dependencia de la forma general de la función para los grupos de modelos que se consideren, se obtendrá una ecuación diferente y a partir de su linealización se determinará el modelo cinético, las ecuaciones tendrán la forma siguiente:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln k + \ln f(\alpha) \quad (1.31)$$

Donde k es la constante de velocidad dada por la expresión de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{(-E/RT)} \quad (1.32)$$

Los valores de energía de activación calculados al aplicar estos métodos de isoconversión, permiten tener un criterio de mayor fiabilidad que los determinados por el método de ajuste de las funciones  $f(\alpha)$ , debido a que es posible describir el comportamiento energético durante el curso de la reacción, lo que elimina, hasta cierto punto, el carácter aparente de dicho parámetro (Quesada, 2002).

La combinación de estos métodos puede resultar una herramienta útil en la evaluación cinética de un proceso, lo que facilita su comprensión y disminuye las inconsistencias antes mencionadas (Laurelio, 1986; Criado, 1987; Tadashi, 1997; Torres, 2001).

Para el estudio de los métodos cinéticos y de los diferenciales, son empleados métodos integrales, para los cuales se utilizan directamente datos de pérdida de peso o reducción en función de la temperatura. En estos casos los parámetros

cinéticos  $E$  y  $A$ , así como el modelo cinético de reacción, se calculan a partir de la forma integrada de la ecuación 1.28 (Criado, 1987); si la temperatura varía en función lineal del tiempo a una velocidad de calentamiento  $\beta = (dT/dt)$  se tendrá entonces la ecuación 1.33.

$$g(\alpha) = \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT \quad (1.33)$$

A partir de las ecuaciones 1.28 y 1.33 Valipour (2006) obtuvo las expresiones algebraicas para las funciones  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  de los mecanismos de reacción más empleados en la literatura para el estudio de las reacciones en estado sólido, los cuales se tendrán en cuenta en la selección de los modelos que mejor se ajustan a los datos experimentales del proceso de reducción carbotérmica a escala de laboratorio.

## 1.6 Conclusiones del capítulo 1

- En las referencias consultadas no se precisan tratamientos metalúrgicos relacionados con el empleo de los métodos de concentración magnética, de peletización (obtención de pelets autorreducibles) y de reducción carbotérmica para la obtención de lupias de arrabio a partir de las colas de Nicaro. Tampoco se reporta la caracterización química, granulométrica y mineralógica de las escorias que se generan, ni el comportamiento químico y microestructural de las lupias de arrabio.
- Aún no se precisa la influencia de la basicidad, de la temperatura, de la relación del carbono fijo versus hierro total y del diámetro del pelet en el proceso de reducción carbotérmica de los pelets autorreducibles, obtenidos a partir del tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro. Así como su influencia en la recuperación de los principales elementos de aleación (C, Cr, Si, Mn, Ni, Co, S) presentes de forma natural en el residuo sólido.

## **CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS**

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

En el capítulo se plantea como objetivo establecer la metodología del procesamiento de las colas de Nicaro para la obtención de lupias de arrabio, proponer el diseño de experimentos y los métodos para la caracterización de los materiales empleados antes y después de los procesos de separación magnética, peletización y reducción carbotérmica, así como el tratamiento de los resultados experimentales para la obtención de modelos estadísticos, matemáticos y cinéticos.

### **2.1 Toma y preparación de la muestra de las colas de Nicaro**

Las muestras tomadas se corresponden con el área y con el perfil del depósito ubicado en el "Dique viejo", se extrajeron 3 740 kg mediante 10 pozos de perforación (18,30 m) con barrenas de espiral o sinfín de 115 mm de diámetro a 3,0 m de intervalo de sondeo por muestreo y más del 95 % de recuperación.

La muestra empleada para la realización de la concentración magnética (1 000 kg), se tomó de todos los pozos del uno hasta el 10, de cada intervalo de muestreo se extrajo el material correspondiente según la distribución proporcional por intervalo de un metro. La pila se homogenizó y se muestreó con el objetivo de caracterizarla, las muestras tomadas fueron envasadas en envases plásticos (33 en total) de 0,02 m<sup>3</sup> de capacidad (Castillo, 2006).

### **2.2 Caracterización de las colas de Nicaro**

En Cuba la recuperación del níquel a partir del mineral laterítico se lleva a cabo por las tecnologías: lixiviación ácida a presión (la empresa "Comandante Pedro Soto Alba" y la carbonato amoniacal (la empresa "Comandante Ernesto Guevara"), la empresa "Comandante René Ramos Latour", que empleaba esta tecnología cerró en el año 2013. Las características de los residuales sólidos están en dependencia de las características del mineral alimentado a las plantas de extracción de níquel y de

su eficiencia, las cuales inciden en la composición química de las colas que se generan (Ferreiro (b), 2012).

El análisis pignométrico de las colas de Nicaro demuestra que poseen 42,50 % de poros, una humedad molecular capilar de 42,40 %. Esto es debido a que en los hornos de la planta de níquel la hematita (fase ferrosa fundamental) se reduce a magnetita, producto de esta reducción escapa del mineral parte del oxígeno contenido, deja pequeños poros en los granos de magnetita y provoca una configuración esponjosa en los granos (Leyva, 2007).

El residual en estudio es un polvo muy fino (80 % menor de 74  $\mu\text{m}$ ) que es arrastrado en suspensión por el viento en período de seca a través de decenas de kilómetros, contamina el aire, no sólo del poblado de Nicaro, sino que afecta directamente a los pobladores del municipio de Mayarí y otras zonas aledañas y en estado más crítico al poblado de Corua; recientemente se ha comenzado a cubrir parte de esta represa de colas con arcillas, lo que permite el posterior crecimiento de plantas que impiden el arrastre del polvo (Ferreiro, 2011).

La composición química de la muestra de colas de Nicaro empleada se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición química de las colas de Nicaro

Elementos	NiO	CoO	Fe <sub>T</sub>	S	MgO	CaO	Mn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Contenido, %	0,46	0,09	42,60	0,11	11,24	0,47	0,61	17,49	3,84	2,93

Como puede apreciarse en la tabla 2.1 el contenido de hierro del residual empleado es de 42,60 %, se encuentra dentro del rango de variación de este elemento en las colas de Nicaro (entre 38,40 y 44,20 %), según reporta Leyva (2007)

Para la realización de los análisis químicos de las muestras utilizadas, se fundieron con mezcla 1:1 de carbonato - tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a la temperatura de 950 °C, posteriormente fueron lixiviadas con ácido clorhídrico diluido (1/4) mediante el procedimiento UPN – PT – A – 02 (CEDINIQ, 2000). Las soluciones obtenidas fueron leídas con el empleo de los métodos de espectrometría de

absorción atómica, para ello fueron empleados el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (SP9 - Philips) de fabricación inglesa, perteneciente a los laboratorios del Centro de Investigaciones para la Industria del Níquel (CEDINIQ), el de plasma inductivamente acoplado, así como el Espectrómetro Secuencial de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) JY-124 Jobin Yvon de fabricación francesa perteneciente al mismo laboratorio.

Para las colas de Nicaro, como para el concentrado de hierro y para los pelets prerreducidos los contenidos de los elementos Ni, Co y Mn fueron determinados por espectrofotometría de absorción atómica (CEDINIQ, Nicaro. UPL-PT-A-04); los contenidos de MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determinaron por fusión espectrofotometría de absorción atómica (CEDINIQ, en Nicaro. UPL-PT-A-02); el contenido de hierro total se determinó por el método volumétrico (CEDINIQ, en Nicaro. UPL-PT-A-03) y el contenido de azufre se determinó por el método de combustión empleando el analizador de azufre y carbono del laboratorio central de la empresa "Comandante René Ramos Latour" de Nicaro.

### **2.2.1 Composición mineralógica de las colas de Nicaro**

A la muestra empleada se le determinó la composición de fases por fracciones en el laboratorio del Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), el estudio se realizó por la técnica tradicional en mineralogía con separación granulométrica, por magnética y por gravimétrica, las fracciones molidas y secadas a 343 K, se analizaron por rayos X (CIPIMM, 2000).

El contenido de las principales fases determinadas se muestra en la tabla 1 (anexo 3) y en la tabla 2 (anexo 3) se muestra el contenido de los principales óxidos presentes en las fases olivino y magnetita.

De estas dos tablas se puede apreciar que las colas empleadas presentan magnetita como su principal componente mineral (55,7 %), acompañada de olivino (21,6 %) y cromita en menor cantidad (4,0 %).

Para este análisis se utilizó la instrucción de operación (IO-14), que corresponde al manejo del difractómetro de rayos X, marca Philips modelo PW – 1710 (CIPIMM, 2000) los parámetros de operación son mostrados en DSIT (2014). Se utilizó además el procedimiento técnico (PT-10-002) de la dirección de caracterización de materiales del CIPIMM.

### **2.2.2 Análisis granulométrico de las colas de Nicaro**

El juego estándar de cribas empleado corresponde a la serie propuesta por Taylor (Mitrofánov, 1974) en el que el tamaño de la malla de la tela metálica anterior, se diferencia de la posterior en  $\sqrt{2}$  veces.

De acuerdo a la norma GOST 3584 - 53 la muestra de colas fue dividida en cuatro fracciones (en mm): +0,15; -0,150 + 0,075; -0,075 + 0,045 y -0,045 + 0,0 mm. En la tabla 3 (anexo 3) se muestran los rendimientos en peso y los contenidos de hierro de cada una de ellas, por lo que se evidencia que el residual estudiado es una mena de fina granulometría, debido a que el mineral de cabeza que se procesa en la planta de níquel es previamente molido hasta 80 % de las partículas menores de 0,074 mm; el rendimiento en peso aumenta con la disminución de la granulometría, excepto para la clase - 0,075; + 0,045 mm, la que constituye el 9,43 % de la muestra; de igual forma el contenido de hierro aumenta con la disminución del tamaño de las partículas.

La mayor diferencia existente se encuentra entre las fracciones mayores y menores que 0,075 mm, pero si se tiene en cuenta que la distribución del hierro acumulada en las fracciones granulométricas mayores de 0,075 mm, es de sólo 21,58 % no se amerita realizar un tratamiento magnético de las mismas por separado.

### **2.3 Procedimiento para la obtención de lupias de arrabio a partir de las colas de Nicaro**

En el procedimiento a emplear a partir del tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro para la obtención de lupias de arrabio se emplearán los métodos de concentración magnética, de peletización y de reducción carbotérmica, el cual está

fundamentado por la solicitud de patente realizada en la Oficina Cubana de la Propiedad Industrial (OCPI) por Ferreiro ((c) 2012), los distintos métodos empleados en el procedimiento se describen a continuación.

### **2.3.1 Método de concentración magnética de las colas de Nicaro**

Para demostrar la primera hipótesis científica experimental fue empleado un separador magnético de tambor de campo permanente, a escala de banco, modelo KWD 15 - 18 del fabricante Boxmag - Rapid (1985) con intensidad de campo de 79,64 kA/m y sistema de alimentación a corriente.

Para la preparación de la pulpa se tuvieron en cuenta los pasos seguidos en la patente 23316 (Carthy, 2008) de acuerdo a las reivindicaciones de la misma, las colas de Nicaro son mezcladas con agua en un tanque cilíndrico, y agitadas con un impelente para facilitar la liberación de las partículas sólidas y la formación de una emulsión homogénea que debe poseer entre 10 y 30 % en peso de sólido.

Fue empleada una pulpa de 20 % en peso de sólido, se realizó el proceso de separación magnética básica; así como tres operaciones de limpieza al concentrado de hierro y una operación de control al rechazo, finalmente se realizó un control de productos intermedios, esquema optimizado en el Centro de Investigaciones Siderúrgicas por Carthy (1993) y Leyva (2007).

La emulsión o pulpa obtenida cae por gravedad a la caja de alimentación de un separador magnético de tambor, de intensidad del campo magnético 77 kA/m, donde es separada la parte magnética (con un rendimiento en peso entre 49 y 52 %) de la parte no magnética, obteniéndose un concentrado con un contenido en peso de hierro entre 52 y 56 %, es sedimentado, filtrado y secado hasta una humedad entre 15 y 19 % (Carthy, 2008).

### **2.3.2 Método de peletización del concentrado de hierro**

Como agente reductor para la elaboración de los pelets autorreducibles se utilizó el carbón antracita, residuo de la producción de níquel (procedente de Viet Nam), el

mismo es procesado en la planta de preparación mecánica de minerales del Centro de Investigaciones Siderúrgicas y es suministrado a las acerías nacionales como insuflado para la obtención de la escoria espumosa en el horno de arco eléctrico, el carbón empleado fue molido en un molino de bolas bicónico del fabricante Stein Et Roubaix Española, S.A, con dimensiones 1 500 x 1 300 mm con productividad de 300 kg/h hasta obtener una granulometría de 80 % inferior a 74 µm, que según Srb (1988) y UBA (2013) son los tamaños de partículas de los minerales requeridas para que se puedan formar los pelets en verde, pues de lo contrario se obtienen pelets defectuosos.

Para la determinación de la composición química del carbón fueron empleadas las normas ASTM D3172 los resultados son mostrados en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición química del carbón antracita

Característica	Carbono fijo	Volátiles	Cenizas	Azufre
%	80,6	8,57	10,63	0,58

Como se muestra en la tabla 2.2 el contenido de volátiles presente en el carbón es menor que el 30 por ciento en peso, de igual forma la relación ceniza / carbón fijo es inferior que 0,25, se cumple en ambos casos con los requerimientos del combustible sólido para ser empleado en la tecnología ITMK3, lo que fue reportado por (Midrex, 2012).

El contenido de azufre del carbón empleado es inferior al dos por ciento en peso, requerido para la quema de carbones sin necesidad de instalación de dispositivos especiales para reducir la emisión atmosférica del dióxido de azufre, lo que coincide con la norma ASTM D3172.

Para determinar la cantidad de carbón necesaria para la peletización se partió de la cantidad de carbón estequiométrica, se combinaron las reacciones químicas 1.5 y 1.6 obteniéndose la ecuación 2.1.



Por cada 100 kg de concentrado de hierro con un contenido de hierro de 54,13 % a partir de la reacción 2.1 se determina la cantidad de  $CO$  necesario de acuerdo a la ecuación 2.2.

$$m(CO) = \frac{n(CO) \cdot m(Fe_3O_4) \cdot M(CO)}{n(Fe_3O_4) \cdot M(Fe_3O_4)} = \frac{4 \cdot 76,866 \cdot 27,999}{1 \cdot 231,24} = 37,23 \quad (2.2)$$

A partir de la ecuación 1.7 se realiza el cálculo de masa – masa que se muestra en la ecuación 2.3.

$$m(C) = \frac{n(C) \cdot m(CO) \cdot M(C)}{n(CO) \cdot M(CO)} = \frac{1 \cdot 37,23 \cdot 12}{2 \cdot 27,999} = 15,96 \quad (2.3)$$

Por lo que se aprecia que se necesitan estequiométricamente 15,96 g de carbono para reducir 100 g de concentrado de hierro con un contenido de 54,13 %. Para determinar la influencia del contenido de carbón en la reducción se decidió realizar pelets a partir del carbono estequiométrico y con 20 % de carbono en exceso:

$$m(C) = 15,956 + \frac{20}{100} \cdot 15,956 = 19,15\% , \text{ valor promedio del considerado por Srb (1988)}$$

(entre 10 y 30 %) para lograr un mayor grado de metalización; por lo que los niveles mínimos y máximos de la variable relación  $C_F / Fe_T$  son:  $\frac{C_{Fij0}}{Fe_{Total}} = \frac{15,96}{54,13} = 0,29$  y

$$\frac{C_{Fij0}}{Fe_{Total}} = \frac{19,15}{54,13} = 0,35 \text{ para los pelets con carbón estequiométrico y con 20 \% de}$$

carbono en exceso.

Si se tiene en cuenta que el monóxido de carbono es el principal agente reductor, el cual se forma al reaccionar el dióxido de carbono con el combustible sólido del pelet autorreducible, basado en el principio de Le Chatelier - Braun, a un aumento de la cantidad de reductor debe de ocurrir un aumento de la atmósfera reductora en el proceso de reducción, así como de la cantidad de cenizas producto de la combustión del combustible, por lo que se formulan la cuarta y la quinta **hipótesis científicas experimentales**:

- Al aumentar el contenido de carbón en los pelets (20 % de carbón en exceso), de acuerdo al principio de Le Chatelier - Braun se favorece la reacción directa en la

reacción de Boudouar, aumenta la atmósfera reductora en el horno por lo que debe ocurrir un aumento en el grado de reducción del hierro.

- Al emplear una mayor cantidad de carbón (20 % de carbono en exceso) se introduce una mayor cantidad de ceniza en el pelet autorreducible (se aumenta el 2 % de cenizas), con el aumento de la actividad de la sílice, por lo que debe de ocurrir un aumento de la recuperación del silicio en las lupias de hierro.

### 2.3.2.1 Aglomerantes empleados en el método de peletización

Para realizar el método de peletización se emplean los aglomerantes bentonita y cal, los cuales permiten la aglomeración del mineral. En la tabla 2.3 se muestra la composición química de la bentonita a emplear en la investigación, perteneciente al yacimiento de la localidad de San Andrés en la provincia de Holguín (80 % inferior a 74  $\mu\text{m}$ ).

Tabla 2.3 Composición química de la bentonita

Elementos	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
%	9,59	2,32	4,35	6,36	16,75	45,3

De la tabla 2.3, al reflejar los diferentes elementos, se aprecia que los óxidos principales en la bentonita empleada son la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los cuales le dan su carácter ácido (índice de basicidad < 1), se puede apreciar además una mayor presencia del sodio que del calcio.

$$B = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} = 0,11 \quad (2.1)$$

La muestra de cal empleada fue obtenida en la planta de cal perteneciente a la empresa Acinox Tunas, en la tabla 2.4 se muestra su composición química:

Tabla 2.4. Composición química de la cal

Elementos	$\text{Fe}_T$	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ca	CaO
%	0,127	0,7578	0,58	0,4384	56,50	79,05

Como se aprecia en la tabla 2.4, el óxido con mayor presencia en la muestra de cal es el óxido de calcio, para un 79,05 %, el que le da su carácter básico al aglomerante (índice de basicidad > 1).

$$B = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} = 78,37 \quad (2.2)$$

Los pelets a obtener deben cumplir la condición de ser autorreducibles (Kobe Steel LTD, 2011), ello conlleva a que el carbón antracita a utilizar como agente reductor, sea mezclado con el concentrado de hierro, pero según criterios de De la Fuente (2012), el carbón antracita es un material difícil de peletizar, por lo que se decidió emplear 2 % de bentonita; 0,5 % superior al recomendado por Srb (1988) y empleado en la peletización de las colas de Nicaro en Corea (CIS, 1970).

El empleo del 2 % en peso de bentonita se realizará con el objetivo de lograr una adecuada resistencia de los pelets en verde, proyectándose de esta forma un índice de basicidad de los pelets autorreducibles de 0,31, se tuvo en cuenta el aporte de los agentes escorificantes del concentrado de hierro, del agente aglomerante y la ceniza del agente reductor.

$$B = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} = 0,31 \quad (2.3)$$

En el anexo 4 se muestra la posible zona de trabajo para la escoria que se generen a partir de los pelets con un índice de basicidad de 0,31, (diagrama ternario del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ); se aprecia que el área formada por el cruce de las tres rectas correspondientes a los contenidos de los agentes formadores de escorias evaluados, se encuentra dentro del área del diagrama de la cordierita.

Esta fase mineralógica es un material cerámico con disímiles aplicaciones industriales donde se desee, a temperaturas moderadas, un bajo coeficiente de dilatación y buena resistencia al choque térmico (De Aza, 1972) por lo que se formula la sexta **hipótesis científica experimental**: al emplear bentonita como agente aglomerante para la obtención de los pelets autorreducibles se debe obtener

posterior al proceso de reducción carbotérmica una escoria cuya fase principal debe ser la cordierita.

El otro agente aglomerante a evaluar es la cal; según el criterio de Srb, (1988) al emplearla como aglomerador y añadirla hasta un 10 % en peso en la conformación de los aglomerados, favorece el aumento del grado de metalización. Por los informes técnicos CIS (1970) y CIS (1988) y por los criterios de De la Fuente (2009), de Leyva (1989), de Figueredo (1989) y de Leyva (2007), donde se emplearon 5 % en peso de cal como agente aglomerante; se consideró realizar la obtención de los pelet con la misma cantidad empleada por estos autores.

Al peletizar la mezcla del concentrado de hierro con el agente reductor y el mencionado contenido de cal, se deben obtener pelets con una basicidad de 0,63.

$$B = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} = 0,63 \quad (2.4)$$

Si se tiene en cuenta que al emplear cal como agente aglomerante se añade otro agente escorificante a los pelets autorreducibles, se precisa emplear el diagrama cuaternario correspondiente al sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  para la determinación de la fase mineralógica principal en las escorias; en los anexos 5, 6 y 7 se muestran las zonas de trabajo predichas para la escoria que se genera a partir de los pelets con cal (para valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del 5, 10 y del 15 % respectivamente), en los tres casos puede apreciarse que la fase mineralógica que debe obtenerse es la forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ).

Por lo antes expuesto se emplean los valores de basicidad a estudiar en la presente investigación de 0,31 y 0,63 para los pelets con bentonita y cal. Lo que coincide con lo reportado por Srb (1988) como valores de basicidad óptima para los pelets del concentrado de LebGOK ( $0,31 \leq B \leq 0,6$ ) planteándose la séptima, la octava y la novena **hipótesis científicas experimentales:**

- Al emplear cal como agente aglomerante se aumenta la basicidad de los pelets (hasta 0,63) por lo que debe ocurrir un aumento del grado de reducción del hierro debido al efecto catalizador de la cal en la reacción de Bouduar (Srb, 1988).
- Al emplear cal como agente aglomerante para la obtención de los pelets autorreducibles se debe obtener posterior al proceso de reducción carbotérmica una escoria cuya fase principal debe ser la forsterita.
- Al emplear cal como agente aglomerante aumenta la basicidad de los pelets, disminuye la temperatura de fusión de la escoria, siendo posible la formación de la larnita ( $Ca_2SiO_4$ ) con un punto de fusión de 1 117 °C, así como la fayalita ( $2FeO \cdot SiO_2$ ) con un punto de fusión de 1 205 °C lo que disminuye de esta forma la actividad de la sílice (Srb, 1988) y debe de traer consigo una disminución del contenido de sílice en las lupias de hierro.

### 2.3.2.2 Condiciones de trabajo del disco peletizador

Para respaldar la segunda hipótesis científica experimental se empleó un disco peletizador, con diámetro del disco de 0,8 m, altura del borde de descarga de 0,12 m, velocidad de rotación variable entre 8 y 32 *rev/min* y ángulo de inclinación entre 40 y 60 grados.

El proceso de peletización se realiza en dos etapas, una en régimen transitorio y otra en régimen estacionario (Leyva, 1988). El disco arrastra en su movimiento a la mezcla y se producen los choques que originan la formación y crecimiento de los pelets. En la primera etapa (formación de los micropellets) se empleó el máximo ángulo de inclinación del disco (60 °), mediante la ecuación 1.3 se seleccionó el número de revoluciones por minuto para el disco empleado ( $D = 0,8$  m):

$$n_{crit} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \cdot \sqrt{\text{sen } \alpha} = 38,26 \text{ rev/min}, \text{ por lo que de acuerdo a la ecuación 1.1 el valor}$$

óptimo es de  $n_{opt} = 0,75 \cdot n_{crit} = 28,7 \text{ rev/min}$ .

En esta etapa la mezcla es añadida en el peletizador en la zona uno y el agua es atomizada en la zona dos (anexo 8. figura 7 c)), el disco se mantiene operando en

estas condiciones hasta que los micropellets formados alcancen un diámetro aproximado de 6 mm, momento en el que comienzan a saltar, abandonando el disco peletizador, a partir de entonces se comienza a trabajar el disco en régimen estacionario (entre 12 y 20 minutos), se emplea un ángulo de inclinación de 30° (valor empleado en Corea (CIS, 1970)); para este ángulo de inclinación de acuerdo a la ecuación 1.3 el valor crítico de  $rev/min$  es de  $n_{crit} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \cdot \sqrt{\sin \alpha} = 21,46 rev/min$ .

Según la ecuación 1.1 el valor óptimo es de  $n_{opt} = 0,75 \cdot n_{crit} = 16 rev/min$ , valor aproximado al empleado en Corea ( $n = 17 rev/min$  (CIS, 1970)). Una vez que los pellets alcanzan un diámetro aproximado de 10 mm se cambia el lugar de la alimentación de la mezcla homogénea y del agua (anexo 8. figura 7 b)) hasta lograr que los pellets alcancen el tamaño deseado.

### **2.3.2.3 Selección del tamaño de los pellets**

Para la determinación de la reducibilidad, Srb (1988) señala la existencia de diferentes métodos, para los cuales se emplean tamaños de pellets de 12 mm (el método CNRM entre 10 y 20 mm; el Othfresen entre 10 y 12,5 mm; el MISIS entre 12 y 16 mm y el LKAB entre 10 y 12,5 mm). La selección del diámetro de los pellets de 12 mm, está fundamentado en la práctica industrial en diferentes plantas de peletización (la SSGOK, la SevGOK, la LevGOK y la DGOK), las cuales han empleado indistintamente diámetros de pellets hasta 16 mm, de igual manera, otras plantas como la CGOK y la KachGOK emplearon pellets con diámetro hasta 20 mm, según criterios de Srb (1988).

Además, se tuvo en cuenta que para la obtención de semiacero a partir de las colas de Nicaro mediante el proceso Krupp – Renn (CIS, 1970) se empleó diámetro de los pellets, entre 10 y 15 mm, por lo que al tener en cuenta lo planteado anteriormente se seleccionaron como nivel mínimo de la variable diámetro del pellet, los pellets que

pasaron por el tamiz de 15 mm y fueron retenidos en el tamiz de 10 mm (12 mm como promedio).

Si se tiene en cuenta que los procesos a base de hornos de hogares rotatorios emplean pelets con diámetro entre 18 y 20 mm, se decidió emplear los pelets que pasaron por el tamiz de 20 mm y fueron retenidos en el tamiz de 15 mm (18 mm como promedio) (Normas: ISO 4695, ISO 7215 e ISO 11258).

De acuerdo al mecanismo que controle la velocidad de la reacción según plantea Valipour (2006), la etapa controlante podrá ser: la cinética química, el mecanismo de nucleación, la nucleación y el crecimiento y el mecanismo de contracción difusivo o mixto, por lo que el tamaño del pelet podrá o no, tener influencia estadística significativa en la velocidad de la reacción.

Para demostrar la segunda hipótesis científica experimental se partió de una masa de pelets autorreducibles de 500 g, cuatro muestras de 100 g cada una para ensayos de reducción y una quinta muestra para la realización de otros ensayos (normas ISO 4695, ISO 7215 e ISO 11258), si se tiene en cuenta que se realizaron dos réplicas de cada experimentos quedaron disponibles 200 g de pelets en cada uno; seleccionándose al azar 38 pelets con 3,9 g de masa promedio y 12 mm de diámetro y 23 pelets con 6,5 g de masa y 18 mm de diámetro, para la determinación de la resistencia a la compresión, lo que constituye el 30 % de la muestra de 500 g tomada y garantiza la representatividad de la muestra seleccionada (Fernández, 2011).

Para determinar la resistencia a la compresión (Norma ISO - Dp 4700) fueron evaluados los pelets por separado, previamente colocados entre dos planos paralelos, realizándose un aumento gradual de la carga, hasta la aparición de grietas en los pelets o la rotura de estos.

### **2.3.3 Proceso de reducción**

Uno de los factores que inciden en el fenómeno de reducción es la temperatura, en la figura 8 (anexo 8) se muestra el área de operación de los principales procesos de reducción y fusión. Como se muestra en la figura el área de operación de los

procesos de reducción a base de gas se encuentra por debajo de los 1 200 K, (Gas DR), los procesos que emplean hornos de hogar rotatorio para la obtención de hierro esponja (FASTMET) por debajo de los 1 400 K, el proceso de obtención de nódulos de hierro (ITMK3) entre 1 560 y 1 700 K aproximadamente, así como el proceso de alto horno (BF) entre 1 680 y 1 800 K (Kobayashi, 2001).

Los valores de temperatura seleccionados para realizar los ensayos de reducción en la presente investigación son 1 523 y 1 623 K, para ello se tuvo en cuenta que los procesos actuales para la obtención de hierro más factibles técnica, económica y ambientalmente, son los procesos que emplean hornos de hogares rotatorios (en primer lugar el proceso ITMK3 y en segundo lugar el empleo de un horno de hogar rotatorio unido a una unidad de fusión, proceso 2RH + fundidor) considerados por Gordon (2009).

Se seleccionó un valor de temperatura intermedio del área de trabajo del proceso ITMK3 (1 623 K), así como 100 K por debajo de este valor (1 523 K) con el objetivo de evaluar el comportamiento del proceso de reducción a una temperatura inferior a la temperatura de formación de las lupias de arrabio, con vistas a un posible empleo de la segunda variante más factible de acuerdo a Gordon (2009) (reducción a 1523 K en horno de hogar giratorio y fusión en horno de arco eléctrico, proceso 2RH + fundidor ).

Los ensayos de reducción se realizaron, en un horno de mufla de laboratorio Nabertherm de fabricación alemana, con calentamiento eléctrico hasta 1 673 K y régimen programable y controlado, primeramente los pelets fueron secados y precalentados a la temperatura de 873 K, con el objetivo de disminuir el choque térmico que se produce al introducir los pelets a temperatura ambiente dentro del horno y evitar de esta forma que ocurra un mayor descenso de la temperatura interna del horno una vez introducidas las muestras; en la figura 9 (anexo 9) se muestra el perfil de temperatura seguido durante el proceso de reducción hasta alcanzar las temperaturas deseadas (1 523 y 1 623 K).

Una vez concluido el tiempo deseado a la temperatura de reducción, la muestra es extraída del horno, es enfriada en atmósfera de argón, a razón de 5 L/min y separada magnéticamente las lupias de las escorias (Ferreiro (c), 2012).

Al tener en cuenta que la reacción de Bouduar es endotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la zona de formación de CO con el aumento de la temperatura, por lo que se plantea la décima **hipótesis científica experimental**: al realizar un aumento de la temperatura de reducción desde 1 523 hasta 1 623 K de acuerdo al principio de Le Chatelier, debe de ocurrir un aumento de la generación de CO y de la atmósfera reductora, por lo que debe de ocurrir un aumento del grado de reducción del hierro.

Al tener en cuenta la posible interacción entre la variable temperatura y las variables basicidad y relación  $C_{\text{Fijo}}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  en el grado de reducción del hierro se plantean las tres primeras **hipótesis alternativas**:

- Debido a la presencia en el concentrado de hierro de elevados contenidos de agentes fluxantes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el aumento de la temperatura y el empleo de un 20 % de carbono en exceso (superior al estequiométrico) puede acentuar su efecto negativo en la velocidad de la reducción, debido al aumento del contenido de sílice generada por la ceniza del combustible, formándose una mayor cantidad de escoria, lo que puede dificultar la reacción de gasificación del carbono, lo que a la vez puede traer consigo una disminución de la atmósfera reductora del horno y de la reacción de reducción de los óxidos de hierro (Pillihuaman, 2012), lo que disminuye de esta forma el grado de reducción.

- La influencia de la interacción entre las variables temperatura y la basicidad, puede tener un efecto negativo en el grado de reducción del hierro, debido que al aumentar la temperatura por encima de los 1 523 K y emplear los pelets con cal (aumento de la basicidad) trae consigo que se incremente el contenido de escoria y baje su punto de fusión, desfavoreciéndose la reacción de reducción mediante el mecanismo de Bouduar (Pillihuaman, 2012), similar al caso anterior.

- La interacción entre las variables basicidad y la relación  $C_F / Fe_T$  tiene un efecto similar a los dos casos anteriores, por cuanto al aumentar ambas variables aumenta el contenido de los agentes fluxantes trayendo consigo que se desfavorezca la reacción de Bouduar (Pillihuaman, 2012), al igual que los dos casos anteriores.

#### **2.4 Selección de las condiciones experimentales y la matriz experimental**

Para seleccionar el tiempo de reducción y la velocidad de calentamiento se tuvo en cuenta que para procesos en hornos de hogares rotatorios, se emplean tiempos de residencia de los pelets a reducir entre seis y 10 minutos (Patente 5730775; Hoffman, 2010), por lo que se decidió emplear el valor medio entre esos rangos (8 minutos) y una velocidad de calentamiento de 5 K/min.

Para determinar la matriz de experimentación se utilizó el diseño experimental factorial completo, el cual permite estimar los efectos lineales y los efectos de interacción, con un gran número de variables independientes. En este método para cada factor se determina el número de niveles a emplear y después se realiza toda clase de combinaciones entre estos, por lo que es posible aumentar bruscamente la eficacia del experimento. A diferencia del análisis de varianza, en el factorial completo se estima la aportación del factor, no en la varianza, sino en la esperanza matemática del parámetro evaluado (Mitrofánov, 1974).

Se estudiarán cuatro factores o variables aleatorias en dos niveles, los cuales han sido fundamentados en los epígrafes anteriores, por lo que la cantidad de pruebas a realizar queda de la manera siguiente:  $2^4 = 16$  pruebas, en la tabla 4 (anexo 9) se muestra la matriz de experimentación codificada. Las variables independientes y los niveles seleccionados se presentan en la tabla 5 (anexo 10). A partir del diseño de experimentos y los niveles de las variables independientes planteadas, se obtiene la matriz experimental descodificada, la cual se muestra en la tabla 6 del anexo 10.

A cada una de las pruebas diseñadas se le realizaron dos réplicas, se aplicó el contraste de Chow para prever la existencia de algún cambio estructural en los datos de entrada del modelo estadístico.

## **2.5 Preparación de los pelets reducidos, las probetas de arrabio y las escorias para su caracterización**

Para determinar la composición química de los pelets reducidos, fueron pulverizados y tamizados por un tamiz de 0,074 mm y enviados a los laboratorios del CEDINIQ, se siguió el mismo procedimiento que el empleado para la determinación de la composición química de las colas de Nicaro (epígrafe 2.2).

La densidad real de las lupias fue determinada en los laboratorios del CEDINIQ mediante el procedimiento UPN-PG-02 para ello se seleccionaron 10 lupias con diámetro entre seis y nueve milímetro de diámetro.

Para determinar la composición química de las lupias, fue necesario elaborar probetas a partir de ellas, fueron separadas de la escoria manualmente con el empleo de un mortero y un imán permanente, posteriormente fueron fundidas a la temperatura de 1 623 K y vaciadas en un molde cilíndrico.

Una vez obtenida la probeta a partir de la fusión de las lupias (con una de las superficies bien pulida) se coloca en el estativo del cuantómetro OBLF modelo GS 1 000, serie número 1 015, de fabricación alemana, perteneciente al laboratorio del combinado mecánico de Nicaro.

Para el análisis metalográfico, se procedió a preparar las probetas en el laboratorio de resistencia de los materiales del ISMMM, llevándose a cabo un conjunto de operaciones como son: encapsulado, desbaste, pulido, desengrasado y lavado, según las normas ASTM E 3 – 95 y NC 10 – 56: 86.

Las lupias de arrabio con diámetro de 9 mm se encapsularon en resina epoxi ROYAPOX 5050 por ser pequeñas y de difícil manejo. Cuando se va a realizar el análisis metalográfico, es importante conservar un ángulo de 90° en toda el área a observar, aspecto que no es posible, de no realizarse esta operación, ya que durante las operaciones de desbaste y pulido, los bordes se distorsionan y redondean, obteniéndose una falsa observación de la imagen (Fernández, 2011), en la figura 2.1 se muestra la imagen de las lupias encapsuladas.



Figura 2.1. Probetas de lupias encapsuladas para estudio metalográfico

El pulido con los papeles abrasivos se realizó variando la granulometría del mismo al ser aplicadas a las lupias empotradas en la resina, desde la más gruesa a la más fina. Se emplearon lijas del tipo No 180, 400 y 600 (ASTM E 3 – 95).

El pulido se llevó a cabo con la lija montada sobre una placa de vidrio cambiando el sentido del lijado a 90° al pasar de un pliegue a otro, para eliminar la capa de material distorsionado y deslizado dejado por el anterior, esto permite obtener una superficie lisa y pulida, libre de impurezas o ralladuras (Fernández, 2011), por último las muestras se pulieron en una pulidora metalográfica marca Montasupal.

Para el acabado final se utilizó un paño de fieltro grueso, empleando como sustancia abrasiva, el óxido de cromo. Una vez pulida las probetas se lavaron con agua destilada, secándose con papel de filtro, se volvieron a lavar con tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) para evitar cualquier vestigio de grasa y pastas de pulir, se emplearon las técnicas de ataque manual por inmersión y ataque químico, se aplicó el ataque por inmersión de las muestras durante cinco segundos con el reactivo nital al cuatro por ciento (mezcla de cuatro mL de ácido nítrico y 100 mL de etanol (ASTM E 262 – Practice A)).

Para la visualización de la microestructura las dos probetas encapsuladas fueron observadas en dos microscopios marca OLYMPUS BX51M de fabricación japonesa, empleando el software Olympus analysis, perteneciente a los laboratorios de metalografía de la Universidad de Holguín "Oscar Lucero Moya" y del laboratorio de corrosión de la empresa "Comandante Ernesto Guevara" de Moa.

Las escorias obtenidas fueron trituradas en una trituradora de mandíbula modelo CM 741 con dimensiones de abertura de alimentación de 60 mm de ancho y 100 mm

de largo, con rendija de salida variable entre 2 y 13 mm (se trabajó con rendija de salida regulada a 2 mm) y enviadas al laboratorio de la empresa Geominera de Oriente "Elio Trincado", para su caracterización mineralógica; la técnica empleada es similar a la utilizada en la caracterización mineralógica de las colas de Nicaro.

## 2.6 Procesamiento de los datos experimentales

A cada una de las pruebas diseñadas se le realizaron dos réplicas, se aplicó el contraste de Chow para prever la existencia de algún cambio estructural en los datos de entrada del modelo estadístico. Para determinar los valores de los grados de reducción ( $\alpha$ ) y el porcentaje de metalización (Met) fueron empleadas las ecuaciones 2.5 y 2.6:

$$\alpha = \frac{O_A - O_D \cdot \frac{Fe_A}{Fe_D}}{O_A} \quad (2.5)$$

Donde :

$O_A$  y  $O_D$ : contenido de oxígeno antes y después de la reducción

$Fe_A$  y  $Fe_D$ : contenido de hierro antes y después de la reducción

El porcentaje de metalización se calculó por la siguiente expresión:

$$Met = \frac{Fe^0}{Fe_T} \cdot 100 \quad (2.6)$$

Donde  $Fe^0$  y  $Fe_T$  son los contenidos de hierro metálico e hierro total respectivamente.

### 2.6.1 Metodología para la determinación del modelo estadístico matemático

Para la selección de los modelos que mejor representen la relación existente entre las variables, se tuvieron en cuenta las decisiones estadísticas siguientes: el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), el análisis de varianza mediante el estadístico F-Fisher, los criterios de información de Akaike (AIC), Bayesiano de Schwarz (BIC) y el principio de máxima verosimilitud (Ferreiro, 2011).

La segunda decisión estadística que se tuvo en cuenta fue el análisis de varianza mediante el estadístico F-Fisher; para ello se compara el valor del estadístico  $F_0$

calculado por el paquete estadístico con el valor del estadístico F-Fisher tabulado con  $p-1$  y  $n-p$  grados de libertad en el numerador y el denominador respectivamente, donde  $p$  es el número de parámetros del modelo obtenido y  $n$  el tamaño de la muestra, si el valor de  $F_0$  calculado es mayor que el  $F$  tabulado se rechaza la hipótesis nula, lo que significa que el modelo obtenido es significativo de forma general (Ferreiro, 2011).

Se puede llegar al mismo resultado si se compara la probabilidad del estadístico  $F_0$  calculado con el nivel de significación (generalmente se toma el valor de  $\alpha_s = 0,05$ ), si  $p(F_0) < \alpha_s$  se rechaza de igual forma la hipótesis nula, por tanto el modelo cumple con el supuesto de linealidad.

Los criterios de información AIC y BIC son calculados por el paquete estadístico Gretl en función de la suma de cuadrados residual y de algún factor que penalice por la pérdida de grados de libertad. Un modelo más complejo, con más variables explicativas, reduciría la suma de cuadrados residual pero aumentaría el factor de penalización. Utilizando estos criterios se debe escoger aquel modelo con un menor valor de AIC y de BIC.

Con el paquete estadístico Gretl se obtienen los valores de los coeficientes de determinación y de correlación, así como el valor del estadígrafo "Log-verosimilitud", por lo que se debe de seleccionar aquel modelo con los mayores valores de ellos.

### **2.6.2 Metodología para la determinación de los modelos cinéticos**

En la determinación de los modelos cinéticos que más se ajustan a los resultados experimentales, con el empleo del método de ajuste de las funciones, se tienen en cuenta las expresiones algebraicas  $f(\alpha)$  y  $g(\alpha)$  y sus correspondientes mecanismos reportados por Valipour (2006).

Para ello se evalúan las diferentes funciones  $f(\alpha)$  con los valores de los grados de reducción ( $\alpha$ ) determinados con los datos experimentales ( $\ln f(\alpha)$  vs  $1/T$ ) mediante la ecuación 1.29, para obtener de esta forma las distintas ecuaciones de regresión, con el empleo del paquete estadístico Gretl; de esta forma es posible determinar el modelo que describe el mecanismo a través del cual ocurre la reacción, mediante la selección del mejor ajuste de la función, de acuerdo a los criterios de selección estadística tenidos en cuenta en la presente investigación. Fueron empleados además los programas Excel (Office 2003) y el paquete estadístico Statgraphic Plus 5.1 para la obtención de los distintos gráficos que se muestran en el capítulo 3.

Para la determinación de los modelos cinéticos con el empleo del método integral se partió de la ecuación 1.33, si se tiene en cuenta que dicha ecuación no tiene integral exacta (integral de Arrhenius), se hace necesario recurrir a soluciones aproximadas.

Si se efectúa la sustitución  $x = E/RT$  y se tiene en cuenta que el registro de los termogramas se inicia a una temperatura muy inferior a la temperatura que comienza a observarse el proceso de reducción, la velocidad de reacción a la temperatura inicial  $T_0$  sería prácticamente nula y en consecuencia podría despreciarse el límite inferior de integración, igualándolo a cero la citada ecuación se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{BR} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-X)}{X^2} dX = \frac{AE}{\beta R} \rho(X) \quad (2.7)$$

La función  $\rho(\alpha)$  se ha evaluado en la literatura por diferentes métodos: Coats - Redfern, Doyle, Van - Krevelen, Horowitz - Metzger, Gyulai - Greenhow, Mac Callum - Tanner (Mahapour, 2009). Senum y Yang (1977) propusieron una aproximación racional que consistió en el ajuste de la función mediante cuatro polinomios, dicha aproximación es muy exacta y según aumenta el grado de complejidad del polinomio disminuye el error relativo que se comete.

Estos autores determinaron los errores relativos que se cometen al emplear algunos de los métodos enunciados, así como de los polinomios de segundo y tercer orden

propuestos por Senum y Yang (1977), los cuales se muestran en la tabla 7 del anexo 11; a partir del valor experimental que se obtenga de la relación  $E/RT$  se podrá seleccionar aquella aproximación racional que tenga el menor error relativo.

## **2.7 Conclusiones del capítulo 2**

- Quedó establecido el procedimiento para la obtención de lupias de arrabio a partir de las colas de Nicaro, donde se consideró el empleo de una separación magnética básica, tres operaciones de limpieza al concentrado de hierro y una operación de control al rechazo, finalmente se realizará un control de productos intermedios donde la intensidad de campo del separador magnético a emplear es de 79,64 kA/m, el sistema de alimentación a corriente y la densidad de la pulpa es de 20 % de sólido.
- Para la obtención de pelets autorreducibles a partir del concentrado de hierro y del carbón antracita, se evaluarán como agentes aglomerantes un 2 % de bentonita y un 5 % de cal con ángulos de inclinación del disco de peletización de 30 y 60° y una velocidad de rotación de 16 y 29 *rev/min*.
- La selección del rango de temperatura desde 1 523 y 1 623 K, permite determinar el comportamiento de los pelets autorreducibles en el proceso de reducción carbotérmica.

## **CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se exponen los resultados derivados del trabajo experimental y a partir de los mismos, los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos que describen el proceso de reducción carbotérmica estudiado.

El objetivo de este capítulo es establecer el procedimiento para el tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro para la obtención de lupias de arrabio a partir de los métodos de concentración magnética, de peletización y de reducción carbotérmica.

#### 3.1 Resultados de la concentración magnética

El primer proceso al que fueron sometidas las colas de Nicaro fue la concentración magnética, en la figura 10 (anexo 12) se muestran los índices de beneficios alcanzados. Se pudo apreciar durante la preparación de la pulpa para la separación magnética la presencia de residuos de hidrocarburos (250 miligramos por tonelada), los cuales al ser menos densos que el agua fueron separados por reboso en el tanque preparador de pulpas, sin afectar el proceso de separación magnética.

Luego de una separación magnética básica y tres separaciones de limpieza del concentrado, unido a un control de productos medios, fue recuperado el 39,18 % en peso de las colas en forma de concentrado con un contenido de hierro del 54,13 %, para una recuperación del hierro del 49,98 %.

La composición química de los principales elementos presentes en el concentrado se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química del concentrado de hierro

$Fe_T$	FeO	$Fe_2O_3$	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Mn</i>	MgO	CaO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	<i>S</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>
54,13	14,16	57,78	0,41	0,09	0,73	6,3	0,2	8,96	4,346	1,871	0,145	0,03	0,02

Como se aprecia en la tabla 3.1 el contenido de hierro total es de 54,13 % (un incremento de 11,53 %), mientras que los contenidos de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{MgO}$  y de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  disminuyeron en el concentrado de hierro, corroborándose de esta forma la primera hipótesis científica experimental formulada, lo que fue reportado por Ferreiro (2011, 2012 (a) (b) (c) (d), 2013 y 2014).

Si se tiene en cuenta que durante la obtención de las lupias de arrabio es necesario separar la ganga del hierro en la unidad de reducción por métodos pirometalúrgicos que exigen su fusión, es evidente que mientras menos ganga se incorpore al aglomerado antes del proceso de reducción, serán mejores los indicadores técnicos económicos del proceso en general, lo que fue reportado Fernández (1984), de ahí la necesidad de lograr elevados contenidos de hierro en el concentrado.

Con motivo de comparar la correspondencia estadística de la composición química del concentrado obtenido en la presente investigación, con los que se han empleado en investigaciones realizadas con las colas de Nicaro, dentro y fuera del país, así como corroborar la representatividad lograda en la selección de la muestra de colas del depósito, se compara la tabla 3.1 con la tabla 8 mostrada en el anexo 13.

Como puede apreciarse los contenidos de los principales elementos existentes en el concentrado de hierro obtenido en la presente investigación (tabla 3.1), en todos los casos se encuentran dentro del nivel de confianza determinado (anexo 13), se demuestra que la representatividad de la muestra tomada, así como la operación de concentración magnética realizada es la adecuada, lo que coincide con lo reportado en la literatura (Leyva, 2007) y que además fue reportado por Ferreiro (b) (2012).

### **3.2 Análisis de los aglomerados obtenidos por el método de peletización**

Los resultados de la determinación de la resistencia a la compresión de los pelets obtenidos con 12 y 18 mm de diámetro se muestran en la tabla 9 del anexo 13. Como puede apreciarse la resistencia a la compresión en todos los casos es superior a 20 N, corroborándose de esta forma la segunda hipótesis científica experimental.

Si se tiene en cuenta que en la reducción de pelets en verde no es necesario incurrir en gastos energéticos en su piroconsolidación y de acuerdo a las características técnicas de los agregados metalúrgicos que son empleados con este fin (hornos de hogares rotatorios), no es necesario lograr elevados valores de resistencia a la compresión, lo cual fue reportado por Kobe Steel LTD (2011) y que coincide con Ferreiro (d) (2012), por lo que se considera que los resultados obtenidos con los pelets procesados se encuentran dentro de las normas establecidas.

### **3.3 Análisis de los productos de la reducción carbotérmica**

La composición química de los pelets reducidos a la temperatura de 1 523 K se muestra en la tabla 10 del anexo 14, se puede observar que a pesar de tener los grados de reducción y metalización superior al 84 %, el contenido de hierro total en el pelet no alcanza el 63 %, ello se debe a que al no existir separación de fases, el hierro metalizado se encuentra unido a la ganga, en la figura 11 del anexo 15 se muestran las imágenes de los distintos tipos de pelets empleados en la investigación luego del proceso de reducción. Estos resultados son consistentes con los reportados por Ferreiro (b) (2012).

Al realizar los experimentos a 1 623 K, una vez terminado el proceso de reducción y enfriadas las muestras en atmósfera de argón a razón de 5 L/min, se pudo apreciar que es posible separar el hierro en forma de lupias de la ganga en forma de escoria; verificándose la hipótesis científica planteada en la presente investigación y corroborándose lo planteado por Ferreiro (2013), al encontrar en sus estudios que los pelets compuestos de menas de hierro con carbón, podrían fundirse y separarse el metal de la escoria a una temperatura relativamente baja como 1 623 K, además coincide con lo planteado por Kobayashi *et al.* (2001).

En la figura 3.1 se muestran las fases escoria - lupias obtenidas a partir de los pelets con relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 a la temperatura de 1 623 K.

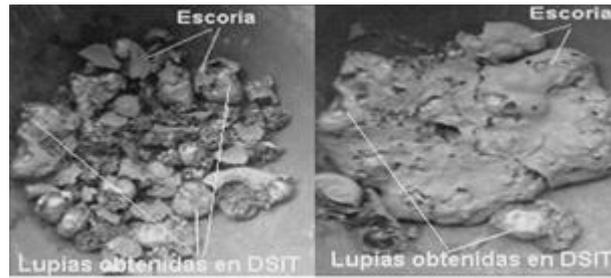


Figura 3.1. Fases lupias – escoria (corrida experimental 15)

En la figura 3.1 se pueden observar las fases lupia – escoria, las cuales fueron exfoliadas sin el empleo de equipo alguno, lo que indica que la viscosidad lograda permitió una correcta formación de las lupias.

Las condiciones experimentales, en las cuales se obtuvo una mejor formación de las lupias de arrabio, así como una mejor separación entre las fases lupias – escorias fueron logradas en la corrida 15 de la matriz experimental. De los 100 g de pelets autorreducibles empleados en los ensayos de reducción, fueron obtenidos en esta corrida 43,47 g de lupias y 22,34 g de escorias y de cenizas (66,05 y 33,95 % respectivamente).

En la figura 3.2 se muestran los productos obtenidos a partir de los pelets con bentonita y relación  $C_F / Fe_T$  de 0,35 a la temperatura de 1 623 K.

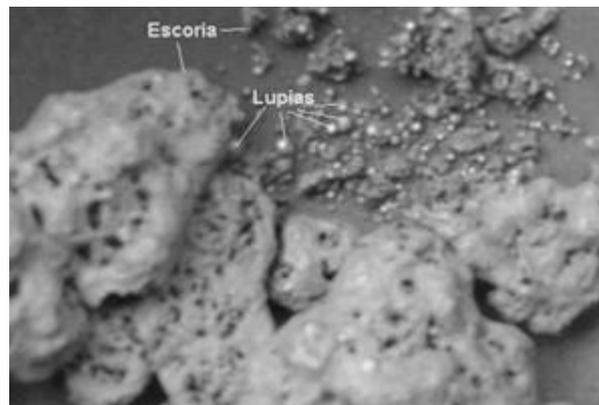


Figura 3.2. Fases lupias – escorias obtenidas a partir de los pelets con bentonita y relación  $C_F / Fe_T$  de 0,35

Las lupias y las escorias generadas a partir de los pelets con bentonita y relación  $C_F / Fe_T$  de 0,35 fueron separadas de forma similar a las obtenidas en la corrida 15, pero con una granulometría inferior que con la relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 (entre 2 y 3

mm), ello es debido a que al emplear una mayor cantidad de carbón, se dificulta la ocurrencia del fenómeno de coalescencia, por lo que las microlupias no pueden ponerse en contacto, lo que limita su crecimiento, fenómeno reportado por Vanikov (1981) y Pillihuaman (2012) y que coincide con lo planteado por Ferreiro (d) (2012). Para el caso de los pelets en que se empleó la cal como agente aglutinante, fueron obtenidas lupias de tamaño similar que las obtenidas con la bentonita, tanto para la relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 como para la relación  $C_F / Fe_T$  de 0,35 (figura 3.3).

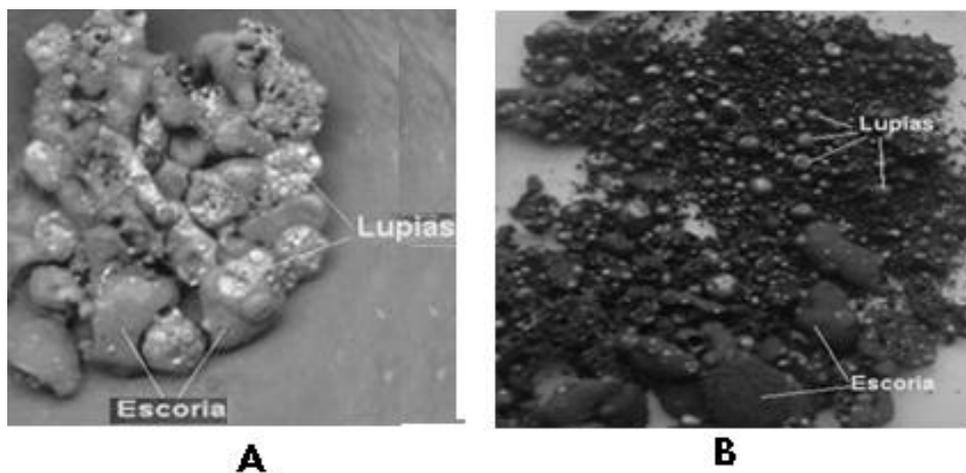


Figura 3.3 Productos obtenidos a 1 623 K a partir de los pelets con cal. (A: a partir de pelets con  $C_F / Fe_T$  de 0,28 y B: a partir de pelets con  $C_F / Fe_T$  de 0,35)

La separación de las fases lupias - escorias obtenidas a partir de los pelet con la cal ofreció mayor grado de dificultad que a partir de los pelets con la bentonita, quedando corroborada la tercera hipótesis científica experimental, ello se debe a que al emplear la cal como agente aglomerante la viscosidad de la escoria fue superior que en los pelets con la bentonita, lo que trae consigo que la misma se adhiriera con mayor fuerza a las lupias, dificultando su separación, según lo reportado por Vanikov (1981) y que coincide con lo planteado por Ferreiro (d) (2012).

La densidad real de las lupias de la corrida experimental 15 es de  $7,7 \text{ g/cm}^3$ , se encuentra dentro del rango para las lupias obtenidas en hornos de hogares rotatorios (entre  $6,5 - 7,8 \text{ g/cm}^3$ ), de acuerdo a lo reportado por IMMA (2013); su tamaño osciló

entre 5 y 12 mm de diámetro, por lo que se encuentra dentro del rango de 5 y 25 mm, reportado por Rutherford (2010).

### 3.3.1 Análisis de la composición química de las lupias

La composición química de las lupias obtenidas para las diferentes corridas experimentales no presenta grandes diferencias, la tabla 3.2 muestra la composición química de las probetas obtenidas a partir de las lupias.

Tabla 3.2 Composición química de las probetas obtenidas a partir de las lupias (porcentaje en peso).

Elemento	Número de experimento de acuerdo a la matriz experimental							
	1	3	5	7	9	11	13	15
C	4,76	4,91	4,74	4,85	5,06	4,32	5,10	4,85
Si	0,55	1,01	0,27	0,57	0,32	1,18	0,32	0,59
Mn	0,384	0,232	0,323	0,229	0,337	0,257	0,348	0,178
P	0,026	0,025	0,023	0,025	0,024	0,025	0,026	0,025
S	0,142	0,213	0,186	0,257	0,222	0,227	0,20	0,255
Cr	1,931	1,878	1,824	1,842	1,824	1,919	1,84	1,786
Ni	0,615	0,609	0,619	0,616	0,613	0,621	0,608	0,616
Cu	0,024	0,025	0,026	0,026	0,025	0,027	0,024	0,026
V	0,044	0,044	0,04	0,044	0,041	0,045	0,041	0,043
Co	0,148	0,145	0,149	0,147	0,147	0,147	0,146	0,147
Zn	0,002	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,001	0,004
Fe (calculado)	91,35	90,89	91,78	91,37	91,37	91,20	91,32	91,23

Como se observa en la tabla 3.2, el contenido de los elementos de aleación de las lupias se encuentran dentro del nivel de confianza determinado en la tabla 11 del anexo 16, exceptuando los elementos C y S, cuyos valores se encuentran ligeramente superior al nivel de confianza.

Entre los elementos de aleación más importantes, se tienen la presencia del carbón, entre 4,32 y 5,10 %, estos elevados valores se justifican, debido principalmente a la presencia del cromo en las lupias (entre 1,786 y 1,931 %) cuya presencia permite que el hierro asimile elevados contenidos de carbono, debido a la formación de un doble carburo de cromo y hierro, lo que trae consigo que el arrabio obtenido tenga una elevada capacidad de absorción de carbono, contrarrestando el efecto

grafitizador del níquel cuyo contenido en las lupias se encuentran entre 0,608 y 0,621 %, lo que coincide con los reportes realizados por Bethlehem (1923), por Bethlehem archive (1966) y por Ferreiro (d) (2012).

En las lupias obtenidas el contenido del silicio oscila entre 0,27 y 0,59 %, con este bajo contenido de silicio la estructura de las lupias debe ser la de un arrabio blanco según reporta Howard (1962) y que coincide con lo planteado por Ferreiro (2014)

El contenido de manganeso es bajo, oscila entre 0,178 y 0,384 %, en las fundiciones se desea que su contenido oscile entre 0,5 y 1,0 % para proteger a la fundición de la oxidación del baño metálico (Howard (1962).

El contenido de azufre oscila entre 0,142 y 0,257 %, contenido característico de los arrabios blancos, de acuerdo a Howard (1962) para los hierros fundidos grises oscila entre 0,02 y 0,08 %.

Los contenidos de fósforo obtenidos en las lupias oscilan entre 0,023 y 0,026 %, por lo que de acuerdo al bajo contenido de fósforo (menor que 0,1 por ciento) las lupias de arrabio podrían clasificarse como arrabios hematites (Euronorm 1 - 81), no obstante los contenidos presentes de níquel y cromo (> 0,3 %) impiden que se clasifiquen las lupias como hematites, sino como lupias de arrabio aleadas dentro de la clase de designación "otros arrabios aleados" (Pig-SPA), de la norma europea Euronorm 1-81.

Al tener en cuenta la presencia de los elementos de aleación en las lupias, ello trae consigo que el contenido de hierro sea menor (91,23 %) que el que se obtiene por la tecnología ITMK3 (entre 96 y 97 %), de acuerdo a los valores reportados por Rutherford (2010).

De acuerdo a la composición química de las lupias obtenidas sería posible sustituir hasta un ocho por ciento de chatarras de acero por este material en la elaboración de aceros al carbono, según lo reportado por Ferreiro (2013), por lo que el mayor uso que se le podría dar a este material, sería para la obtención del acero "Mayari", así

como para la elaboración de aceros inoxidable, para el que se podría emplear más del 80 % como material de carga.

### 3.3.2 Análisis microestructural de las lupias

Para determinar las posibles fases presentes en la microestructura de las lupias obtenidas en la corrida experimental 15, se tuvo en cuenta su composición química, además fue empleado el diagrama de hierro – carbono que se muestra en Rapatz (1974).

Los hierros fundidos son aleaciones ternarias Fe-C-Si que contienen además los elementos Mn, S, P y en ocasiones otros elementos de aleación, el contenido de carbono presente en las lupias analizadas es de 4,85 %, para poder situar la aleación obtenida en el diagrama de Fe-C se efectuó una corrección debido al efecto del Si y el P en los puntos del diagrama. Como el silicio ejerce una acción comparable a una tercera parte al del C y el P a la mitad (Vega, 2001), se determinó el término Carbono equivalente:  $C_e = C + \frac{1}{3}Si + \frac{1}{2}P = 5,046$ , se concluye que la aleación obtenida es un hierro hipereutéctico, que coincide además con lo reportado por Guliaev (1978) y Avner (1995).

El elemento silicio es el más importante de los que se encuentran en los arrabios y fundiciones de hierro (entre 0,5 y 4,0 %) en lo que respecta al control de la estructura (con bajo contenido de silicio se obtienen fundiciones blancas y con elevado contenido se obtienen fundiciones con grafito grueso, según reporta Howard (1962). De acuerdo a lo planteado por este autor el hecho de que en la corrida 15 se haya obtenido un contenido de silicio de 0,59 % se favorece la formación de una fundición blanca.

El contenido de carbono superior a 4,3 %, el bajo contenido de silicio en las lupias, unido al contenido de azufre de 0,25 % característico de los arrabios blancos, según reportó Howard (1962) son los aspectos fundamentales que llevan a considerar que en la microestructura se encuentren las fases cementita, así como la fase eutéctica ledeburita y que coincide con lo planteado por Ferreiro (d) (2012); en la figura 3.4 se

muestra la imagen de la microestructura, tomada con el objetivo de corroborar esta suposición.

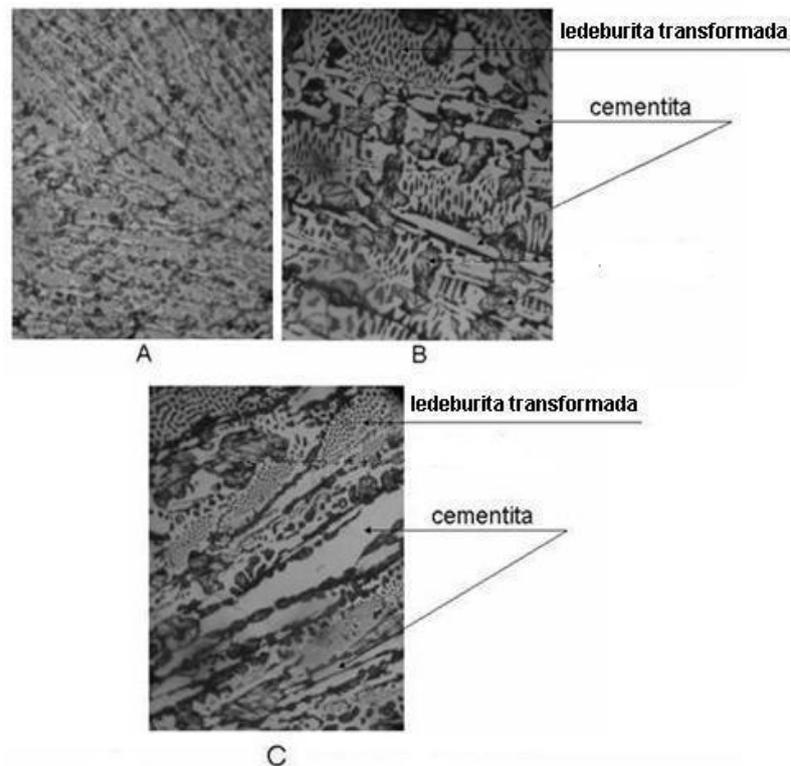


Figura 3.4. Microestructura de las lupias (A: 100 X; B y C: 400 X)

Como se observa en la figura 3.4 al emplear un aumento en el microscopio de 100 X no se distinguen las diferentes fases, al aumentar a 400 X se puede apreciar la matriz cementita – ledeburita en las dos lupias analizadas (B y C), cuyas estructuras son similares.

La cementita o carburo de hierro ( $Fe_3C$ ), es un compuesto apto para formar soluciones sólidas por sustitución y con la presencia de  $Cr$ ,  $Si$ ,  $Ni$ ,  $Mn$ ,  $Co$ , en las lupias, los átomos de hierro son sustituidos por estos elementos; esta solución sólida a base de la red de la cementita se denomina cementita aleada ( $M_3C$ ) lo que coincide con Guliaev (1978).

El otro componente de la matriz (ledeburita) presenta un alto contenido de carbono, así como una baja temperatura de fusión, de ahí el hecho de que se utilice como material de fundición, según reporta Guliaev (1978). Esta propiedad es de vital importancia para el futuro empleo industrial de las lupias, al tener en cuenta que su

fusibilidad traería consigo un sustancial ahorro energético durante la fusión en las acerías, reportado anteriormente por Ferreiro (d) (2012).

Después de realizar el análisis microestructural de las lupias obtenidas, se pudo establecer que no existen reportes en las literaturas consultadas sobre el comportamiento metalográfico de las lupias de arrabio obtenidas a partir del tratamiento de las colas de Nicaro, solamente se pudo constatar en el trabajo publicado por Ferreiro (d) (2012), lo que consideramos constituye una novedad de la presente investigación.

### **3.3.3 Análisis de las escorias generadas en la reducción carbotérmica**

Al tener en cuenta que por cada 100 g de pelets autorreducibles procesados se generaron 22,34 g de escoria (de acuerdo a la corrida 15), significa que por cada tonelada de pelets autorreducibles que se procesen deben generarse 223,4 kg de escorias, por lo que se hace necesario caracterizarlas para aportar al conocimiento de este material, que sirva como punto de partida para la evaluación de sus posibles usos.

#### **3.3.3.1 Análisis de la composición granulométrica y química de las escorias**

En la figura 12 del anexo 16 se muestran las características granulométricas de la escoria obtenida en la corrida experimental 15 una vez triturada en la trituradora de mandíbula. Como puede apreciarse existe un alto nivel de concentración de las partículas gruesas (clases 1,0 y 0,42 mm) representa entre estas dos clases el 64,5 % de la muestra.

En la tabla 12 del anexo 17 se revela la composición química de la muestra de escoria triturada (por cada clase granulométrica) perteneciente a la corrida experimental 15, donde los óxidos principales son: la sílice (38,4 %), la alúmina (20,3 %), la magnesita (15 %) y en menores proporciones, los óxidos de calcio, de cromo y la wustita. El índice de basicidad real de las escorias obtenidas es de 0,28, con solo una diferencia de 0,03 del índice de basicidad determinado en la

planificación experimental, por lo que la calidad de las escorias generadas está acorde a la predicha, lo que fue reportado por Ferreiro (2014).

Este tipo de escoria se clasifica como aluminomagnesial, al igual que la obtenida en las corridas industriales en hornos altos en la antigua Unión Soviética, lo que coincide con lo reportado en CIS (1983), cuyos contenidos de alúmina oscilaron entre 19 y 20 % y los de magnesita entre 9 y 10 %; en Corea (CIS, 1970) los contenidos de alúmina y magnesita fueron de 15,3 y 13,7 % respectivamente.

Como puede apreciarse en la tabla 12 del anexo 17 el contenido de hierro de las escorias es solamente de un 1,8 % ( $\frac{1,8}{100} \cdot 22,34 = 0,4 g$ ), equivalente a 0,86 % del total del hierro presente en los pelets autorreducibles, por lo que en la reducción carbotérmica de los pelets hay una recuperación del hierro en forma de lupias del 99,14 %.

### 3.3.3.2 Resultados del análisis densométrico de las escorias

En la tabla 3.3 se muestra el resultado del análisis densométrico de la muestra de escoria de la corrida 15 (medio denso: bromoformo).

Tabla 3.3. Resultados del análisis densométrico

Muestra	Peso inicial (g)	Producto	Peso final (g)	Cantidad (%)
Escoria 15 (clase 0,42 mm)	40	Hundido	30	75
		Flotado	10	25

Como puede apreciarse en la tabla 3.3 el 75 % de la muestra de escoria tiene una densidad superior al bromoformo, manteniéndose en suspensión el 25 % de la muestra empleada, en la tabla 3.4 se muestra la composición química de los dos productos obtenidos.

Tabla 3.4 Composición química de los productos obtenidos en el análisis densométrico (porcentaje en peso)

Productos	Composición química (porcentaje en peso)					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO
Hundido	20,7	32,0	12,8	1,3	1,04	1,4
Flotado	20,3	29,2	12,9	1,3	1,03	1,4

Diferencia	0,4	2,8	0,1	0	0,8	0
------------	-----	-----	-----	---	-----	---

En la tabla 3.4 se aprecia que la diferencia existente entre los contenidos de los principales elementos de los dos productos obtenidos en el análisis densométrico es insignificante, por lo que se considera que no es posible separar las distintas fases existentes en las escorias empleando métodos densométricos, lo que coincide con el reporte realizado por DSIT (2013).

### **3.3.3.3 Características mineralógicas de las escorias obtenidas a partir de las corridas experimentales 13 y 15**

La fase mineralógica principal de la escoria de la corrida experimental 13 lo constituye la forsterita y en segundo lugar la fayalita, el difractograma y los contenidos de las principales fases se muestran en el anexo 18, ellos son: forsterita (50 %), fayalita (26 %), óxidos de Al, Fe y Zn (9 %), hierro metálico (6 %), calcita (4 %), silicato dicálcico (3 %) y material amorfo (2 %), por lo que se corrobora de esta forma la octava hipótesis científica experimental, lo que coincide con el reporte realizado por Ferreiro (2014).

En la figura 3.5 se muestra el difractograma de RX de la muestra de escorias correspondiente a la corrida 15, su composición mineralógica se muestra en la figura 14 del anexo 19.

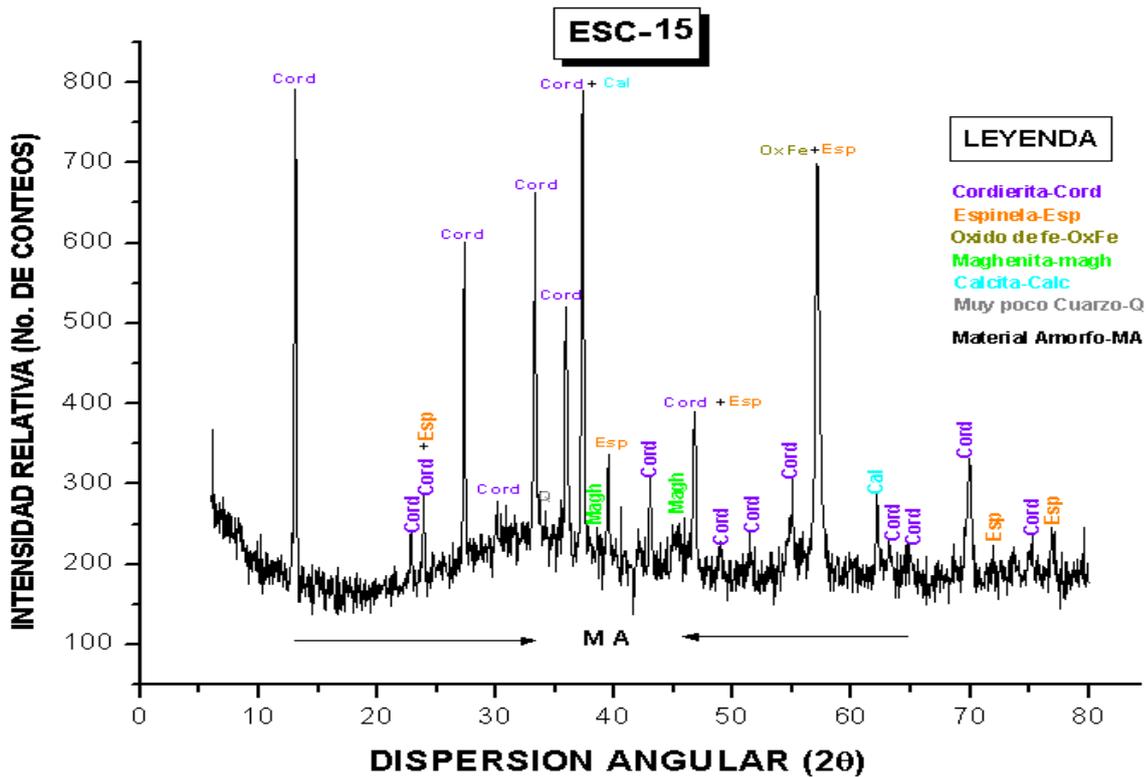


Figura 3.5 Difractograma de RX muestra de escorias provenientes de la obtención de lupias de arrabio (corrida 15)

Como se aprecia en la figura 3.5 la cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), es la fase mineralógica principal, acompañada del óxido de hierro maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), una espinela de magnesio y aluminio ( $MgAl_2O_4$ ) y una mezcla de silicatos amorfos, se aprecian además bajos contenidos de cromita, de cuarzo, de minerales de arcilla y calcita, cumpliéndose lo que se planteó en la sexta hipótesis científica experimental, reportado anteriormente por Ferreiro ((d) 2012; 2014).

La cordierita presenta un color azulado grisáceo, con tonalidades amarillo verdoso parduzco, de brillo vítreo, se presenta en forma de masas con un aspecto cuarzoso por lo que se confunde fácilmente con cuarzo (DSIT, 2013). Según reporta Tamborenea (2003) esta fase del sistema  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  como material tiene un gran campo de aplicación tecnológica por sus propiedades, especialmente su bajo coeficiente de expansión térmica que lo hace apto para soportar cambios bruscos de temperatura.

En la figura 3.6 se ilustran las distribuciones de las fases minerales presentes en las diferentes clases granulométricas.

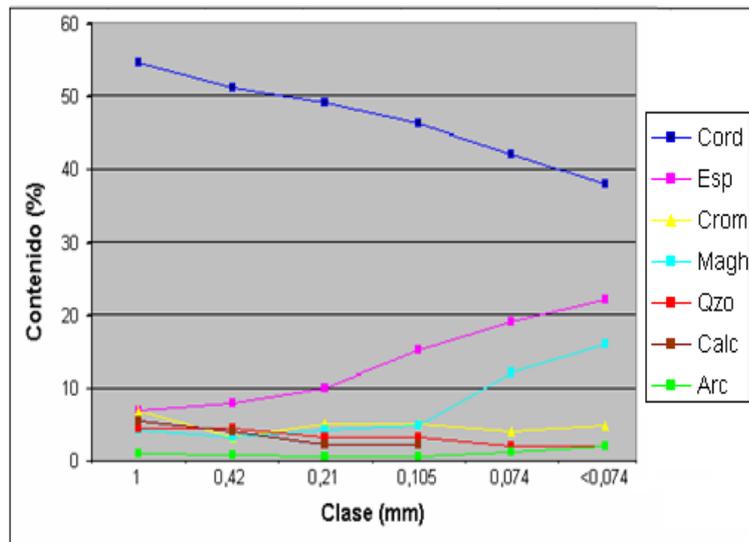


Figura 3.6 Composición mineralógica (Porcentaje en peso de la muestra).

Como puede apreciarse en la figura 3.6 la cordierita es la fase mineral principal, se distribuye en todas las fracciones granulométricas, los contenidos en peso en las distintas clases granulométricas oscilan entre 54,6 y 38,0 % en peso y sus mayores valores se aprecian en los granos de mayor tamaño. Al tener en cuenta el amplio campo de aplicación de este material, se necesita la realización de posteriores estudios para valorar la posibilidad de separar la cordierita de las otras fases presentes en la escoria para su posible empleo industrial, lo que coincide con los reportes realizados por DSIT (2013) y por Ferreiro (2014).

Como fases mineralógicas secundarias aparecen la espinela de magnesio y aluminio (distribuidas en las diferentes clases granulométricas con contenidos en peso entre 7 y 22 %) y la maghemita (entre 4,4 y 16 % en las diferentes clases granulométricas) las cuales aumentan sus contenidos hacia los granos de menor diámetro. Las fases minerales cromita, cuarzo, calcita y minerales de arcilla se distribuyen de forma similar en las diferentes clases granulométricas, de acuerdo a lo reportado por DSIT (2013) y por Ferreiro (2014).

Después de realizar el análisis químico, granulométrico, densométrico y mineralógico de las escorias generadas en la investigación, se pudo establecer que no existen reportes en las literaturas consultadas sobre las escorias que se obtienen a partir del tratamiento de las colas de Nicaro para la obtención de lupias de arrabio, lo que solamente se pudo constatar en los reportes realizados por Ferreiro (2010; (d) 2012; 2013; 2014), lo que consideramos constituye una novedad de la presente investigación.

### 3.4 Análisis de los modelos estadísticos matemáticos obtenidos a partir de los resultados experimentales

Para seleccionar el mejor modelo de regresión que explique la relación existente entre el grado de reducción ( $\alpha$ ) y las variables independientes estudiadas se empleó el paquete estadístico Statgraphic Plus V.5.1, con el que se determinaron los efectos estandarizados de las variables mostrados en la figura 3.7, donde A corresponde a la variable temperatura, B corresponde a la variable basicidad, C corresponde a la variable relación  $C_F / Fe_T$  y D corresponde a la variable diámetro del pelet.

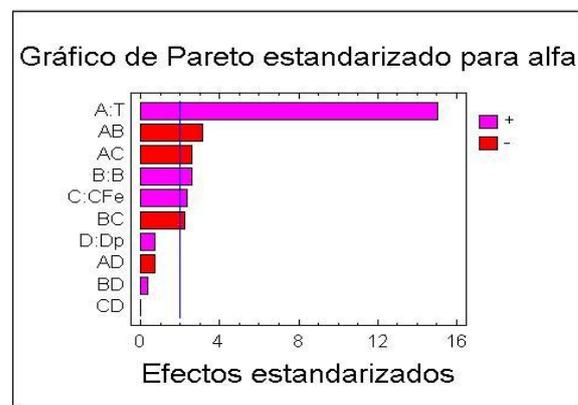


Figura 3.7 Efectos estandarizados de las variables independientes

Como se aprecia en la figura 3.7 el análisis de varianza (ANOVA) realizado para evaluar el efecto de las variables experimentales en el grado de reducción del hierro, arrojó como resultado que todos los efectos estandarizados de las variables analizadas son significativos, exceptuando el de la variable diámetro del pelet que no es estadísticamente significativa. Para el caso de los efectos primarios de las

variables temperatura, basicidad y relación  $C_F / Fe_T$  los mismos son positivos, o sea directamente proporcionales al grado de reducción.

Se aprecia además que todos los efectos de interacción entre las variables significativas ejercen un efecto significativo y negativo en la variable respuesta, para el caso de la interacción entre la temperatura y la basicidad y entre la temperatura y la relación  $C_F / Fe_T$  los efectos son superiores que los efectos primarios de las variables basicidad y la relación  $C_F / Fe_T$ , se cumplen de esta forma las tres hipótesis científicas alternativas formuladas, lo que fue reportado por Ferreiro (2014). Para determinar la ecuación de regresión que mejor se ajusta a los datos se realizó el análisis de regresión múltiple a partir de las tres variables independientes estadísticamente significativas en función del grado de reducción, así como del cruzamiento de la variable temperatura con las variables basicidad y relación  $C_F / Fe_T$ , obteniéndose los resultados mostrados en el anexo 20. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\alpha = -2,91919 + 0,0023569 \cdot T + 2,24769 \cdot B + 4,83379 \cdot C/Fe - 0,001261 \cdot T \cdot B - 0,00278 \cdot T \cdot C/Fe - 0,733073 \cdot B \cdot C/Fe \quad (3.1)$$

Dado que el p-valor en la tabla ANOVA es inferior a 0,01, existe relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza del 99 %. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 99,054 % de la variabilidad en alfa. El estadístico R-cuadrado ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 98,226 %.

El estadístico Durbin Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se han introducido los datos en el fichero, dado que el p-valor es superior a 0,05 no hay indicio de autocorrelación serial en los residuos.

En la figura 3.8 se muestran los efectos primarios de las variables significativas en el grado de reducción ( $\alpha$ ).

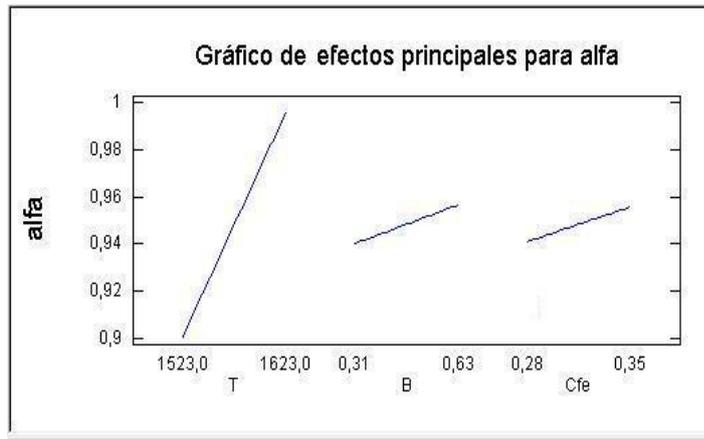


Figura 3.8. Efectos primarios de las variables significativas

Como puede apreciarse los efectos primarios de las variables independientes sobre el grado de reducción son positivos, corroborándose de esta forma las hipótesis científicas experimentales 4, 7 y 10, lo que fue reportado por Ferreiro (2013). Se aprecia además, que el mayor efecto lo realiza la variable temperatura. En la figura 3.9 se muestra la superficie de respuesta estimada para las variables temperatura y basicidad.

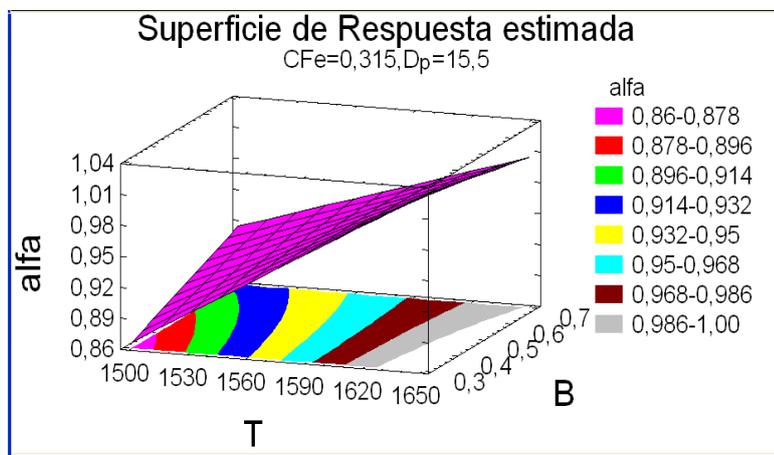


Figura 3.9 Superficie de respuesta estimada para las variables T y B

Como puede apreciarse en la figura 3.9 tanto el aumento de la basicidad como de la temperatura traen consigo un aumento del grado de reducción, por lo que se corroboran la séptima y la décima hipótesis científicas experimentales, el 86 % del grado de reducción ( $\alpha$ ) se alcanza a la temperatura de 1 500 K, lo que fue reportado por Ferreiro (d) (2012). En la figura 3.10 se muestra la superficie de respuesta estimada para las variables temperatura y relación  $C_F / Fe_T$ .

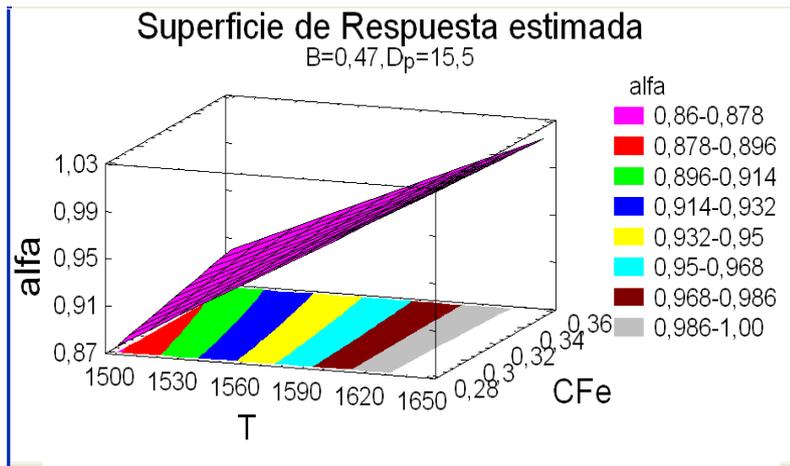


Figura 3.10 Superficie de respuesta estimada para las variables temperatura y la relación  $C_F / Fe_T$

En la figura 3.10 se aprecia que el aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  y de la temperatura trae aparejado un aumento en el grado de reducción ( $\alpha$ ) por lo que se corroboran la cuarta y la décima hipótesis científicas experimentales, lo que fue reportado por Ferreiro (2010). El efecto de la interacción entre las variables para el grado de reducción ( $\alpha$ ) se muestra en la figura 3.11.

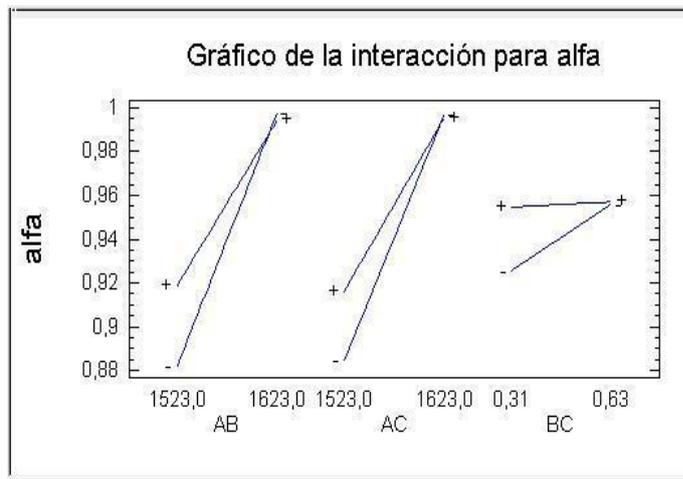


Figura 3.11 Gráfico de interacción entre las variables significativas

De acuerdo a la figura 3.11 para la interacción entre las variables temperatura y basicidad (AB), a 1 523 k, el aumento de la basicidad trae consigo un aumento del grado de reducción, por lo que se corrobora la séptima hipótesis científica experimental lo que fue reportado por Ferreiro (2010); no obstante, para la temperatura de 1 623 K puede apreciarse que el efecto del empleo de cal como

agente aglomerante, deja de ser significativo en comparación con el empleo de los pelets con bentonita (menor basicidad: signo -), cumpliéndose de esta forma la segunda hipótesis científica alternativa formulada, siendo los pelets con bentonita, los que presentan un ligero aumento en el grado de reducción que los pelets con cal.

Un efecto similar ocurre entre las variables temperatura y relación  $C_F / Fe_T$  (AC), debido a que a 1 523 K el empleo de los pelets con 20 % de carbón en exceso trae consigo un aumento del grado de reducción y para la temperatura de 1 623 K deja de ser significativo el aumento del porcentaje de carbón en exceso, en comparación con los pelets con el carbón estequiométrico, se corrobora de esta forma lo planteado en la primer hipótesis científica alternativa.

Para la interacción entre las variables basicidad y la relación  $C_F / Fe_T$  (BC) se aprecia que para los pelets con bentonita, el empleo de un 20 % de carbón en exceso trae consigo un aumento del grado de reducción y para los pelets con cal el aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  no es significativo, cumpliéndose lo planteado en la tercer hipótesis científica alternativa.

El gráfico de interacciones muestra que las mejores combinaciones se logran para la temperatura de reducción de 1 623 K, a partir de los pelets con bentonita y con carbón estequiométrico. Para la temperatura de reducción de 1 523 k las mejores combinaciones se logran a partir de los pelets con cal y con 20 % de carbón en exceso.

Debido al efecto negativo del empleo de la cal como agente aglomerante en la separación de las lupias de las escorias, así como de las pérdidas de hierro en las escorias, debido a la formación de la fayalita en las escorias, se recomienda el empleo de bentonita como agente aglomerante y carbón estequiométrico para el proceso de obtención de lupias de arrabio (tecnología ITMK3), así como el empleo de 5 % de cal como agente aglomerante y 20 % de carbón en exceso si se desea emplear la tecnología 2RH + fundidor, lo que fue reportado por Ferreiro (2010).

Luego de determinar la relación funcional existente entre las variables temperatura, la basicidad, la relación  $C_F / Fe_T$  y el diámetro del pelet, se pudo establecer que no existen reportes en las literaturas consultadas sobre la influencia de la variación de las variables temperatura, la basicidad, y la relación  $C_F / Fe_T$  en el grado de reducción del hierro, solamente se pudo constatar en los reportes realizados por Ferreiro (2010; (d) 2012), lo que consideramos constituye una novedad de la investigación.

### **3.5 Análisis de la influencia de las variables independientes en la recuperación de los elementos de aleación**

Para determinar la influencia de la variación de las variables independientes en la recuperación de los elementos de aleación en las lupias se corrieron las respectivas regresiones a partir de los datos de la tabla 3.2 para cada elemento metálico, empleando el paquete estadístico Gretl.

Como el valor de la probabilidad del estadístico F de Fisher es mayor que el nivel de significación  $\alpha_s = 0,1$  para las regresiones corridas a partir de los elementos  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Mn$ ,  $Si$ ,  $Cu$ ,  $Nb$ ,  $Co$ ,  $P$ , se concluye que la variación de las variables independientes estudiadas no tiene significancia estadística con más de un 90 % en la inclusión de estos elementos en las lupias de arrabio.

Para el caso del elemento silicio el valor de la probabilidad del estadístico F de Fisher es  $P(F = 14,6683) = 0,00809$ , el cual es menor que  $\alpha_s = 0,01$ , lo que significa que el modelo estadístico obtenido para este elemento es significativo con más de un 99 % de nivel de confianza, en la figura 3.12 se muestra la dependencia gráfica y analítica.

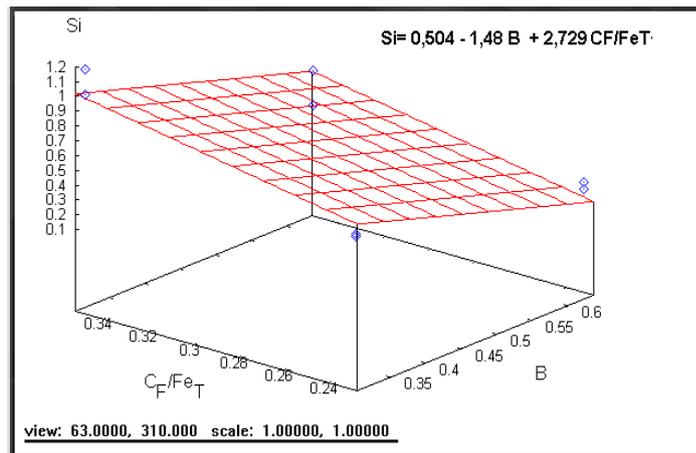


Figura 3.12 Relación existente entre las variables basicidad y relación  $C_F / Fe_T$  en la recuperación del elemento silicio en las lupias.

Como puede apreciarse en la figura 3.12 la relación existente entre la recuperación del elemento silicio y la variable relación  $C_F / Fe_T$  es directamente proporcional y la relación entre la recuperación de este elemento y la variable basicidad es inversamente proporcional, por lo que se corroboran la quinta y la novena hipótesis científicas experimentales formuladas, lo que fue reportado por Ferreiro (d) (2012).

De acuerdo al modelo de regresión obtenido, al aumentar en una décima la basicidad del pelet manteniendo constante la relación  $C_F / Fe_T$ , el contenido de silicio en las lupias disminuye en 0,148 unidades; de forma contraria al aumentar la relación  $C_F / Fe_T$  en una décima el contenido de silicio en las lupias aumenta en 0,2729 unidades.

Para el caso del elemento manganeso el valor de la probabilidad del estadístico F de Fisher es  $P(F = 26,07) = 0,00227$ , el cual es menor que  $\alpha_s = 0,01$ , lo que significa que el modelo estadístico obtenido para este elemento es significativo con más de un 99 % de nivel de confianza, en la figura 3.13 se muestra la dependencia gráfica y analítica.

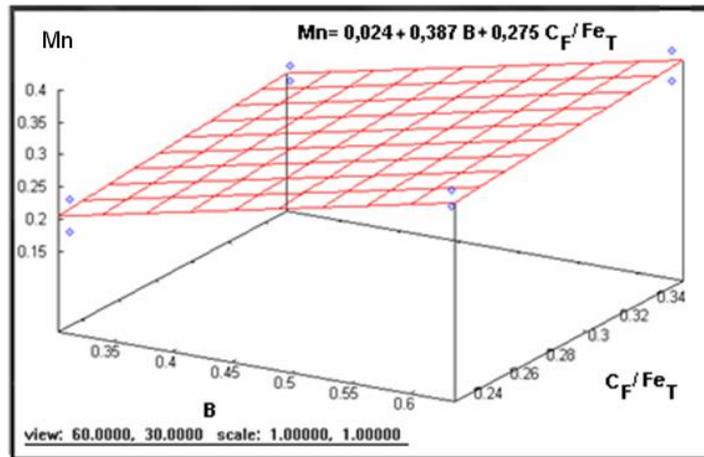


Figura 3.13 Relación existente entre las variables basicidad y relación  $C_F / Fe_T$  en la recuperación del elemento manganeso en las lupias.

Como puede apreciarse en la figura 3.13 la relación existente entre la recuperación del elemento manganeso y las variable basicidad y relación  $C_F / Fe_T$ , es directamente proporcional.

De acuerdo al modelo de regresión obtenido al aumentar en una décima la basicidad del pelet manteniendo constante la relación  $C_F / Fe_T$ , el contenido de manganeso en las lupias aumenta en 0,0387 unidades. De igual forma al aumentar la relación  $C_F / Fe_T$  en una décima el contenido de manganeso en las lupias aumenta en 0,0275 unidades.

Luego de realizar el análisis de la influencia de la variación de los valores de las variables independientes en la recuperación de los elementos de aleación en las lupias, se pudo establecer que no existen reportes en las literaturas consultadas sobre la influencia de la variación de la temperatura, de la basicidad y de la relación  $C_F / Fe_T$ , en la recuperación de los elementos de aleación en las lupias de arrabio, solamente se pudo constatar en los reportes realizados por Ferreiro (2010; (d) 2012), lo que consideramos que constituye una novedad de la presente investigación.

### 3.6 Análisis de la adecuación de los resultados experimentales a los modelos cinéticos

Al partir del resultado de los análisis químicos mostrados en la tabla 10 del anexo 14, se determinó el promedio de los grados de reducción obtenidos para todos los experimentos realizados, a las temperaturas de 1 523 y 1 623 K (0,90 y 0,996), conociendo el perfil de calentamiento del horno seguido durante los ensayos de reducción, se determinan los tiempos ocurridos para alcanzar dichos grados de reducción 1 740 y 1 920 segundos. Al evaluar la ecuación 1.30 en dichos puntos de isoconversión se obtiene el valor de energía de activación de 20,52 kJ/mol, este valor es ligeramente superior al obtenido por Wagner (2006) e inferior a los reportados en la literatura por Turkdogan (1971 y 1972), Rao (1979) y Moukassi (1983). La explicación podría ser la alta porosidad de los materiales empleados por Wagner (2006) y en la presente investigación, en contraposición con las partículas densas y compactas usualmente estudiadas por los últimos investigadores mencionados.

### **3.6.1 Análisis de los modelos cinéticos obtenidos empleando el método de ajuste de las funciones $f(\alpha)$**

En el anexo 21 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el método de ajuste de las funciones (a partir de la ecuación 1.29), para ello se corrieron las respectivas regresiones empleando el paquete estadístico Gretl V.1.9.14 (GNU Regresion, Econometric and Time Series Library). Se aprecia que los mayores valores de los coeficientes de determinación y del logaritmo de verosimilitud, así como los menores valores de los criterios de Akaike (AIC) y Bayesiano (BIC) corresponden a los modelos P3/2 (nucleación por la ley exponencial de Mample) y D1 (difusión unidimensional), evidenciándose una marcada diferencia entre estos modelos y los demás, por lo que son ambos los más probables, lo que fundamenta la hipótesis de que no exista un único mecanismo determinante de la velocidad de la reacción, sino que ocurra un solapamiento entre los mecanismos de nucleación y difusivo, constituyendo una de las novedades de la presente investigación.

Esta hipótesis está fundamentada por Esguerra (2010) al plantear que el estado inicial del proceso de reducción conlleva la nucleación bidimensional y el crecimiento

de estos núcleos en la interfase gas - óxido de hierro (transformación de la red cristalográfica del óxido de hierro en la red cristalográfica del hierro), la reducción es inicialmente un proceso controlado por la superficie, pero después que una capa de óxido de hierro de menor grado de oxidación o hierro metálico se forma en la superficie de la partícula, el mecanismo pasa a ser difusivo.

Al evaluar los valores de la pendiente de las ecuaciones obtenidas para ambos modelos, de la relación  $m=E/R$ , se obtienen los valores de energía de activación 7,25 y 20,46 kJ/mol para los modelos P3/2 y D1 respectivamente, corroborándose el valor de energía de activación determinado a partir de la ecuación 1.30 en los dos puntos de isoconversión estudiados (20,52 kJ/mol), lo que demuestra que la bondad del ajuste realizado es adecuado; así como lo planteado por Sohn (1986) cuando consideró como isoentálpica la reducción de la magnetita hasta hierro (entre 4,18 y 20,93 kJ).

En la figura 3.14 se puede apreciar la presencia de las dos fases concéntricas en la sección transversal de uno de los pelets reducidos a 1 523 K.



Fig 3.14 Sección transversal de un pelet reducido a 1 523 K

En la figura 3.14 se evidencia que a medida que ocurre el proceso de reducción la interfase del óxido se hace más profunda y, consecuentemente, el gas debe penetrar más profundamente al interior de la partícula para continuar con la reducción del óxido y formar el hierro metálico.

A partir de la ecuación matemática obtenida para el modelo D1 ( $Y=0,82-2462X$ ) y sustituyendo las variables  $Y$  y  $X$  por sus equivalencias  $Y = \ln [f(\alpha)] = \ln(\alpha / 2)$  y  $X=1/T$ , luego de hacerle algunas transformaciones se obtiene el siguiente modelo cinético:

$$\alpha = 2 \cdot e^{0,82 - \frac{2462}{T}} \quad (3.2)$$

Como puede evidenciarse a partir del modelo cinético obtenido (ecuación 3.2) es posible determinar el curso de la reacción (grado de reducción ( $\alpha$ )) en función de la temperatura para una velocidad de calentamiento de  $\beta = 5$  k/min, por lo que es posible además determinar el curso de la reacción en función del tiempo.

### 3.6.2 Análisis del modelo cinético combinando el método de cinética libre con el integral

Al tener en cuenta que el emplear el método de cinética libre permite tener un criterio de mayor fiabilidad que los determinados por el método de ajuste de las funciones  $f(\alpha)$  según reporta Quesada (2002), fue empleado el valor de  $E_a = 20,52$  kJ/mol determinado en el subacápite anterior por el método de isoconversión.

Para determinar el modelo cinético por el método integral se partió de la ecuación 2.7, teniendo en cuenta que la misma no tiene integral exacta (Integral de Arrhenius) se recurre al empleo de soluciones aproximadas. Para los valores de temperatura empleados en la presente investigación (1 523 y 1 623 K) los valores de la variable  $X = E_a/RT$  oscilan entre 1,52 y 1,62, por lo que haciendo uso de la tabla 7 del anexo 10 se determina que para valores de  $1 \leq X \leq 2$  el menor error relativo (entre 0,37 y 1,58 %) corresponde a la aproximación racional de tercer grado.

Al sustituir la función  $\rho(\alpha)$  por la aproximación racional de tercer grado propuesta por Senum (1977) en la ecuación 2.7 se obtiene la ecuación 3.3:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \rho(X) = \frac{AE}{\beta R} \cdot \frac{e^{-X}}{X} \cdot \frac{(X^2 + 10X + 18)}{(X^3 + 12X^2 + 36X + 24)} \quad (3.3)$$

Al aplicarle logaritmo a la ecuación 3.3 para el modelo cinético de difusión unidimensional D1 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln(\alpha^2) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + \ln\left(\frac{e^{-X}}{X} \cdot \frac{(X^2 + 10X + 18)}{(X^3 + 12X^2 + 36X + 24)}\right) \quad (3.4)$$

Al graficar la expresión  $\ln(\alpha^2)$  vs  $\ln\left(\frac{e^{-X}}{X} \cdot \frac{(X^2 + 10X + 18)}{(X^3 + 12X^2 + 36X + 24)}\right)$  se determina la ecuación de regresión que relaciona el cuadrado del grado de reducción y la temperatura, mediante la aproximación racional de tercer grado (figura 3.15).

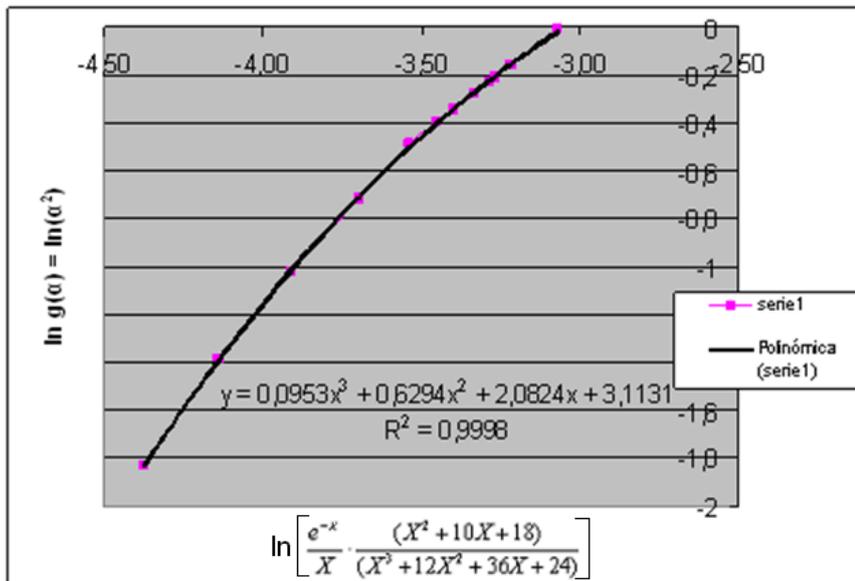


Figura 3.15 Representación gráfica del análisis cinético de los datos experimentales por el método integral

Como el valor del coeficiente de regresión estimado ( $b_0$ ) obtenido en el caso especial del modelo de regresión lineal múltiple (modelo polinomial) que se muestra en la figura 3.15 es de  $b_0 = 3,11$ , a partir de la relación  $\ln\left(\frac{A \cdot E}{\beta \cdot R}\right) = 3,11$  se determina el valor de la expresión  $\left(\frac{A \cdot E}{\beta \cdot R}\right) = 22,44$ , al evaluarlo en la ecuación 3.4 y al hacer algunas transformaciones se obtiene el siguiente modelo cinético:

$$\alpha^2 = \frac{9,0887 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot e^{-\frac{2469}{T}} \cdot \left[ \left( \frac{2469}{T} \right)^2 + 10 \cdot \left( \frac{2469}{T} \right) + 18 \right]}{\left[ \left( \frac{2469}{T} \right)^3 + 12 \cdot \left( \frac{2469}{T} \right)^2 + 36 \cdot \left( \frac{2469}{T} \right) + 24 \right]} \quad (3.5)$$

Como puede evidenciarse al emplear el modelo cinético obtenido (ecuación 3.5) es posible determinar el curso de la reacción (grado de reducción ( $\alpha$ )) en función de la temperatura.

### 3.6.3 Análisis de la respuesta promedio del sistema reaccionante estudiado

Al tener en cuenta que en la presente investigación se han obtenido tres ecuaciones que representan la relación existente entre el grado de reducción y la temperatura evaluando diferentes métodos, se decidió evaluar la correlación existente entre ellas

y determinar los puntos centrales entre estos modelos, mostrándose en la figura 3.16 la ecuación promedio que más se ajusta.

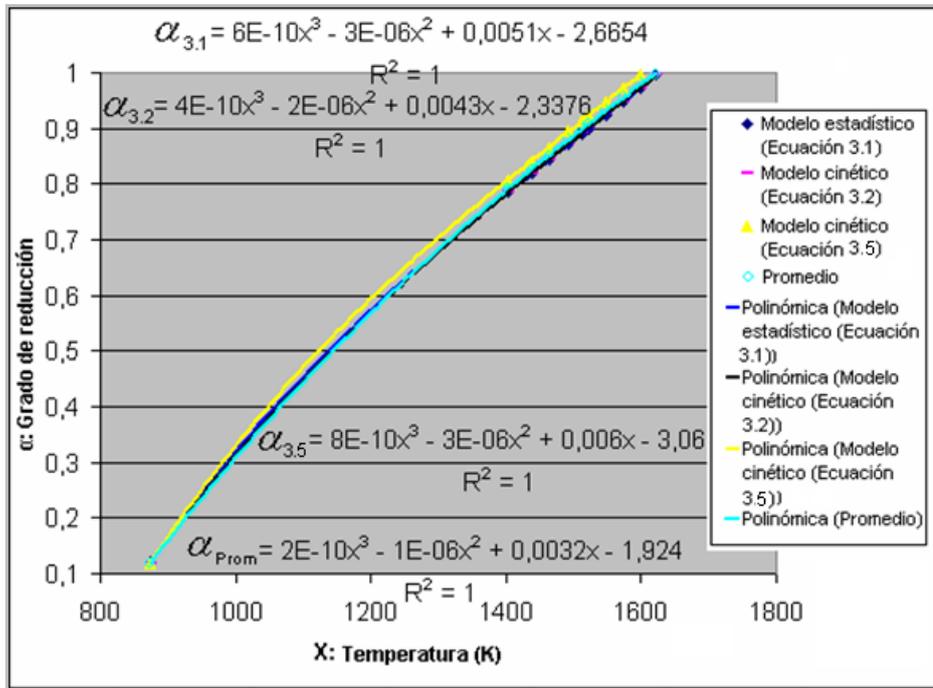


Figura 3.16 Representación gráfica de los modelos obtenidos

Como puede apreciarse en la figura 3.16, existe una elevada correlación entre los modelos analizados, cuyas magnitudes se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Matriz de correlación entre los modelos mostrados en la figura 3.16

Mod. Ec.3.1	Mod. Ec. 3.2	Mod. Ec 3.5	Mod. Promedio	
1.0000	1.0000	0.9965	0.9996	Mod. Ec.3.1
	1.0000	0.9969	0.9997	Mod. Ec. 3.2
		1.0000	0.9985	Mod Ec. 3.5
			1.0000	Mod. Promedio

Como los valores de la matriz de correlación superan el 99,5 % de nivel de confianza se considera que cualquiera de los modelos evaluados representa el fenómeno en estudio con un elevado nivel de confianza, lo que da una medida de la bondad del ajuste realizado. Por lo antes expuesto se considera que la respuesta promedio del sistema está determinada por la ecuación siguiente:

$$\alpha_{prom} = 2 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 1,21584 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,00324769965 \cdot T - 1,924048982 \quad (3.6)$$

Donde  $\alpha$  es el grado de reducción y T la temperatura en Kelvin. Analizando el valor del coeficiente de determinación de esta ecuación ( $R^2 = 0,999969$ ) se aprecia que se cometió un error en la estimación de sólo 0,000031 %. Como puede apreciarse en la figura 3.16 la pendiente de los modelos estadísticos y cinéticos es positiva por lo que es evidente que al aumentar la variable temperatura haya un aumento del grado de reducción.

Luego de realizar el análisis de la adecuación de los resultados experimentales a los modelos cinéticos, se pudo establecer que no existen reportes en las literaturas consultadas sobre la influencia de la variación del grado de reducción del hierro en función de la temperatura de reducción, solamente se pudo constatar en los reportes realizados por Ferreiro (2010; (d) 2012), lo que consideramos constituye una novedad de la presente investigación.

#### **3.6.4 Análisis de la validación de los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos**

Para validar experimentalmente los modelos obtenidos, teniendo en cuenta que la variable temperatura es la que ejerce una mayor influencia en las variables dependientes estudiadas, además, como la variable diámetro del pelet no ejerce una influencia estadísticamente significativa y al tener en cuenta que las lupias con mayor tamaño fueron obtenidas para la relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 se realizó la planificación experimental mediante la opción "multinivel factorial" del paquete Statgraphic Plus V.5.1 que se muestra en la tabla 15 del anexo 22 para la que fueron evaluados tres niveles de temperatura, dos de ellos fuera del rango experimental estudiado anteriormente.

Los perfiles de temperatura seguidos durante los ensayos de reducción carbotérmica se muestran en la figura 15 del anexo 22, como puede apreciarse las temperaturas de 1 423, 1 473 y 1 573 K fueron alcanzados a los 36, 37 y 59 minutos, lográndose velocidades de calentamiento de 3,69, 4,05 y 3,5 K/min respectivamente. En la tabla 16 del anexo 23 se muestran los resultados de las pruebas de reducción realizadas

para la validación experimental de los modelos; a partir de estos análisis químicos fueron determinados los grados de reducción obtenidos y mostrados en la figura 3.17 (Validar 1: pelets con bentonita y validar 2: pelets con cal)

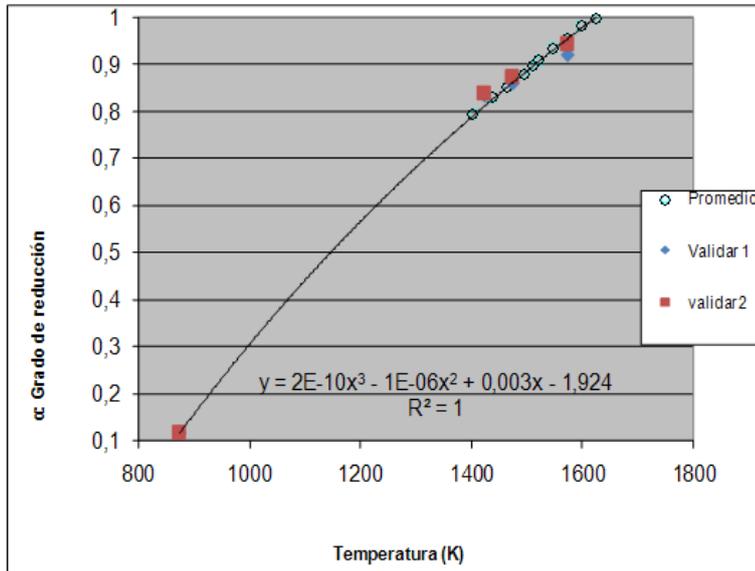


Figura 3.17 Ajuste gráfico de las observaciones obtenidas en la validación experimental de los modelos y el modelo teórico promedio (ecuación. 3.6)

Como puede apreciarse en la figura 3.17 las observaciones puntuales realizadas para la validación de los modelos estadísticos presentan un bajo sesgo, por cuanto se encuentran muy próximos a la función matemática que representa la ecuación 3.6. En los anexos 24 y 25 se muestran que los valores de curtosis y asimetría estandarizadas existentes entre los datos experimentales (validar 1 y validar 2) y el modelo promedio correspondiente a la ecuación 3.6, se encuentran dentro del rango esperado, por lo que se concluye que el modelo correspondiente a la ecuación 3.6 queda validado experimentalmente para los pelets elaborados con bentonita y cal y relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28.

### 3.7 Análisis de los indicadores técnicos de operación del procedimiento para la obtención de hierro a partir de las colas de Nicaro

Al tener en cuenta que en la bibliografía consultada no se reporta la existencia de un procedimiento científicamente fundamentado, que demuestre la factibilidad técnico económica del tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro, con el empleo de los

métodos de concentración magnética, obtención de pelets autorreducibles y su posterior reducción carbotérmica, lo que solamente se pudo constatar en la solicitud de patente de invención realizada por Ferreiro (c) (2012), se considera el procedimiento como un aporte metodológico de la investigación.

A continuación se muestra el procedimiento íntegro con los parámetros de trabajo recomendados en cada etapa, en el orden y cuidado que se deben tener para lograr la calidad de las lupias que se requiere.

- Separación magnética

Se prepara una pulpa de las colas de Nicaro con agua, con 20 % de sólido, en un tanque cilíndrico y se agita con un impelente. Se emplea un separador magnético de tambor, con intensidad de campo de 79,64 kA/m. Se realiza un proceso de separación magnética básica, tres operaciones de limpieza al concentrado de hierro y una operación de control al rechazo, finalmente se realiza un control de productos intermedios, obteniéndose un rendimiento en peso del concentrado entre 49 y 52 %, con un contenido en peso de hierro entre 52 y 56 %, es sedimentado, filtrado y secado hasta una humedad entre 15 y 19 %.

- Peletización

Se emplea como agente reductor carbón antracita con contenido en peso de azufre inferior al dos por ciento, contenido de volátiles menor que el 30 % en peso y relación ceniza / carbón fijo inferior que 0,25; se pulveriza hasta obtener 80 % de la clase inferior a 74  $\mu\text{m}$ .

En dependencia del agente aglomerante que se emplee será el proceder para la conformación de los pelets autorreducibles. Por cada 100 g de concentrado de hierro con un contenido de hierro de 54,13 % se emplean los materiales mostrados en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Tipo de materiales e índices de consumo empleados en la obtención de pelets autorreducibles

Tipo de aglomerante	Cantidad de aglomerante	Agente reductor	Relación $C_F / Fe_T$
---------------------	-------------------------	-----------------	-----------------------

bentonita	2 %	carbón antracita	0,28
cal	5 %	carbón antracita	0,35

El concentrado de hierro, el carbón antracita y el aglomerante son mezclados, dosificados y alimentados a un disco peletizador de laboratorio de diámetro 0,8 m y altura del borde de descarga de 0,12 m (nunca se habían mezclado el concentrado de hierro de las colas de Nicaro con el aglomerante y el agente reductor para conformar pelets autorreducibles). El proceso de peletización se realiza en dos etapas, una en régimen transitorio y otra en régimen estacionario. En la primera etapa (formación de los micropellets) se emplea el máximo ángulo de inclinación del disco (60 °), y se opera a 38 *rev/min*.

En esta etapa la mezcla es añadida en el peletizador en la zona 1 y el agua es atomizada en la zona 2 (anexo 8. figura 7 c)), el disco se mantiene operando en estas condiciones hasta que los micropellets formados alcancen un diámetro aproximado de 6 mm, momento en el que comienzan a saltar, abandonando el disco peletizador, a partir de entonces se comienza a trabajar el disco en régimen estacionario (entre 12 y 20 minutos), empleando un ángulo de inclinación de 30° a razón de 16 *rev/min*. Una vez que los pelets alcanzan un diámetro de 10 mm se cambia el lugar de la alimentación de la mezcla homogénea y el agua (anexo 8. figura 7 b)), hasta lograr que los pelets alcancen el tamaño aproximado de 18 mm.

- Reducción

Para el empleo de pelets autorreducibles con bentonita: Los pelets autorreducibles se precalientan a la temperatura de 873 K, posteriormente se introducen en el horno de reducción y se calientan a razón de 5 K/min hasta alcanzar una temperatura de 1 623 K, por un tiempo de 8 minutos, los productos de la reducción: las lupias de hierro (64 %) y las escorias generadas (36 %) son enfriadas en atmósfera de argón, cribadas y separadas magnéticamente.

Para el empleo de pelets autorreducibles con cal: son precalentados a la temperatura de 873 K, posteriormente se introducen en el horno de reducción y se calientan a razón de 5 K/min hasta alcanzar una temperatura de 1 523 K, por un tiempo de 8 minutos. Teniendo en cuenta que a esta temperatura no se logra una separación de las fases metal – escoria, y como la segunda variante más viable existente en la actualidad es la tecnología 2RH + fundidor (Gordon, 2009), se recomienda evaluar los índices técnicos de la fusión de dichos pelets reducidos en un horno de arco eléctrico para un posible uso de dicha tecnología.

### **3.8 Aporte en la dimensión ambiental**

El impacto ambiental es un término definido como el efecto positivo, negativo, o no existente que produce una determinada acción humana sobre el medio, efectos que pueden ser: sociales, económicos, tecnológicos - culturales y ecológicos (Ferreiro (b), 2012).

Las colas de la empresa “Comandante René Ramos Latour” de Nicaro, constituyen una gran fuente de contaminación del medio ambiente. Decenas de millones de toneladas de este residuo sólido industrial se han almacenado en represas de colas, durante las seis décadas de explotación que laboró la misma, lo que trajo consigo un impacto negativo en el medio ambiente, como la obstrucción de causes de ríos, la contaminación atmosférica y de la bahía de Levisa, lo que fue reportado por González (1995) y coincide con lo planteado por Ferreiro (2009).

Desde el punto de vista ambiental, el esquema propuesto en la presente investigación, tiene una gran ventaja, teniendo en cuenta que con su implementación se disminuiría la carga contaminante al medio ambiente, debido a la obtención de las lupias de arrabio a partir de las colas de Nicaro, para ser empleadas como sustituta de la chatarra de hierro que se utiliza en las acerías, conllevando a un uso racional a este material contaminante del medio según lo reportado por Ferreiro (a) (2012).

En comparación con el arrabio producido mediante la tecnología convencional del horno alto, en la producción de lupias de arrabio empleando los hornos de hogares

rotatorios se emite un 20 % menos de dióxido de carbono debido a la buena eficiencia energética del proceso; unido a la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero y a la inversión de capital, el empleo de la tecnología de hornos de hogares rotatorios es muy conveniente para su desarrollo actual y futuro, considerándose como industrias siderúrgicas con un menor impacto en el medio ambiente en los países en vías de desarrollo (Kobe Steel LTD, 2010; Fujita, 2010; Das, 2012), lo que coincide con lo reportado por Ferreiro (2013).

La tecnología ITMK3 reduce el consumo energético en 3 GJ/t de metal caliente de 10 GJ/t de metal caliente empleados por la vía de alto y minialto hornos, además de reducir la emisión de 1 t de  $CO_2$  por cada tonelada de metal caliente (IETD, 2012).

### **3.9 Valoración económica**

Para la valoración económica se partió de la conferencia de la familia ITMK3 realizada en Kiev, Ucrania (Gordon, 2009). En este estudio se comparó la producción de arrabio mediante el proceso de horno de hogar rotatorio con las tecnologías clásicas existentes en la actualidad.

En dicha conferencia fueron evaluadas las tecnologías ITMK3, Horno Alto, Proceso MIDREX basado en carbón y gas natural, Proceso HyL basado en carbón y gas natural, Proceso Horno de Hogar Rotatorio + Fundidor, Horno Rotatorio (Kiln)+ Fundidor, Corex, Finex, Hismelt, Romelt y Technored.

El análisis financiero realizado incluyó el análisis del impacto y viabilidad del financiamiento del proyecto, evaluados por una estimación del Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR), basado en el análisis de los flujos de dinero en efectivo.

Los procesos ITMK3 y la combinación Horno de Hogar Rotatorio + Fundidor fueron seleccionados como las tecnologías más favorables de acuerdo al análisis financiero detallado, concluyéndose que la producción de una tonelada de arrabio por la tecnología convencional (Horno Alto) costaba entre 300 y 325 USD, su precio de venta entre 340 y 360 USD, y la inversión de capital de 300 USD por tonelada de

capacidad. Para obtener los pelets aptos para su empleo en el horno alto es necesario invertir entre 50 y 60 USD por tonelada de capacidad.

Los costos de producción del arrabio a partir del proceso ITMK3 fueron de 150 USD/t, los precios de venta de 340 USD/t, y la inversión de capital de 300 USD/t de producción instalada. Por tanto, los costos de producción de nódulos de arrabio por el proceso ITMK3 son menos del 50 % de los costos en comparación con el Horno Alto y el capital a invertir por tonelada de arrabio es inferior en un 20 % de la inversión necesaria para el caso del horno alto de acuerdo a lo reportado por Younes (2009).

Al tener en cuenta que en la presente investigación fueron realizadas las pruebas de reducción a escala de laboratorio, con el objetivo de fundamentar un posterior escalado de la tecnología evaluada, a partir de los índices de consumo de la tecnología ITMK3 reportados por Younes (2009), Ferreiro (a) (2012) realizó el estudio de factibilidad del proyecto de inversión para la producción de las lupias de arrabio en las condiciones de Cuba, empleando carbón antracita como agente reductor, para una producción de 500 000 t de lupias anuales, obteniéndose los indicadores del proyecto que se muestran en el anexo 26.

En los anexos del 27 al 29 se muestran la evaluación de distintos tipos de combustibles, obteniéndose los costos de producción, y los resultados, del VAN, la TIR y el período de recuperación de la inversión para los escenarios, normal, pesimista y optimista, suponiendo el año 2015 como el inicio de operaciones para el cálculo de los flujos financieros y el período de recuperación de la inversión (*PR*).

Para los distintos tipos de combustibles evaluados los resultados del estudio arrojan resultados positivos, exceptuando la evaluación del escenario pesimista para el combustible carbón coque y semicoque, para los casos evaluados el período de recuperación de la inversión oscila entre dos y cinco años para los distintos tipos de combustibles en el escenario normal.

El nivel de actividad para el cual los ingresos se igualan a los costos de producción para los distintos tipos de combustibles son aproximadamente del 50 %, exceptuando la evaluación del carbón térmico para el que con solo un 40 % de nivel de actividad

se logra el punto de equilibrio, apreciándose que el proyecto de inversión posee un elevado nivel de holgura operativa.

### 3.10 Conclusiones del capítulo 3

- Es posible concentrar las colas de Nicaro hasta 54,13 % de hierro; con el empleo de un dos por ciento de bentonita y con un cinco por ciento de cal como agentes aglomerantes y carbón antracita como reductor, para una relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 y 0,35; se obtienen pelets autorreducibles en verde de 12 y 18 mm de diámetro, con una adecuada resistencia a la compresión.
- Al ser calentados los pelets autorreducibles con temperatura de hasta 1 623 K, por un tiempo de 8 minutos, se obtienen lupias de arrabio, donde los pelets con bentonita y relación  $C_F / Fe_T$  de 0,28 presentaron un mejor comportamiento en la obtención de lupias de arrabio.
- El aumento de la temperatura trae aparejado un aumento del grado de reducción del hierro; a la temperatura de reducción de 1 523 k, el aumento de la basicidad y de la relación  $C_F / Fe_T$  en los pelets trae consigo un aumento del grado de reducción del hierro, no obstante, para la temperatura de 1 623 K el efecto del empleo de cal como agente aglomerante, así como el empleo de un 20 % de carbón en exceso deja de ser significativo en comparación con el empleo de los pelets con bentonita y con carbón estequiométrico.
- Las mejores combinaciones se logran para la temperatura de reducción de 1 623 K, a partir de los pelets con bentonita y con carbón estequiométrico; para la temperatura de reducción de 1 523 k las mejores combinaciones se logran a partir de los pelets con cal y con 20 % de carbón en exceso.
- El mejor modelo estadístico matemático que representa la relación existente entre el grado de reducción y las variables independientes corresponde al modelo 3.1, cuya ecuación matemática es:

$$\alpha = -2,91919 + 0,00235689 \cdot T + 2,24769 \cdot B + 4,83379 \cdot C_F / Fe_T - 0,00126094 \cdot T \cdot B -$$

$$0,002775 \cdot T \cdot C_F / Fe_T - 0,733073 \cdot B \cdot C_F / Fe_T$$

- De acuerdo al ajuste de los datos experimentales a los modelos obtenidos se determinó la existencia de un control mixto en la velocidad de la reacción, de acuerdo a los modelos de nucleación y difusivo. La respuesta promedio del sistema reaccionante determinada por los modelos evaluados y validados experimentalmente está dada por la ecuación:

$$\alpha_{prom} = 2 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 1,21584 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,003247699 \cdot T - 1,92404898$$

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES GENERALES

- Al aplicar el tratamiento metalúrgico de las colas de Nicaro al considerar el método de concentración magnética permitió un incremento del contenido de hierro desde 42,6 hasta 54,13 %, la elaboración de pelets autorreducibles a partir del concentrado y su posterior reducción permitió la obtención de lupias de arrabio hasta un 91,23 % de hierro.
- Las microestructuras obtenidas en las lupias de arrabio presentan como principales fases la cementita y la ledeburita transformada, debido principalmente a la presencia del cromo en las lupias, el cual permite que el hierro asimile elevados contenidos de carbono, lo que trae consigo que el arrabio obtenido tenga una elevada capacidad de absorción de carbono y por tanto un bajo punto de fusión, favorables para ser empleadas como materia prima siderúrgica; en las escorias las principales fases están constituidas por la cordierita (a partir de pelets con bentonita), así como la forsterita (a partir de pelets con cal).
- La influencia primaria de las variables independientes temperatura de reducción, la basicidad y la relación  $C_F / Fe_T$  en el grado de reducción del hierro es

directamente proporcional. El aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  provoca que las lupias se obtengan con menor tamaño. La influencia conjunta entre las variables significativas en el grado de reducción del hierro es inversamente proporcional.

- A la temperatura de reducción de 1 523 k, el aumento de la basicidad (en 51 %) y de la relación  $C_F / Fe_T$  (en 20 %) en los pelets trae consigo un aumento del grado de reducción del hierro, no obstante, para la temperatura de 1 623 K el efecto del empleo de cal como agente aglomerante, así como del empleo de un 20 % de carbón en exceso deja de ser significativo.
- El aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  en un 20 % y la disminución de la basicidad en al emplear pelets con bentonita favorecen la recuperación del silicio en las lupias de arrabio. La recuperación del manganeso en las lupias de arrabio se ve favorecida con el aumento de la relación  $C_F / Fe_T$  y de la basicidad.
- El estudio de viabilidad económica realizado a partir de la experimentación con el empleo de carbón antracita (para distintos tipos de combustibles) arroja resultados positivos en el VAN y la TIR, exceptuando la evaluación del escenario pesimista para el combustible carbón coque y semicoque; el período de recuperación de la inversión oscila entre dos y cinco años.

## RECOMENDACIONES

1. Realizar estudios para valorar la posibilidad de separar las fases presentes en la escoria obtenida para su posible empleo industrial.
2. Evaluar otros agentes reductores como el carbón térmico, carbón metalúrgico coque de petróleo (petcoke) y las asfaltitas en el proceso de reducción carbotérmica.
3. Evaluar los índices técnicos económicos de la fusión de los prerreducidos obtenidos a 1523 K a partir de los pelets con cal para un posible uso de la tecnología 2RH+ Fundidor.

## **PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR SOBRE EL TEMA DE LA TESIS**

1. Ferreiro Y. " Aplicación de la Estadística Matemática y la Econometría en las Ciencias Técnicas". CD I Evento Internacional la Matemática, la Física y la Informática en el siglo XXI. 2009.
2. Ferreiro Y. " Aplicación de la Estadística Matemática en el proceso de reducción carbotérmica de los residuos industriales de la empresa comandante René Ramos Latour" CD I Evento Internacional la Matemática, la Física y la Informática en el siglo XXII. 2011.
3. Ferreiro Y. " Determinación de la ecuación de regresión que rige el proceso de extracción de cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal utilizando un ácido orgánico como agente lixivante". Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Revista Ciencias Holguín 2007.  
<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/1815/181518011005.pdf>
4. Ferreiro Y. "Caracterización de una muestra de asfaltita del yacimiento Mariel, determinación de sus características del tipo de grosor de la quebrantadura en trituradora de mandíbula y posibles usos industriales". CD Metánica 2010.
5. Ferreiro Y. "Determinación de la refractariedad de una muestra de concentrado de cromitas del Yacimiento Merceditas en Moa". Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Revista Ciencias Holguín, 2007.  
<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/1815/1815/181518011007.pdf>
6. Ferreiro Y. "El Níquel, diablito de la montaña ". Revista Serranía, 2005.
7. Ferreiro Y, Leyva E, Sánchez A. "Evaluación técnico económica del empleo de las colas de Nicaro en la obtención de lupias de arrabio". XVII Convención internacional científica de ingeniería y arquitectura. CD memorias del Congreso. 2014.

8. Ferreiro Y. "Estudio de las regularidades físico químicas de la lixiviación del magnesio presente en las colas de la fábrica de níquel René Ramos Latour de Nicaro. Redalyc. Sistema de Información Científica. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Revista Ciencias Holguín, 2007.  
<http://www.redalyc.org/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=181517866008>
9. Ferreiro Y. "Estudio de molienda del escombro laterítico del yacimiento Atlantic en Moa". CD Metánica 2006
10. Ferreiro Y. "Impacto socio cultural del surgimiento de la industria del níquel en Nicaro, efectos negativos en el medio ambiente". CD- IV Encuentro Provincial de Jóvenes Investigadores. BTJ Sociales 2009.
11. Ferreiro Y. "Modelación estadística de la lixiviación orgánica de los residuos sólidos de la empresa René Ramos Latour de Nicaro". CD Taller Territorial de Ciencia y Técnica del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. 2010.
12. Ferreiro Y. "Obtención de aglomerados con fines siderúrgicos a partir de los residuos sólidos de la Empresa Comandante René Ramos Latour de Nicaro". CD Metánica 2010.
13. Ferreiro Y. "Obtención de un concentrado de hierro a partir de los escombros lateríticos del yacimiento Pinares de Mayarí". Redalyc. Sistema de Información Científica. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Revista Ciencias Holguín. 2007.  
<http://www.redalyc.org/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=181518011006.pdf>
14. Ferreiro, Y. "Obtención de metalizados de hierro a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel en Nicaro, Cuba." Minería & Geología Vol 28, No 1 (2012): Enero-Marzo (60-73).
15. Ferreiro, Y. "Reduction by coal of the concentrate of iron obtained from the solid residuals of nickel's factory of Nicaro for the obtaining of pig iron's nuggets". 6<sup>Th</sup> International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. ICSTI. Brasil. 2012.

16. Ferreiro Y. "Tratamiento hidrometalúrgico de los residuos sólidos de la industria del níquel, una vía a tener en cuenta para la recuperación de metales valiosos". CD Metánica 2009
17. Ferreiro Y. "Tratamiento previo de los escombros lateríticos del yacimiento "Atlantic" de Moa como paso inicial de una nueva tecnología en perspectivas"./. [Seriada en línea] Tecnología Química. Vol 26, No 1 (2006) <https://www.uo.edu.cu/ojs/index.php/tq/article/view/14>
18. Ferreiro Y. "Obtención de metalizados de hierro a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel en Nicaro, Cuba" Minería & Geología. Vol 28, No 1 (2012): (60-73)
19. Evaluación Técnico Económica del empleo de los residuos sólidos de la empresa del níquel René Ramos Latour en la obtención de Lupias de Arrabio destinadas a suplir el déficit de Chatarras de acero en el sector siderúrgico cubano. Editorial Félix Varela. Publicación Congreso y Memorias 7º Congreso ANEC. 2013.

#### **Como coautor**

20. Leyva A, Leyva E, Figueredo O, Leyva O, Ferreiro Y. "Evaluación de las características físico-químicas y mineralógicas de la mena de hierro del grupo de yacimientos hierro santiago. Revista Ciencias de la Tierra y el Espacio. 2009. Seriado en línea. [www.iga.cu/Publicaciones/revista/cte\\_08/id18.htm](http://www.iga.cu/Publicaciones/revista/cte_08/id18.htm)
21. Leyva O, Ferreiro Y, Leyva E, Santiesteban E. "Estudio preliminar para la obtención de un material prerreducido a partir de los escombros lateríticos del yacimiento Pinares de Mayarí en Cuba". CD Metánica. 2009
22. Leyva O, Leyva E, Figueredo O, Ferreiro Y. "Una solución ecológica con significado económico: el empleo de los carbones residuales de la industria del níquel". CD III Congreso de Gestión Ambiental (T-G-A- 107). 2007

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguilar J, Fuentes R, Viramontes R. "Simulation of iron ore reduction in a fixed bed". Universidad Autónoma de Nuevo León. México. 2003.  
[http://grafito.fime.uanl.mx/texto\\_completo/msmse\\_3\\_simulation.pdf](http://grafito.fime.uanl.mx/texto_completo/msmse_3_simulation.pdf)
2. Akaike H. "Likelihood of a model and information criteria", IEEE Transactions on Automatic Journal of Econometrics 16, 1981, pp. 3-14.  
<http://ocw.ehu.es/ciencias-sociales-y-juridicas/analisis-de-regresion-con-greti/contenidos/tema-3>
3. Avner S. "Introducción a la metalurgia Física". INTERAMERICANA DE MEXICO, S.A.1995.
4. Awad O. "Informaciones sobre características y aplicaciones del acero Mayari". Centro de Investigaciones Siderúrgicas, Nicaro.1966. p.1-5.
5. Baldwin B. Journal ISI, no. 179. p.30. 1955.
6. Baliarsingh K, Mishra B."Kinetics of iron ore reduction by coal and charcoal. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of bachelor of technology in metallurgical and materials engineering". 2008  
<http://ethesis.nitrkl.ac.in/124/1/10404014.pdf>
7. Ban T. "Agglomeration of Fine Taconite Concentrates by Pelletizing", M.S. Thesis, Univ. of Minnesota, 1951.
8. Barrett K. "Determination of rates of thermal decomposition of polymerization initiators with a differential scanning calorimeter". J. Appl. Polymer Sci, 11, 1967.
9. Bethlehem archive." Features and applications Mayari steel. 1966.

10. Bethlehem Steel Company. " Bethlehem Mayari pig iron: a natural nickel-chromium alloy iron for making high-grade castings ". Bethlehem Steel Co., 1923. 103 p
11. Bonalde A, Henriquez A, Manrique M. "Kinetics analysis of the iron oxide reduction using hydrogencarbon monoxide mixtures as reducing agent", ISIJ International, Vol. 45 (2005), No. 9, pp. 1255–1260.
12. Boucraut M. IX, IMPC, Prague, (1970)
13. Brackelsberg. C "Method and Apparatus for Producing Rolled Bodies from Powderous Materials". U.S. Pat. 1.921.114. 8, agosto 1933.
14. Bryk W, Lu K. "Reduction phenomena in composites of iron ore concentrates and coals". Ironmaking Steelmaking 13 (1986), pp. 70–75.
15. Carthy G, Díaz A, Lamarque M. "Tecnología para el aprovechamiento integral de las colas de Nicaro.". Informe técnico. Centro de Investigaciones Siderúrgicas. Nicaro. Enero 1993.
16. Carthy G, Figueredo O, Leyva E, Diaz A, Ortiz J. "Procedimiento para La obtención de concentrado de cromita a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal". OCPI. 23316. Cuba. 2008.
17. Cartman R. "Nickel pig iron – ¿A long term solution?". 3<sup>RD</sup> Euronickel Conference, Helsinki, 2012.
18. Castillo L, Argüelles J. "Pasaporte de la muestra tecnológica No 1: Colas de Hierro Nicaro" Archivo UEB Minas. 2006.
19. Chatterjee A "A critical appraisal of the present status of smelting reduction--Part 2 potential commercial smelting reduction processes". July 2005. <http://www.allbusiness.com/primary-metal-manufacturing/iron-steel-mills-ferroalloy/536737-1.html>
20. CEDINIQ. "Procedimiento Técnico: UPN – PT – A - 02. "Determinación de elementos metálicos por espectrofotometría de absorción atómica en muestras sólidas previa fusión con mezcla carbonato / tetraborato de sodio". 2000.
21. CIPIMM. "Instrucción de Operación IO-14. Manejo del difractor de rayos X Philips PW-1710. 2000.

22. CIS. 1970. "Informe sobre las investigaciones de obtención de semiacero con colas de Nicaro en Corea. Centro de Investigaciones Siderúrgicas (Informe Interno).
23. CIS. 1972. "Investigaciones complementarias sobre preparación de las colas de la fábrica de Nicaro y minerales magnéticos de la República de Cuba para su fusión". Mejanobr. Leningrado.
24. CIS. 1983. "Informe sobre las corridas industriales de concentrado de hierro cubano en alto horno y obtención de acero en oxiconvertidores, realizadas con especialistas cubanos y soviéticos en instalaciones de la URSS". Biblioteca Virtual, Centro de Investigaciones Siderúrgicas. [file:///Servidor/dsit.cu/biblioteca\\_virtual/ict/Comp.%20Colas%20de%20Nicaro/Informe%20sobre%20las%20corridas%20industriales.pdf](file:///Servidor/dsit.cu/biblioteca_virtual/ict/Comp.%20Colas%20de%20Nicaro/Informe%20sobre%20las%20corridas%20industriales.pdf)
25. CIS. 1988. "Informe sobre resumen de investigaciones con colas de las plantas de níquel". Biblioteca Virtual. Centro de Investigaciones Siderúrgicas.
26. CIS. 2005. "Informe sobre la síntesis de las Investigaciones con las colas de Nicaro". Biblioteca Virtual, Centro de Investigaciones Siderúrgicas. [file:///Servidor/dsit.cu/biblioteca\\_virtual/ict/Comp.%20Colas%20de%20Nicaro/S%C3%ADntesis%20de%20las%20investigaciones%20con%20las%20Colas%20de%20Nicaro.pdf](file:///Servidor/dsit.cu/biblioteca_virtual/ict/Comp.%20Colas%20de%20Nicaro/S%C3%ADntesis%20de%20las%20investigaciones%20con%20las%20Colas%20de%20Nicaro.pdf)
27. Conejo A, " Revisión y evaluación de procesos alternativos al horno alto ". Revista de Metalurgia. Madrid. 36 (2000) 420-434.
28. Cooke S, Ban T. "Agglomerting Iron Ore Concentrates". Chem. Eng. Progr. 51, no 8, p.364. 1955.
29. Criado M, Ortega A, Rouquerol J, [et-al]. "Un nuevo método de análisis térmico: El análisis térmico a velocidad de reacción controlada (ATVC)" II, BOL. SOC. ESP. CERAMIC. VIDR. 26/1. 3-11. 1987.
30. Das A. "Itmk3 technology: An overview in the Indian perspective" 2012. <http://www.wordwendang.com/en/>

31. De Aza S, Espinosa J. "Mecanismo de la formación de cordierita en cuerpos cerámicos". IV Scientific Technical Conference Glass and fine ceramic Varna. Bulgaria. 1972.
32. De la Fuente, M. "Resultados preliminares del estudio para la obtención de un sustituto de la chatarra de acero a partir de desechos industriales (colas de Nicaro)". CD METÁNICA 2009.
33. De la Fuente, M "Estudio para la aglomeración de finos de carbón con fines Siderúrgicos". Informe técnico. CIS. 2012.
34. Dercach V. "Métodos especiales de enriquecimiento de minerales". V/O Vneshtorgizdat. 1981. 419p."
35. Dollimore D. "Comprehensive chemical kinetics". Vol. 22, Bamford and Tipper. *Edit. Elsevier*, Amsterdam (1980).
36. Dollimore D. "The use of the rising temperature technique to establish kinetic parameters for solid state decomposition using a vacuum thermobalance" *Therm. Acta* 24 (1978) 293.
37. DSIT. 2013. "Informe técnico: Características mineralógicas en muestras de escorias obtenidas de lupias de arrabio". Ejecutor: Empresa Geominera oriente.
38. DSIT. 2014. "Informe técnico: Características mineralógicas en muestras de escorias – B". Ejecutor: Empresa Geominera oriente.
39. El-Guidry, M y Davenport, W. *Met. Trans*, 1:1729, 1970. Esguerra A, Barona W. "Cinética de reducción de una cascarilla de óxido de hierro con mezcla gaseosa CO-H<sub>2</sub>". IBEROMET XI - X CONAMET, Viña del Mar, CHILE. 2010
40. Fernández J. "Informe final sobre la explotación detallada del depósito de colas de Nicaro". EGM. Santiago de Cuba. 1979.
41. Fernández T. "Mecanismos de endurecimiento del acero AISI 1045 deformado por rodadura". Tesis Doctoral. ISMMM. 100 p. 2011.
42. Ferreira S. "Fabricación de nodulizados con aditivos aglomerantes de un superconcentrado magnético de mineral de hierro ". Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral Ciencias Químicas. 1992

43. Ferreiro Y. "Aplicación de la estadística matemática en el proceso de reducción carbotérmica de los residuos industriales de la empresa comandante "René Ramos Latour". II Evento internacional de la matemática, la informática y la física en el siglo XXI. Cuba 2011.
44. Ferreiro Y. " Definición de tecnología para el tratamiento de minerales de hierro nacionales, con vistas a la obtención de materia prima destinadas a la sustitución parcial de chatarras". Boletín DSIT No 1. 2010. 45 p.
45. Ferreiro Y. "Determinación de la ecuación de regresión que rige el proceso de extracción de cobalto a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal utilizando un ácido orgánico como agente lixivante". Ciencias Holguín, 2007. <http://www.ciencias.holguin.cu/2007>
46. Ferreiro Y. " El Níquel, diablito de la montaña ".Revista Serranía, 2005.
47. Ferreiro Y. "Evaluación experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la Empresa René Ramos Latour de Nicaro". Trabajo de Diploma. 2001. ISMM. 70 h.
48. Ferreiro Y, Leyva E, Sánchez A. "Evaluación técnico económica del empleo de las colas de Nicaro en la obtención de lupias de arrabio". XVII Convención internacional científica de ingeniería y arquitectura. CD memorias del Congreso. 2014.
49. Ferreiro Y, Sánchez C. "Evaluación Técnico Económica del empleo de los residuos sólidos de la empresa del níquel René Ramos Latour en la obtención de Lupias de Arrabio destinadas a suplir el déficit de Chatarras de acero en el sector siderúrgico cubano". Editorial Universitaria Félix Varela. 2013. CD memorias del VII Congreso de la ANEC..
50. Ferreiro Y. "Impacto socio cultural del surgimiento de la industria del níquel en Nicaro, efectos negativos en el medio ambiente". CD IV Encuentro Provincial de Jóvenes Investigadores. BTJ Sociales 2009.
51. Ferreiro Y. "Tratamiento previo de los escombros lateríticos del yacimiento Atlantic de Moa como paso inicial de una nueva tecnología en perspectivas"/.

[Seriada en línea] Tecnología Química, Vol 26, No1 (2006).  
<https://www.uo.edu.cu/ojs/index.php/tq/article/view/14>

52. Ferreiro, Y. (a). "Estudio de factibilidad del proyecto de inversión para la producción de lupias de arrabio a partir de residuales sólidos de la industria del níquel". Universidad Oscar Lucero Moya. Trabajo de Diploma. 66 h. 2012.
53. Ferreiro, Y. (b). "Obtención de metalizados de hierro a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel en Nicaro, Cuba." Minería & Geología Vol 28, No 1 (2012): Enero-Marzo (60-73).
54. Ferreiro, Y. (c). "Procedimiento para obtención de nódulos de arrabio a partir de los residuos sólidos industriales de la tecnología carbonato amoniacal". Solicitud de patente de inversión. OCPI. 2012.
55. Ferreiro, Y. (d). "Reduction by coal of the concentrate of iron obtained from the solid residuals of nickel's factory of Nicaro for the obtaining of pig iron's nuggets". 6<sup>th</sup> International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. ICSTI. Brasil. 2012.
56. Figueredo Oscar, L. García Luis y otros. "Beneficio por separación magnética de los minerales de los yacimientos "Chiquita, Chicharrones y el Descanso" pertenecientes al Grupo de Yacimientos Santiago". Informe Técnico CIS.1990.
57. Figueredo O, García L, y otros. "Perspectivas de la utilización de minerales magnéticos del yacimiento de hierro santiago en la industria siderúrgica nacional". Boletín Siderurgia. Año I. Número 1. pp. 41-55.1989.
58. Fruehan R, "Direct Reduced Iron - Technology and Economics of production and Use", 1SS, J. Feinmann-D. MacRae (Eds.), 1999, p. 165.
59. Fujita K, Harada T , Michishita, H "CO2 Emission Comparison between Coal-based Direct Reduction Process and Conventional Blast Furnace Process" International Symposium on Ironmaking for Sustainable Development, 28 -29 January. 2010, Osaka, Japan.
60. FUNDINOX Chile S.A. "Fundiciones blancas resistentes al desgaste". On line.  
[http://www.fundinox.cl/ASTM\\_A532.pdf](http://www.fundinox.cl/ASTM_A532.pdf)

61. García L, Sánchez E, y otros " Los pelets metalizados una alternativa para la producción de acero en horno eléctrico de arco". Boletín Siderurgia. Año I. Número 1. pp.1-17. 1989.
62. García L. "Revalorización de la base de materia prima férrea nacional con vista a la sustitución de chatarra" Tarea 4. Revisión y evaluación de procesos alternativos al horno alto. Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME) Ciudad de La Habana, mayo de 2005.
63. González H, Ramírez M. "The effect of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in Levisa Bay, Cuba." ELSEVIER. Journal of Geochemical Exploration. 52 (1995) 183-192.
64. Gordon Y, Els M, Freislich M. "Metodology and results of ironmaking technology selection for specific site conditions". Conference of ITMK3 family. Kiev, Ukraine, April 3<sup>rd</sup>, 2009.
65. Gróndal G. "The Briquetting of Iron Ores", Stahl and Eisen, 31. 537 p. 1911.
66. Guliaev A. "Metalografía 1". Segunda edición. Editorial MIR. Moscú. 1978.
67. Hoffman G. "A closer look at fastmet and fastmelt" Iron and Steel Society. *Electric furnace conference proceedings. 2000.*  
[www.informaworld.com/index/907126466.pdf](http://www.informaworld.com/index/907126466.pdf)
68. Horcalsa. "Desulfuración de gases". Industria. 2013.  
<http://www.horcalsa.com/index.php?showPage=98>
69. Howard E. D "Tratado práctico de fundición". Aguilar, S.A de Ediciones, España. 1962, 482 p
70. IIMA. International Iron Metallics Association. "Pig iron. A guide for transporting and handling at terminals". United Kingdom. 2013.  
<http://metallics.org.uk/wp-content/uploads/2013/09/Pig-Iron-Terminals-Guide.pdf>
71. IETD. Industrial Efficiency Technology Database. "ITMK3 Process". 2012.  
<http://ietd.iipnetwork.org/content/itm3%C2%AE-process>
72. International Energy Agency. "Key World Energy Statistics". 2010  
[http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key\\_stats\\_2010.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf)
73. Klatt H. Zement - Kalk – Gips 11, (1958), No. 4. 144-154.

74. Kobayashi I "A new process to produce iron directly from fine ore and coal". Japan. *Iron Steel maker*, n.9, p.19. 2001.
75. Kobe Steel LTD. "[Environment - friendly 'ITMK3' process plant for production of iron nuggets by Kobe Steel](#)". Tuesday, January 26, 2010.  
[http://steelguru.com/article/details/Nzk%3D/Commercial\\_operation\\_of\\_ITmk3\\_plant\\_in\\_USA\\_-\\_Kobe\\_Steel.html](http://steelguru.com/article/details/Nzk%3D/Commercial_operation_of_ITmk3_plant_in_USA_-_Kobe_Steel.html)
76. Kobe Steel LTD 2011. "World's first commercial ITMK3 plant successfully begins production".  
[http://www.kobelco.co.jp/english/releases/2010/01/1182907\\_12313.html](http://www.kobelco.co.jp/english/releases/2010/01/1182907_12313.html)
77. Kobe Steel Group news. (a). "Commercial operation of ITMK3 plant in USA" New Steel Making Tecnology. 2010.  
<http://www.stockhouse.com/MyStockhouse/Default.aspx?u=801513>
78. Kobe Steel Group news. (b). "Direct reduction Plant (MIDREX Process) Natural Resources and Engineering Iron Unit Division. 2010.  
<http://www.kobelco.co.jp/p108/dri/indexe.htm>
79. Kobe Steel Group news. (c). "Direct reduction Plant (FASTMET Process /FASTMELT Process) Natural Resources and Engineering Iron Unit Division. 2010.  
<http://www.kobelco.co.jp/p108/fastmet/indexe.htm>
80. Kobe Steel Group news. (d). "ITMK3" Natural Resources and Engineering Iron Unit Division. 2010.  
<http://www.kobelco.co.jp/english/nr-eng/products/ironunit/index.html>
81. Kobe Steel Group news. (e). "Next general iron making process produces high purity iron nuggets. World's first ITmk3 operation starts production in Minnesota". ATIKOKAN Progress. Monday, March 8, 2010.  
<http://bendinglakeiron.com/MEDIA%20%20Atikokan%20Progress%20Kobe20Steel%20Press%20Release%2008MAR10.pdf>
82. Kobe Steel Group news. (f). "Pellet Plant "Natural Resources and Engineering Iron Unit Division. 2010.  
<http://www.kobelco.co.jp/p108/pellet/indexe.htm>

83. Kobe Steel Group news. (g). "Steel Mill Waste Recycling (FASTMET Process)". Natural Resources and Engineering Iron Unit Division. 2010.  
<http://www.kobelco.co.jp/p108/fastmet/indexe.htm>
84. Laureiro Y, Jerez A, Rouquerol F, y otros. "Dehydration Kinetics of Wyoming montmorillonite Studied by Controlled Transformation Rate Thermal Analysis", *Thermochimica Acta*, 1996. 278/ 165
85. Leonard G. "Ironmaking Conference Process", vol 58, Chicago, EUA, pp 355-360. 1999.
86. Leyva E. "Caracterización y preparación premetalúrgica de las materias primas para la producción de ferroaleaciones al cromo". Informe técnico. Centro de Investigaciones Siderúrgicas. 73 p. 1988.
87. Leyva A, Leyva R, Ferreiro Y "Evaluación de las características físico-químicas y mineralógicas de la mena de hierro del grupo de yacimientos hierro Santiago". *Revista Ciencias de la Tierra y del Espacio*. 2009.  
[http://www.iga.cu/revista/cte\\_08/art\\_08-03/id30.htm](http://www.iga.cu/revista/cte_08/art_08-03/id30.htm)
88. Leyva E. "Informe sobre Monografía de colas de Nicaro". Inf. Centro de Investigaciones Siderúrgicas, 2007.
89. Leyva O, y otros. "Procesos de preparación premetalúrgica de los escombros lateríticos del yacimiento níquelífero Pinares de Mayarí". Informe Técnico. Centro de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España, 1989. 42p.
90. Lu W, Bitsianes G. *Can.Met.Q*, 7:3, 1968.
91. Mahapour S, Taghavi M. "The accuracy of approximation equations in the study of thermal decomposition behaviour of some synthesized optically polyamides." *Iranian Polimer Journal* 18 (11), 2009, 857-872.
92. Maru Y, Awakura Y, Kondo Y. *Met. Trans*, 4: 2591, 1973.
93. Midrex. Solutions for steelmakers. ITMK3 ironmaking. On line. (consultado en noviembre del 2012).  
<http://www.midrex.com/uploads/documents/MidrexITmk3brochure1-13.pdf>

94. Meng F, Hiura M, Iguchi Y. (2003). Indirect and direct reaction rate and acceleration effect in eustite coal char composite pellet heated at elevated temperature. Tetsu to Hagané, v. 89, p. 229-236.
95. Mitrofánov S, Barski L, Samygin V. "Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales". Editorial Mir. Moscú. 1974.
96. Molinero L. "¿Qué es el método de estimación de máxima verosimilitud y cómo se interpreta?". Seh-lilha.org.2003.  
<http://www.seh-lilha.org/maxverosim.htm>
97. Neninger D. "Análisis de regresión y series cronológicas". La Habana. Ed Félix Varela. 2004, 392 p.
98. Nogueira A, Mourao M, Takano C. "Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets" Materials Research. Mat. Res. vol.13 no.2 São Carlos.2010.
99. Norma ASTM D3172. "Análisis próximos".  
[http://www.unalmed.edu.co/~ctcarbon/analisis\\_proximos.htm](http://www.unalmed.edu.co/~ctcarbon/analisis_proximos.htm)
100. Norma ASTM E 262 – Practice A: Electrolytic Etchings.
101. Norma ASTM E 3 – 95: Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens.
102. Normas cubanas. NC 10 – 56: 86. Metalografía. Microestructura de Metales de aleaciones duras. Métodos de ensayo.
103. Normas cubanas. NC. ISO 562: 2011. "Combustibles minerales sólidos, determinación de materia volátil"
104. Normas cubanas. NC. ISO 1171: 2011. "Combustibles minerales sólidos, determinación de cenizas "
105. Norma EURONORM 1-81. Definición y clasificación de arrabios.  
<http://es.youscribe.com/catalogue/rapports-et-theses/euronorm-1162713>
106. Norma GOST 3584-53
107. Norma ISO 4695 "Iron ores for blast furnace feedstocks. Determination of the reducibility by the rate of reduction index". British Standards Institution. 2013.
108. Norma ISO 7215. " Iron ores for blast furnace feedstocks. Determination of the reducibility by the final degree of reduction index

- Norma ISO 11258. "Iron ores for shaft direct reduction feedstocks.
109. Patente 3894865, EUA. "Production of metallurgical pellets in rotary kilns".  
<http://www.freepatentsonline.com/3894865.html>
110. Patente 3910786, EUA. "High temperature direct reduction process for iron ore agglomerates". Metals for Alloyed and Stainless Steel Production.  
<http://www.freepatentsonline.com/3910786.html>
111. Patente 3980465, EUA. "Process for producing iron ore oxidized pellets from magnetite concentrate ". <http://www.freepatentsonline.com/3980465.html>
112. Patente 4239530, EUA. "Process for producing metallized iron pellets".  
[www.freepatentsonline.com/4239530.html](http://www.freepatentsonline.com/4239530.html)
113. Patente 5127940, EUA. "Self fluxing pellets to be charged into blast furnace, and method for producing same".
114. Patente 5730775, EUA. "Method for rapid reduction of iron oxide in a rotary hearth furnace"  
<http://www.freepatentsonline.com/5127940.html>
115. Patent 6592648, EUA. "Reduction of iron ore in ore coal mixtures". Issued on July 15, 2003.  
<http://www.patentstorm.us/patents/6592648/fulltext.html>
116. Patente 063119. "Sustainable steelmaking by intensified direct reduction of iron oxide and solid waste minimisation". 2000
117. Patente 20100005928 A1, EUA. "Method for producing agglomerated material". 2010.
118. Pezzano P, Etchelecu F. "Siderurgia". 1963. 570 p. Google book  
<http://books.google.com/cu/books?id=DckAAgAAQBAJ&dq=Normas+fundiciones+ferrosas.+arrabio.+definiciones+y+clasificacion&hl=es&source=gbsnavlinks>
119. Pietsch W. Aufbereitungs – Technik, (1966), No 4, 177-191
120. Pillihuaman A, Shishido M. "Utilización de pellets autorreductores en la producción de aleaciones (hierro-cromo alto carbono)". Rev. del Instituto de Investigación (RIIGEO), FIGMMG-UNMSM Enero - Junio 2012 Vol. 15, N.º 29, pp. 91

121. Ponce N y otros. Estudio complejo de las colas de Nicaro. CIG, CNIC, C Habana, 1983.
122. Prakash S. "Reduction and sintering of fluxed iron ore pelet, a comprehensive review". The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. January-february 1996.  
<http://www.saimm.co.za/Journal/v096n01p003.pdf>
123. Proceso Iron Dynamic.  
<http://www.steelemart.com/steelmak6.asp>
124. Quesada O, Torres E, Llópez J. "Termogravimetría de alta resolución. Estudio cinético de la deshidratación térmica del cloruro de bario dihidratado. Cq. Vol 14, No 1. 2002.  
[www.uo.edu.cu/ojs/index.php/cq/article/view/1829/1380](http://www.uo.edu.cu/ojs/index.php/cq/article/view/1829/1380)
125. Quets J, Wadsworth M, Lewis J. Electrochem. Ber.Bungsenges. Phys.Chem, 61:1146, 1957.
126. Rao Y, El-Rahaiby S." The kinetic of reduction of iron oxides at moderate temperatures". Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy. 10 b (2). 1979, 257-269
127. Rapatz F, Roll F. "Diccionario Enciclopédico Técnico Materiales Siderúrgicos" Editorial Científico Técnica. Instituto Cubano del Libro. La Habana, 1974.
128. Razaz Y. "New Business Horizon with ITmk3®. Producing the Pig Iron from the Oxidized Iron Ore Concentrate in one Technological Process". Working Paper for the ITmk3® Family Conference. Hares Engineering GmbH. Kyiv, April 3, 2009.
129. Rehder J. I&SM. August (1999) 23-27. Restrepo O. "Discusión general sobre los diagramas de fase". Universidad de Oviedo – España.
130. Romero M. "Expresiones analíticas de los modelos cinéticos para la reducción a temperatura programada en la ecuación generalizada de kissinger". Revista *Minería y Geología*. V. 20. n. 3, 2004.  
[http://www.ismm.edu.cu%2Fsites%2Frevistamg%2Fv20-n3\\_4-2004](http://www.ismm.edu.cu%2Fsites%2Frevistamg%2Fv20-n3_4-2004).

131. Romero M. "Discriminación de reacciones simultáneas por espectrometría de masa en la descomposición térmica de carbonatos básicos de níquel y de cobalto". Revista *Minería y Geología*. V.26. n.2, 2010.  
<http://www.ismm.edu.cu/sites/revistamg/v26-n2-2010/art3-2-2010.pdf>
132. Romero M. " Método para la determinación del modelo y parámetros cinéticos en la investigación isotérmica de reacciones heterogéneas al estado sólido ". Revista *Tecnología Química*. Vol XXII, No.3, 2002.  
<http://www.uo.edu.cu/ojs/index.php/tq/article/viewFile/2019/1569>
133. Meng F, Hiura M, Iguchi Y. (2003). Indirect and direct reaction rate and acceleration effect in eustite coal char composite pellet heated at elevated temperature. *Tetsu to Hagané*, v. 89, p. 229-236.
134. Midrex.com news."Rotary Heart Technology. Fastmet ITMK3". Ryan R "Studies in low temperature self reduction of by products from integrated iron and steelmaking". Tesis doctoral. Tillämpad kemi och geovetenskap / Processmetallurgi.  
<http://epubl.luth.se/1402-1544/2008/71/index.html>
135. Santiesteban E. "Caracterización y preparación premetalúrgica de la muestra del sector Chiquita del yacimiento de hierro Santiago de Cuba". Trabajo de Diploma IPI. Nicaro. 1990.
136. Senum G. "Rational approximations of the integral of the Arrhenius function". Department of Applied Science Brookhaven National Laboratory Upton, New York 11973. USA. 1977.
137. Sesták, J. y Berggren, G. (1971), *Thermochim. Acta*, 3, 1.
138. Sohn H, Szekely J. *Chem.Eng.Sci*, 28: 1783, 1973.
139. Sohn Y, Milton E. "Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva". Ed Trillas. 1 edición (1986) 545p.
140. Spitzer R, Manninig F, Philbrook W. *Trans. Met. Soc. AIME*, 236:726, 1966.
141. Sponge Iron Industry. *Comprehensive Industry Documents Series COINDS*. /66/ 2011. [www.cpcb.nic.in](http://www.cpcb.nic.in)

142. Srb J, Ruzickova Z. Developments in Mineral Processing. Pelletization of Fines. V-7. ELSEVIER. Ámsterdam Oxford New York Tokio 1988, 311p.
143. Steel Statistical Yearbook 2013. Worldsteel Committee on Economic Studies. Brussels, 2013.
144. Stowasser W, Cooke S : "The Effect of Heat Treatment and Certain Additives on the Strength of Fired Magnetite Pellets. Trans. AIME, 193, 1952, p.1223.
145. Tamborenea S, Mazzoni A, Aglietti. "Seguimiento de la formación de cordierita por técnicas térmicas". Jornadas SAM/CONAMET/Simposio materia. 2003.
146. Torres E, Peláiz A, Vazquez C, [et-al]. "Oxidation Kinetics Study of Copper (I) in Ferroelectric Ceramic [PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbCuNbO<sub>3</sub> + 0, 5 mol % MnO<sub>2</sub>] System by High Resolution Thermogravimetric Analysis", *Thermochimica Acta* 6546/ 1-6, 2001.
147. Torres E. "Potencialidades de la termogravimetría de alta resolución en el estudio cinético de materiales", *Revista de investigación DINTEL* 8: 31 2000.
148. Trotman J. "Solución parcial al déficit de chatarra ferrosa en Cuba". Congreso metalúrgico cubano. CD Metánica 2010.
149. Turkdogan E, Olsson R, Vinters J. "Gaseous reduction of iron oxides.1. Reduction of hematite in hydrogen". *Metallurgical Transaction* 2: 3175, 1971.
150. Turkdogan E. "Gaseous reduction of iron oxides.3. Reduction Oxidation of porous and dense iron oxides" *Metallurgical Transaction*. 3: 1561, 1972.
151. Turkdogan E. *Met. Trans*, 2: 3189, 1971.
152. Turmanova S, Genieva S, Dimitrova A, Vlaev L. "Non isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropene composites". *Express Polymer Letters Vol.2, No.2 (2008) 133–146* [www.expresspolymlett.com](http://www.expresspolymlett.com)
153. UBA. "Materias. Aumento de tamaño". Facultad de Ingeniería. UBA. Argentina. 2013.
154. Valipour M, Motamed M, Sabio Y. "Mathematical modelling of the reaction in an iron ore pellet using a mixture of hydrogen, water vapour, carbon monoxide and carbon dioxide: an isothermal study", *Advanced powder technol*, vol. 17 (2006), No.3, pp 277-295.

155. Vanikov A, Zaitsev V, Ya V. "Teoría de los procesos pirometalúrgicos". Vneshtorgizdat. Moscú. 1981, 498p.
156. Vega M. "Fundiciones grises aleadas de alta resistencia". Universidad de Montevideo. 2001.
157. Vyazovkin S, Wight CA. "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data". *Thermochim Acta*. 1999; 340–341.
158. Wagner D. "[A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen](http://74.125.93.132/search?q=cache:JzWDDn6vvgwJ:arxiv.org/pdf/0803.2831+thermodynamic+kinetic+iron+oxides+direct+Reductioncd=10hl=esct)". Sohn International Symposium, 27-31 Aug. 2006, San Diego. Proceedings edited by F. Kongoli and R.G. Reddy, TMS, vol. 2, pp. 11-120. <http://74.125.93.132/search?q=cache:JzWDDn6vvgwJ:arxiv.org/pdf/0803.2831+thermodynamic+kinetic+iron+oxides+direct+Reductioncd=10hl=esct>
159. Wills B. "Tecnología de procesamiento de minerales. Tratamiento de menas y recuperación de minerales". Editorial Limusa, S.A de C.V. México, 1987. 517 p.
160. World Coal Association. "Coal Statistics". 2012. <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/>
161. Worldsteel asociation. "Producción de aceros en el 2009. E-F-M-A". <http://www.worldsteel.org/>
162. Xavier J. "Estudio de la eficiencia de sistemas químicos de iniciación del curado de resinas de poliéster insaturado". España. Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis Doctoral. 1994. 330 p.
164. Yang G. "Rotary Heart Furnace". Beijing Shenwu Thermal Energy Technology Co. Ltd. Beijing, China (Mainland). 2010. <http://www.shenwu.en.alibaba.com>
165. Yang J, Mori T, Kuwabara M. "Mechanism of Carbothermic Reduction of Hematite in Hematite Carbon Composite Pellets" *ISIJ Internacional*. Vol. 47 (2007), No. 10 pp.1394-1400
166. Younes R. "New Business Horizon with ITmk3®. Producing the Pig Iron from the Oxidized Iron Ore Concentrate in one Technological Process". Working Paper for the ITmk3® Family Conference. Kyev, April 3, 2009.
167. Zsakó J. "Kinetic analysis of thermogravimetric data". *J. Therm. Anal.* 5 (1973)



# ANEXOS

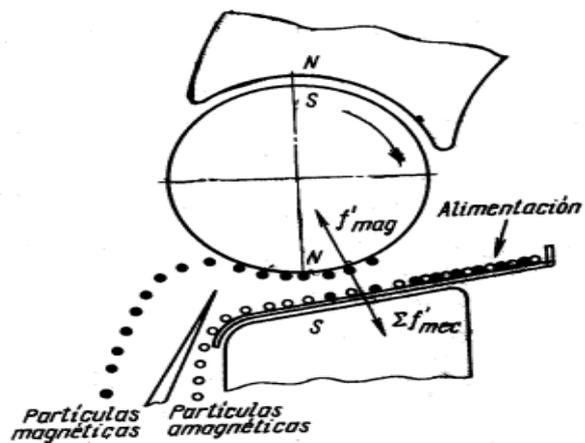


Figura 1 Esquema de la zona de trabajo de un separador magnético.

Fuente: Dercach (1981)

Anexo 2

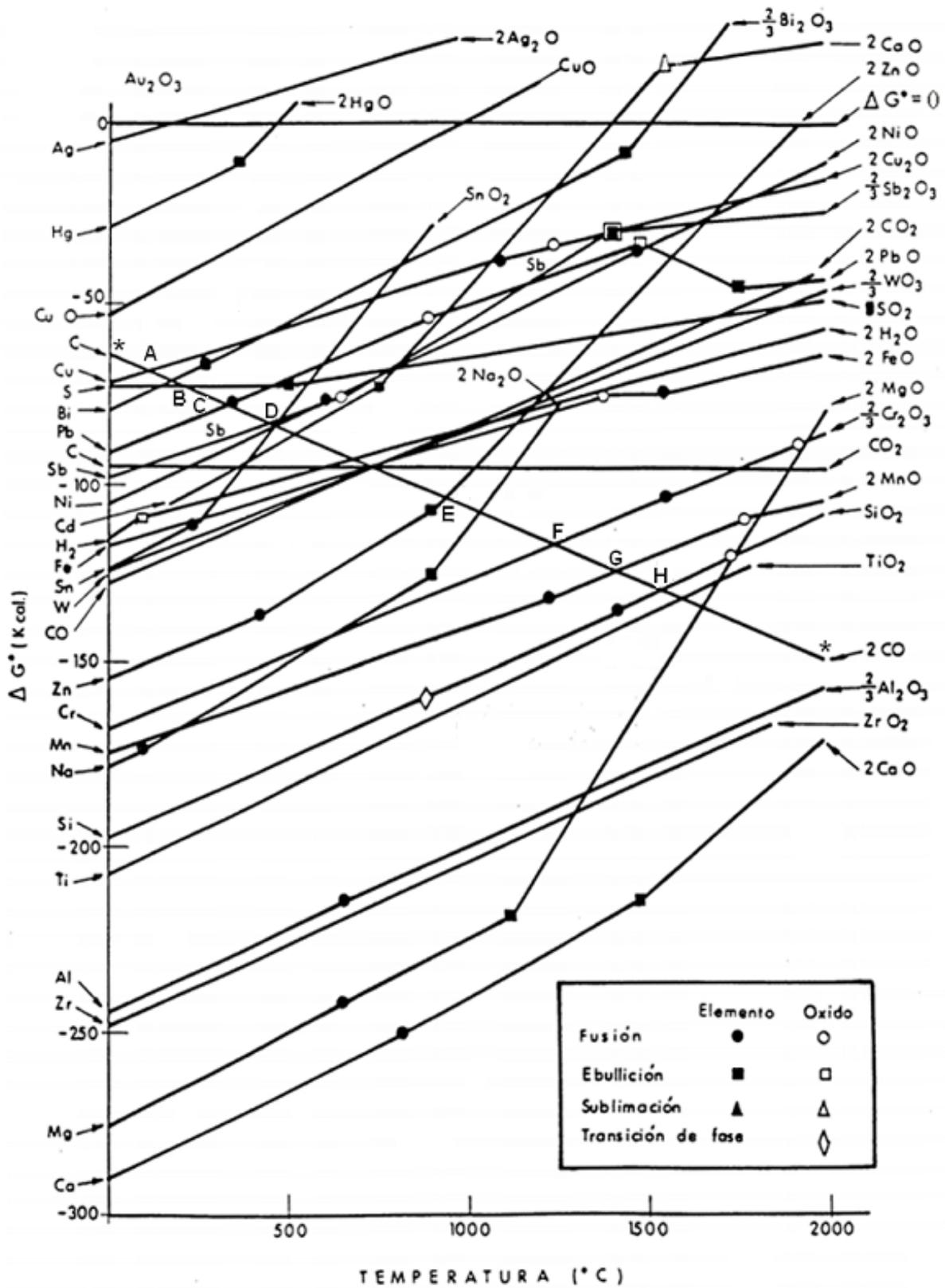


Figura 2 Diagrama de Ellingham. Valores de energía libre para la formación de distintos óxidos

**Anexo 3**

Tabla 1 Contenido de los principales óxidos presentes en las fases olivino y magnetita

Fases	%
Magnetita	55,7
Olivino	21,6
Cromita	4,0
Minerales mangánicos	0,83

Tabla 2 Contenido de las principales fases presentes en las colas de Nicaro

Óxidos	Fase olivino (%)	Fase magnetita (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,29	78,93
SiO <sub>2</sub>	36,62	2,14
MgO	29,40	2,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,09	4,95
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	2,38
MnO	0,44	0,80
NiO	0,78	0,36
CoO	0,15	0,06

Tabla 3 Composición granulométrica de las colas de Nicaro

Tamaño de las clases (mm)	Rendimiento (%)	Contenido de Fe <sub>T</sub> (%)	Distribución del Fe (%)
+0,15	3,74	33,14	2,91
-0,150 + 0,075	21,69	36,65	18,67
-0,075 + 0,045	9,43	40,24	8,91
-0,045 + 0,0	65,14	45,43	69,50

Total	100	42,58	100,00
-------	-----	-------	--------

### Anexo 4

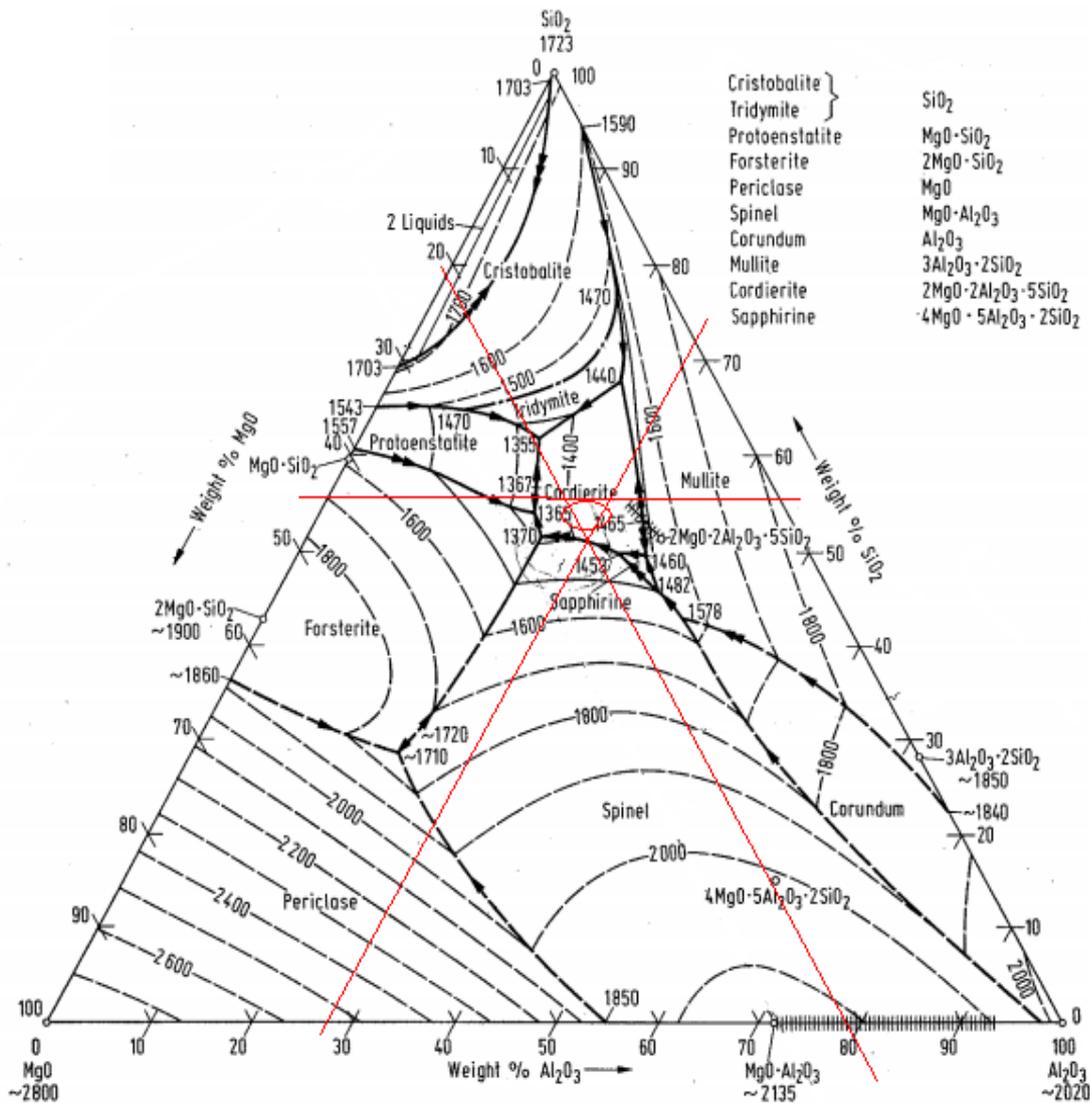


Figura 3 Diagrama de escorias del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ .

Fuente: Stahleisen (1995)

Anexo 5

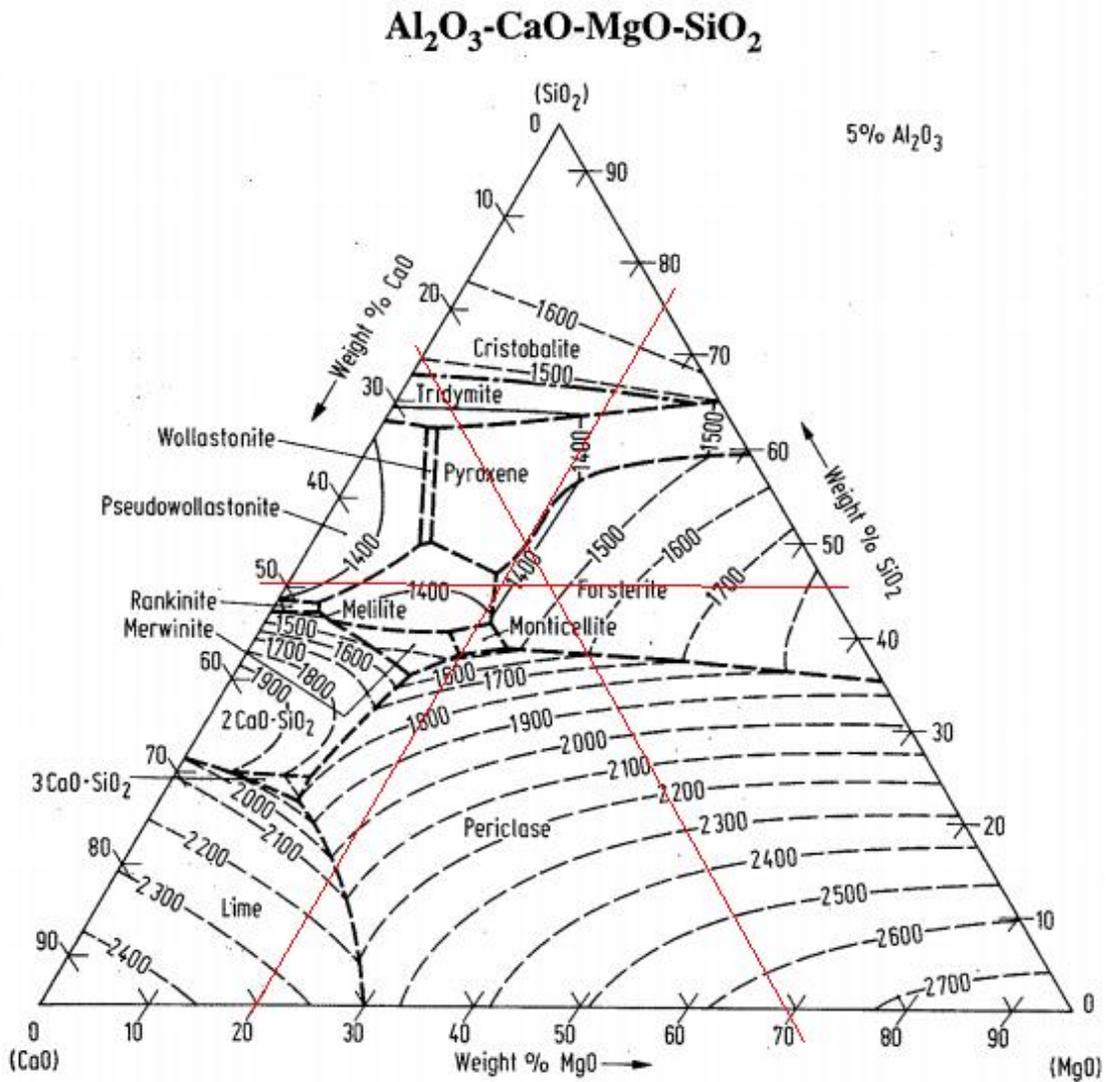


Figura 4 Diagrama de escorias del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO para 5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fuente: Stahleisen (1995)

Anexo 6

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$

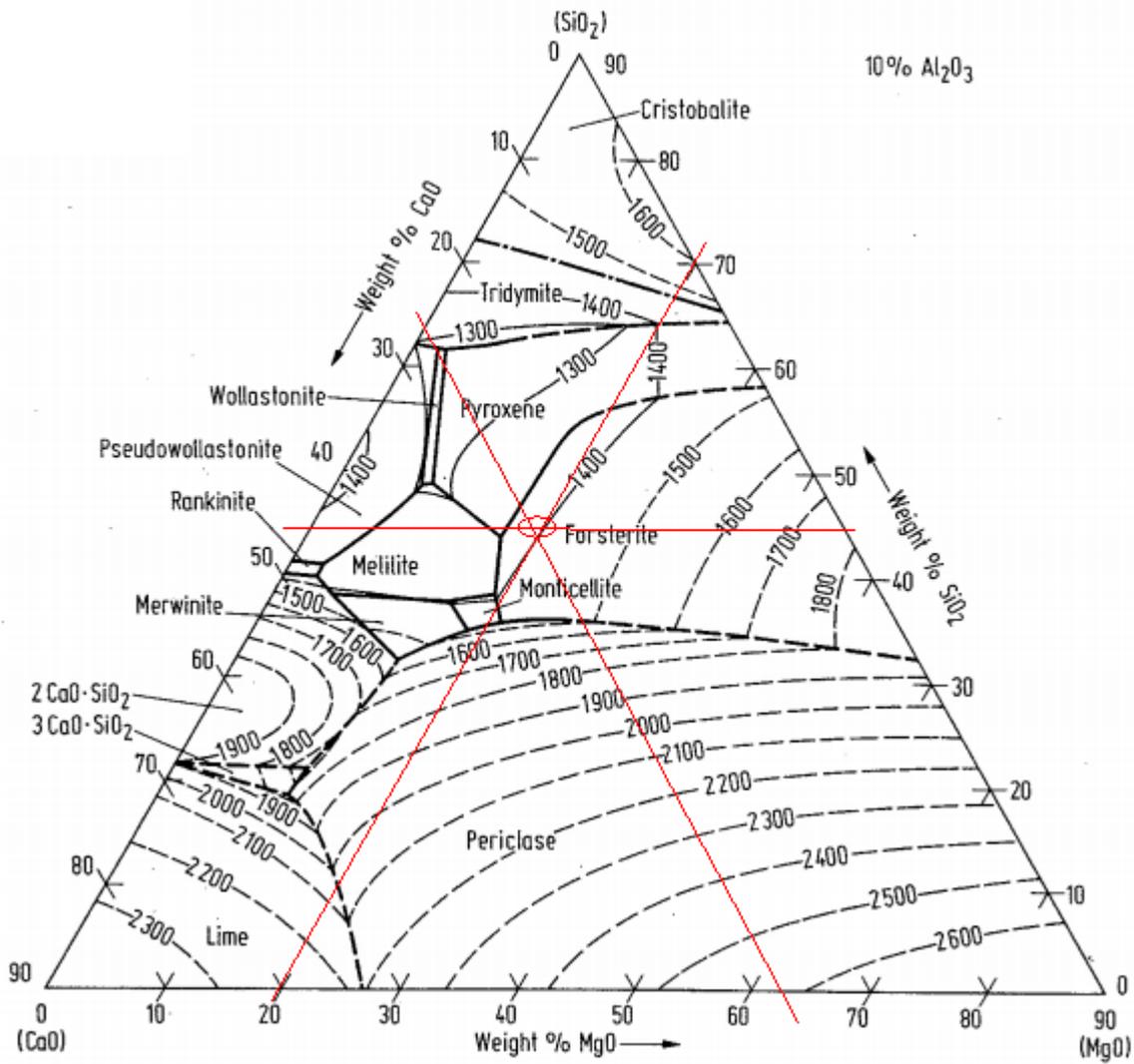


Figura 5 Diagrama de escorias del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CaO}$  para 10 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Fuente: Stahleisen (1995)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$

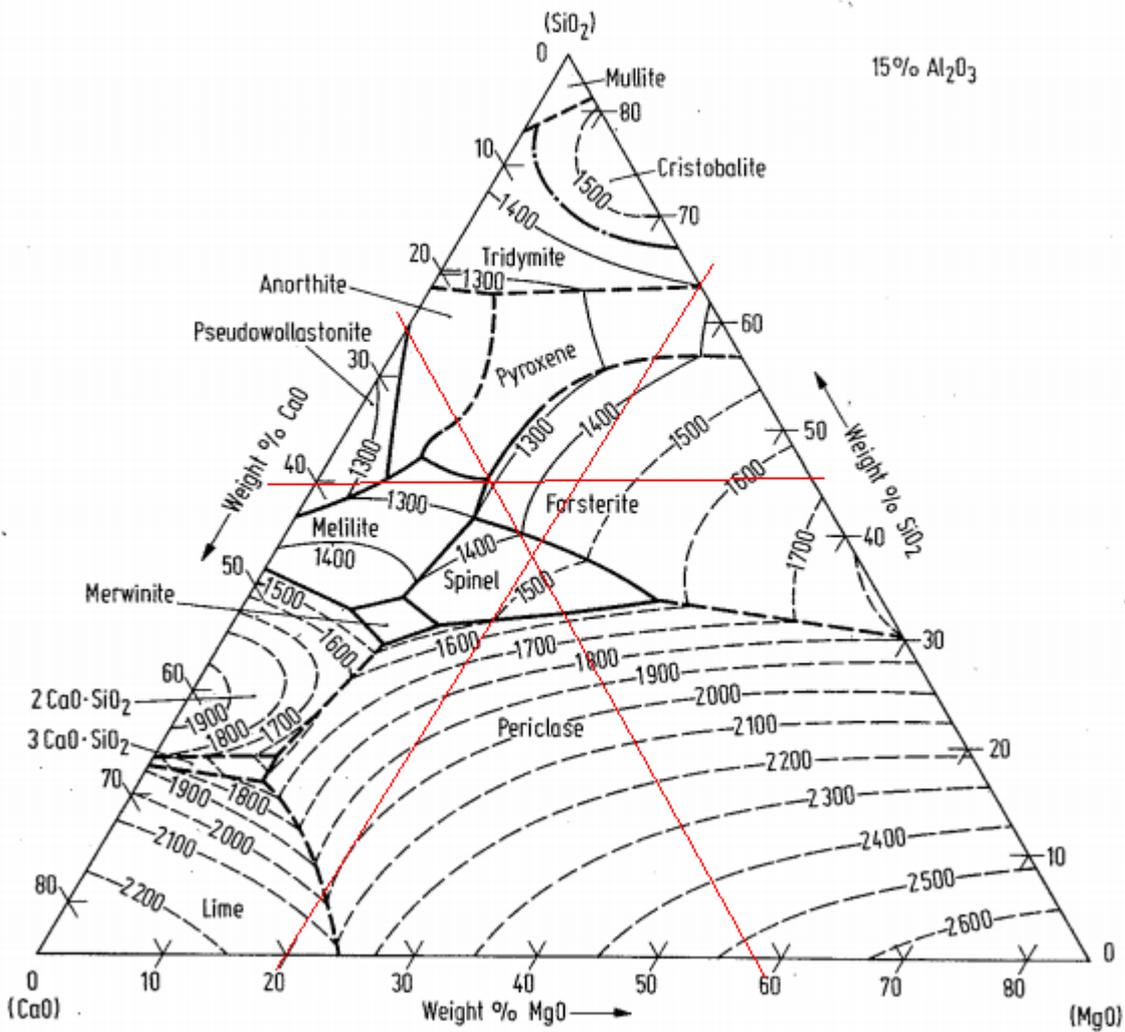
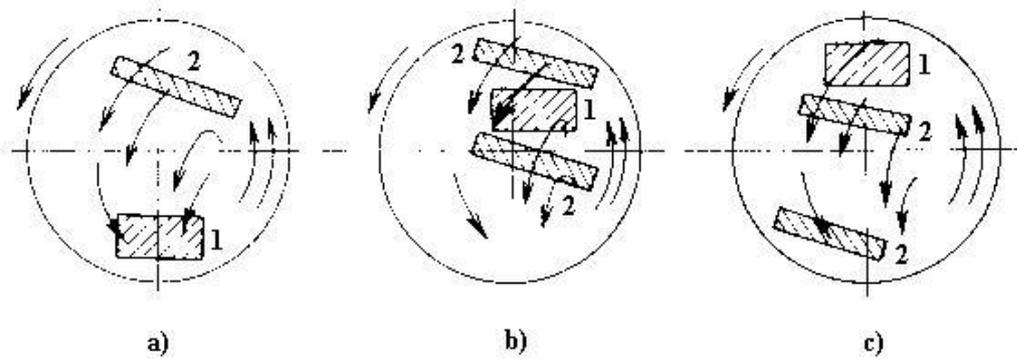


Figura 6 Diagrama de escorias del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CaO}$  para 15 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Fuente: Stahleisen (1995)

## Anexo 8



- a) Para pellets entre 20 y 30 mm de diámetro
- b) Para pellets entre 10 y 20 mm de diámetro
- c) Para pellets entre 1 y 10 mm de diámetro

Figura 7 Zonas de alimentación del material a peletizar y de atomización del agua en un disco peletizador (1: material a peletizar; 2: agua).

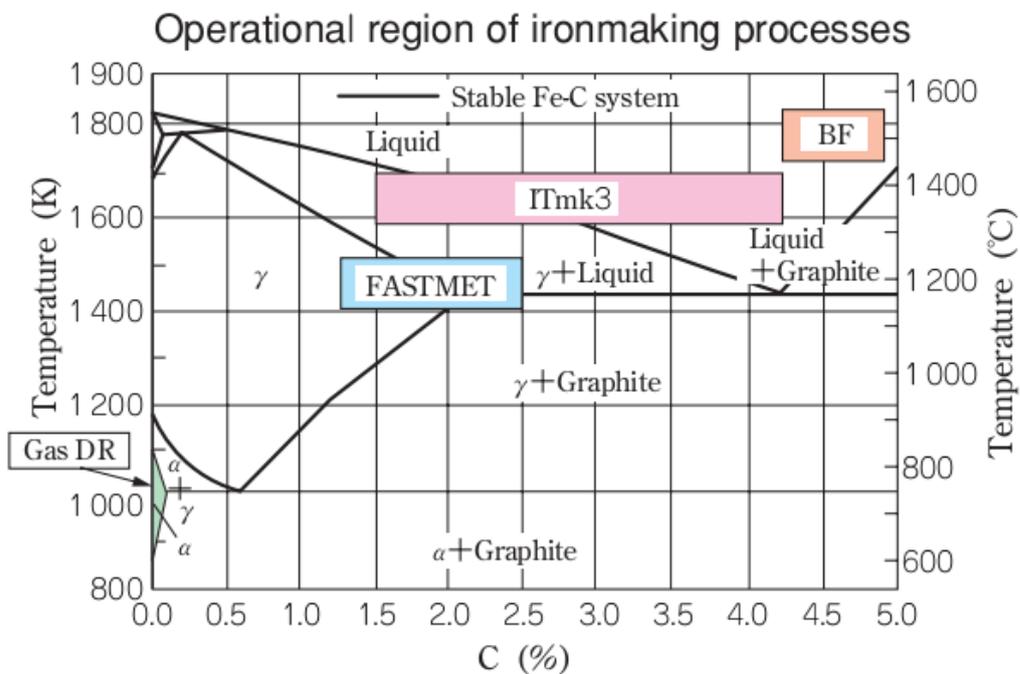


Figura 8 Área de operación de procesos de fabricación de hierro. Fuente: Kobayashi (2001)



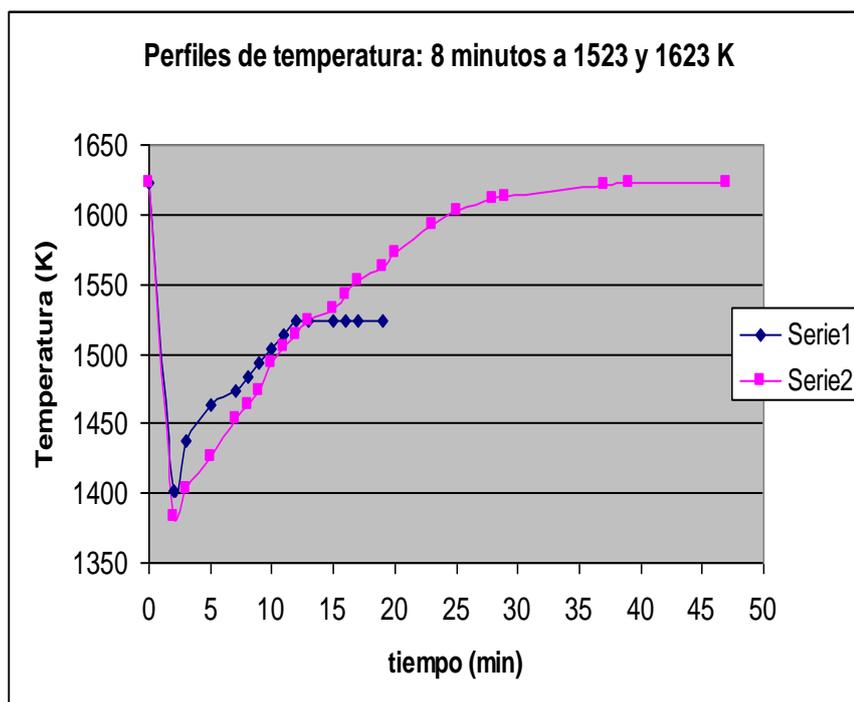


Figura 9 Perfiles de temperatura seguidos hasta alcanzar las temperaturas de 1523 y 1623 K

Tabla 4 Matriz de experimentación codificada

Pruebas	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
1	+	+	+	+
2	-	+	+	+
3	+	-	+	+
4	-	-	+	+
5	+	+	-	+
6	-	+	-	+
7	+	-	-	+
8	-	-	-	+
9	+	+	+	-
10	-	+	+	-
11	+	-	+	-
12	-	-	+	-
13	+	+	-	-
14	-	+	-	-
15	+	-	-	-

16	-	-	-	-
----	---	---	---	---

## Anexo 10

Tabla 5 Variables y niveles del diseño factorial completo  $2^4$

Variable	Denominación	Unidad de Medida	Nivel mínimo	Nivel máximo
X <sub>1</sub>	Temperatura	(K)	1 523	1 623
X <sub>2</sub>	Basicidad	(adimensional)	0,31	0,63
X <sub>3</sub>	Relación C <sub>Fijo</sub> /Fe <sub>Total</sub>	(adimensional)	0,28	0,35
X <sub>4</sub>	Diámetro del pellet	(mm)	12	18

Tabla 6 Matriz experimental descodificada

No	T, K	Basicidad	Relación C <sub>Fijo</sub> /Fe <sub>Total</sub>	Diámetro del pellet (mm)
1	1 623	0,63	0,35	18
2	1 523	0,63	0,35	18
3	1 623	0,31	0,35	18
4	1 523	0,31	0,35	18
5	1 623	0,63	0,28	18
6	1 523	0,63	0,28	18
7	1 623	0,31	0,28	18
8	1 523	0,31	0,28	18
9	1 623	0,63	0,35	12
10	1 523	0,63	0,35	12
11	1 623	0,31	0,35	12
12	1 523	0,31	0,35	12
13	1 623	0,63	0,28	12
14	1 523	0,63	0,28	12

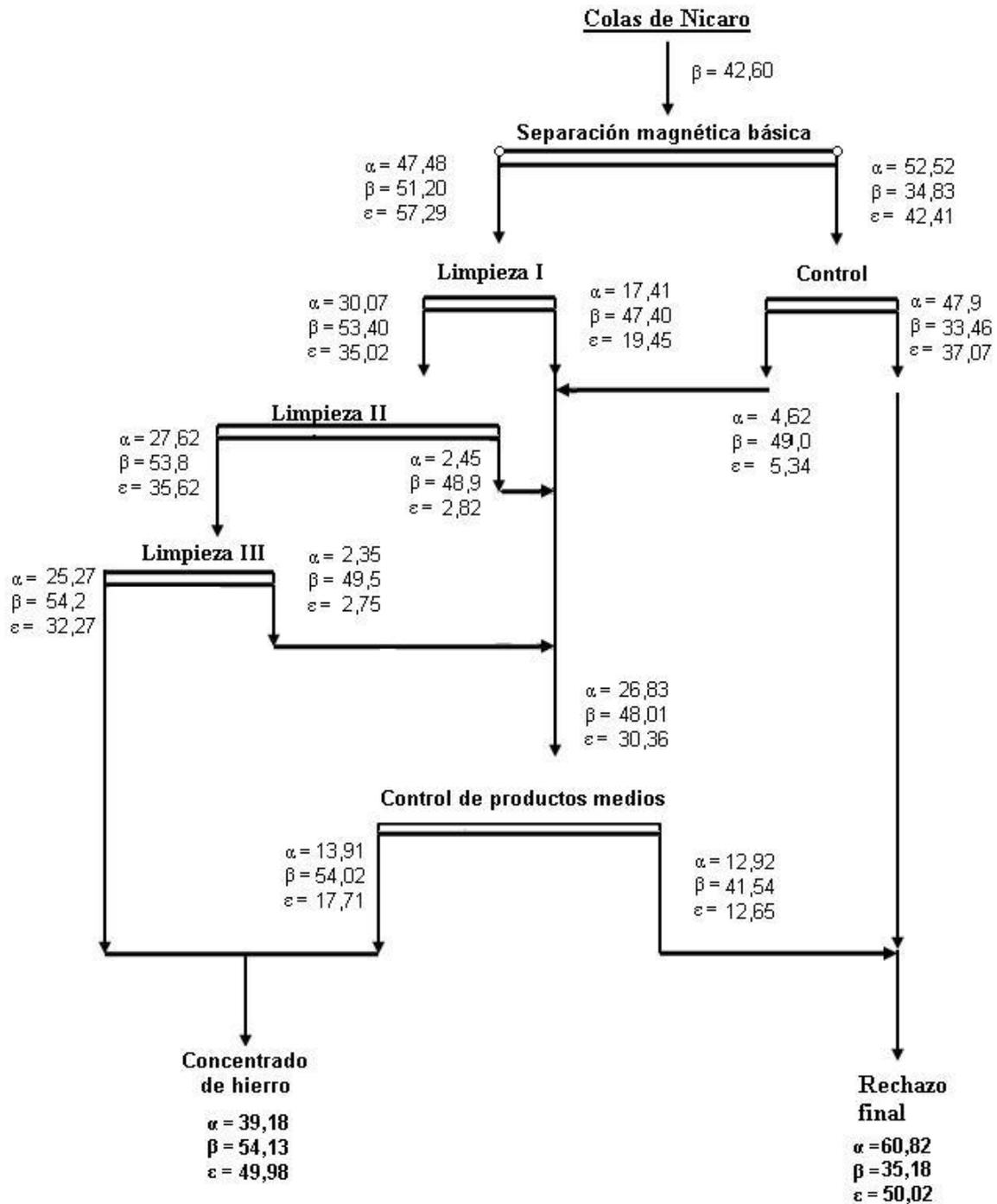
15	1 623	0,31	0,28	12
16	1 523	0,31	0,28	12

Tabla 7 Errores relativos de las aproximaciones racionales de la función integral de Arrhenius (en porciento). Fuente: Senum (1977)

$E/RT$	Coats-Redfern	Gorbachev	Zsakó	2nd Grado Racional	3er Grado Racional
5	1014	25.7	21.6	9.67	4.33
1	348	17.4	2.91	4.72	1.58
2	100	9.86	0.157	1.66	0.370
5	18.9	3.40	0.200	0.235	0.0239
10	5.17	1.22	0.115	0.0347	$1.58 \times 10^{-3}$
20	1.38	0.383	0.185	$3.75 \times 10^{-3}$	$6.34 \times 10^{-5}$
40	0.358	0.109	0.0823	$3.22 \times 10^{-4}$	$3.16 \times 10^{-7}$
100	0.0589	0.0189	0.0172	$9.36 \times 10^{-6}$	$< 10^{-10}$

## Anexo 12

Figura 10 Índices de beneficio alcanzados empleando separador magnético a escala de banco KWD 15-18



## Anexo 13

Tabla 8 Composición química de concentrados de colas de Nicaro, %

Lugar y año	Fe <sub>total</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CoO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Corea. 1970	52,80	1,51	0,29	-	11,4	4,00
Mejanobr. 1972	57,10	1,58	0,39	0,12	8,05	3,35
México. 1976	55,20	-	-	-	-	-
Nipon Steel Co. 1977	55,5	1,88	0,41	0,073	9,2	4,40
CIME. 1980	56,06	1,47	0,38	-	8,10	4,30
Planta piloto Nicaro (CIS, actual DSIT) 1983	55,3	2,10	0,3	0,11	7,68	3,88
Venezuela 2010	54,11	-	-	-	-	-
Media	55,15	1,708	0,354	0,096	8,886	3,986
Mediana	55,30	1,58	0,38	0,095	8,1	4,00
Mínimo	52,80	1,47	0,29	0,073	7,68	3,35
Máximo	57,10	2,1	0,41	0,12	11,4	4,40
Desviación típica	1,377	0,272	0,055	0,023	1,516	0,414
Coefficiente de variación	0,0269	0,159	0,155	0,238	0,171	0,104
Nivel de confianza	53,77 -	1,436 -	0,299 -	0,073 -	7,37 -	3,572 -
	56,53	1,98	0,409	0,119	10,40	4,4

Tabla 9 Resistencia a la compresión de los pelets

Pelet en verde (24 horas)	Resistencia a la compresión promedio (N)	Desviación Típica (N)	Coefficiente de variación (%)
Pelets con bentonita (diámetro 12 mm)	95	16,7	17,47
Pelets con bentonita (diámetro 18 mm)	68	3,5	5,16
Pelets con cal (diámetro 12 mm)	77	1,33	1,74
Pelets con cal (diámetro 18 mm)	60	1,24	2,08



## Anexo 14

Tabla 10 Resultados experimentales obtenidos a las temperaturas de reducción de 1523 K y 1623 K

No	T, K	T, °C	Basicidad del pelet	Diámetro del pelet	Relación Cfijo/FeT	Fe <sub>T</sub>	Fe met	Fe met + Fe <sup>2+</sup>	Met %	Red %	$\alpha$
1	1623	1350	0,63	18	0,35	60,40	59,83	60,40	99,05	99,28	0,993
2	1523	1250	0,63	18	0,35	54,3	50,60	50,80	93,19	92,36	0,924
3	1623	1350	0,31	18	0,35	66,05	65,89	66,04	99,77	99,82	0,998
4	1523	1250	0,31	18	0,35	55,40	51,3	51,70	92,60	91,80	0,918
5	1623	1350	0,63	18	0,28	63,43	63,13	63,43	99,52	99,63	0,996
6	1523	1250	0,63	18	0,28	61,00	57,1	57,30	93,61	92,83	0,928
7	1623	1350	0,31	18	0,28	62,77	62,62	62,77	99,77	99,82	0,998
8	1523	1250	0,31	18	0,28	62,00	52,3	57,10	84,36	85,08	0,851
9	1623	1350	0,63	12	0,35	60,40	59,83	60,40	99,05	99,28	0,993
10	1523	1250	0,63	12	0,35	56,20	51,7	53,25	91,99	91,91	0,919
11	1623	1350	0,31	12	0,35	66,05	65,89	66,05	99,77	99,82	0,998
12	1523	1250	0,31	12	0,35	56,10	51,3	51,60	91,44	90,41	0,904
13	1623	1350	0,63	12	0,28	63,43	63,13	63,43	99,52	99,63	0,996
14	1523	1250	0,63	12	0,28	61,90	57,2	58,40	92,41	90,41	0,904
15	1623	1350	0,31	12	0,28	62,77	62,62	62,77	99,77	99,82	0,998
16	1523	1250	0,31	12	0,28	63,18	53,8	57,93	85,15	85,54	0,855



(Bentonita, 1 523 K, 15,96 % C)



(Bentonita ,1 523 K, 19 % C )



Cal, 1 523 K, 15,96 % C)



(Cal, 1 523 K, 19 % C)

Figura 11 Distintos tipos de pelets reducidos a la temperatura de 1523 K

## Anexo 16

Tabla 11 Composición química del hierro obtenido a partir de menas y minerales cubanos (en porciento)

	C	Cr	Si	Ni	Mn	S	P
Arrabio Mayarí. EUA 1911- 1920	3,8 - 4,5	1,6 - 2,5	0,25 - 2,25	0,8 - 1,25	0,6 - 1,0	0,05 Máximo	0,10 máximo
Lupias de semiacero. Korea 1970	1,4 - 2,86	0,72 - 0,97	-	0,61 - 0,70	0,02	0,11 - 0,27	0,095 - 0,12
Arrabio de alto horno. URSS 1983	4,40	1,38	0,98	0,30	0,84	0,029	P 0,08
Media	3,39	1,43	1,16	0,732	0,615	0,115	0,099
Mediana	3,8	1,38	0,98	0,7	0,72	0,08	0,097
Mínimo	1,4	0,72	0,25	0,3	0,02	0,029	0,095
Máximo	4,5	1,6	2,25	1,25	1,0	0,27	0,12
Desviación típica	1,29	0,69	1,01	0,345	0,43	0,109	0,016
Nivel de confianza	2,10 - 4,68	0,75 - 2,12	0,15 - 2,17	0,39 - 1,08	0,19 - 1,04	0,006 - 0,224	0,082 - 0,115
Lupias de arrabio. Cuba 2011 (DSIT)	5,08	1,79	0,59	0,616	0,178	0,255	0,025

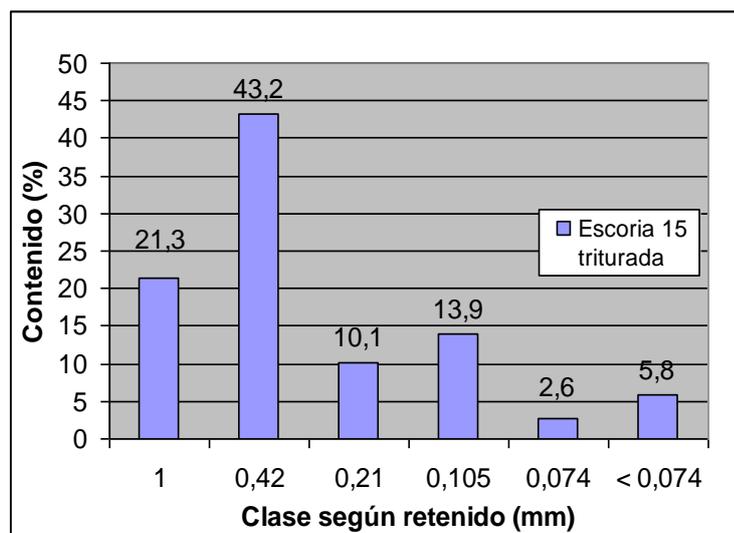


Figura 12 Distribución granulométrica de la escoria triturada

**Anexo 17**

Tabla 12 Composición química de la muestra según granulometrías  
(porcentaje en peso)

Granulometrías (mm)	Composición química (porcentaje en peso)						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe met	FeO
1,00	21,71	44,92	16,64	1,15	1,65	0,95	0,50
0,42	21,74	43,15	16,42	0,91	1,62	1,27	0,66
0,21	24,90	41,05	16,05	1,21	1,48	1,35	0,70
0,105	17,58	28,37	11,50	1,12	1,11	2,32	1,21
0,074	15,51	24,67	10,22	1,20	1,18	1,66	0,87
< 0,074	15,85	25,08	10,05	1,48	1,58	1,84	0,96
	Valor medio ponderado						
	20,3	38,4	15	1,03	1,48	1,28	0,72

Anexo 18

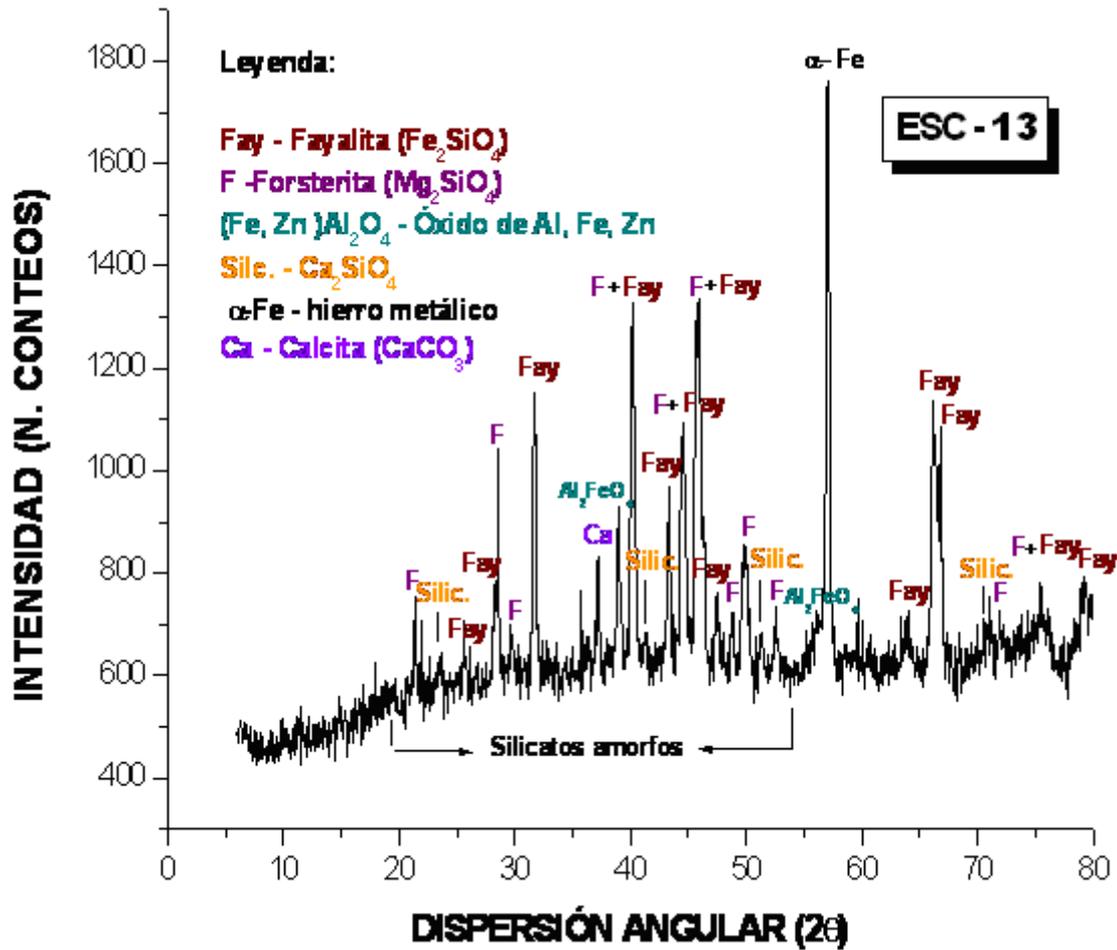


Figura 13 Difractograma de RX muestra de escorias provenientes de la obtención de lupias de arrabio (corrida 13). Fuente: DSIT (2014)

Tabla 13 Composición mineralógica de la escoria (corrida 13). Fuente: DSIT (2014)

Muestra	Forsterita %	Fayalita %	Calcita %	Óxido (Al,Fe,Zn) %	Fe α %	Silicato Dicálcico %	M.A %
Esc – B	50	26	4	9	6	3	2

Leyenda: Forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ); Fayalita ( $(Fe, Mn)_2SiO_4$ ); Calcita ( $CaCO_3$ ); Silicato Dicálcico ( $Ca_2SiO_4$ ); Hierro metálico ( $\alpha Fe$ ); Material amorfo (mezcla de silicatos de calcio, aluminio y magnesio).

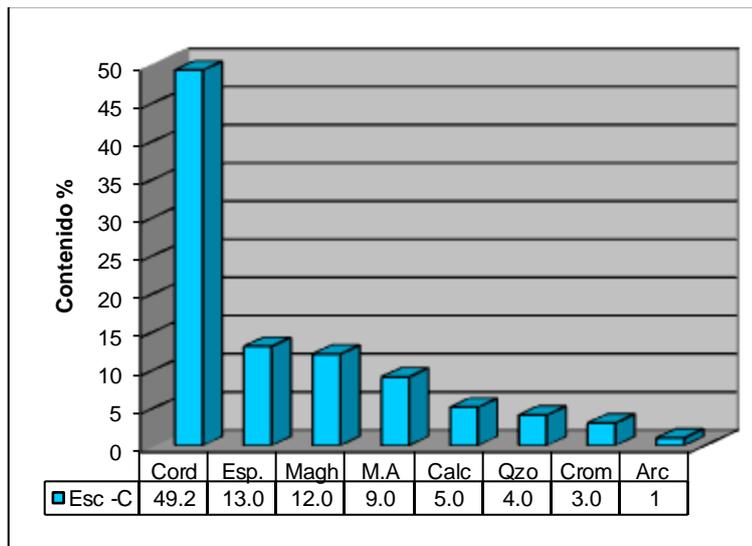


Figura 14 Composición mineralógica de la escoria (corrida 15). Fuente: DSIT (2013)

## Anexo 20

Resultados del análisis de regresión múltiple obtenido por el Statgraph V.5.1

### Análisis de Regresión Múltiple

-----  
Variable dependiente: alfa  
-----

Parámetro	Estimación	Error estándar	Estadístico T	P-Valor
CONSTANTE	-2,91919	0,482108	-6,05505	0,0002
T	0,00235689	0,0003053	7,71753	0,0000
B	2,24769	0,529125	4,24793	0,0021
C/Fe	4,83379	1,40071	3,45094	0,0073
T*B	-0,00126094	0,000332315	-3,79441	0,0043
B*C/Fe	-0,733073	0,276929	-2,64715	0,0266
T*C/Fe	-0,002775	0,0008862	-3,13144	0,0121

### Análisis de Varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	0,0423354	6	0,0070559	62,40	0,000
Residuo	0,00101775	9	0,000113084		
Total (Corr.)	0,0433531	15			

R-cuadrado = 97,6524 porcentaje

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 96,0874 porcentaje

Error estándar de est. = 0,0106341

Error absoluto medio = 0,00700312

Estadístico de Durbin-Watson = 2,49828 (P=0,2163)

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0,275124

El StatAdvisor.

Esta ventana muestra la ecuación de la regresión que se ajusta a los datos, siendo los valores de las variables especificados en sus unidades originales. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{alfa} = -2,91919 + 0,0023569 \cdot T + 2,24769 \cdot B + 4,83379 \cdot C/\text{Fe} - 0,001261 \cdot T \cdot B - 0,00278 \cdot T \cdot C/\text{Fe} - 0,733073 \cdot B \cdot C/\text{Fe}$$

Tabla 14 Resultados obtenidos al aplicar el método de ajuste de las funciones  $f(\alpha)$ 

Nombre	Mecanismo determinante	Regresión Ln $f(\alpha)$ vs $1/T$	$R^2$	Log-Verosimilitud	AIC	BIC
<b>1. Mecanismo referente a la cinética química</b>						
$F_{1/3}$	Reacción química	$Y = -3,33 + 6052 X$	0,8585	12,7756	-21,55	-20,95
$F_{3/4}$	Reacción química	$Y = -7,25 + 12053 X$	0,9756	15,2275	-26,45	-25,85
<b>2. Ecuaciones de aceleración</b>						
<b>P3/2</b>	<b>Nucleación</b>	<b><math>Y = 0,1298 + 872 X</math></b>	<b>0,9999</b>	<b>68,5178</b>	<b>-133,0</b>	<b>-132,4</b>
P1/2	Nucleación	$Y = 3,42 - 2318 X$	0,9992	49,1007	-94,20	-93,60
P1/3	Nucleación	$Y = 5,78 - 4544,91 X$	0,9988	40,3009	-76,60	-75,99
<b>3. Ecuaciones sigmoides o nucleación con subsiguiente crecimiento</b>						
A1, F1	Nucleación aleatoria y crecimiento	$Y = -1,334 + 2184 X$	0,9978	44,4565	-84,91	-84,31
A3/2	Nucleación aleatoria y crecimiento	$Y = -2,246 + 3702 X$	0,9837	29,1103	-54,22	-53,61
A2	Nucleación aleatoria y crecimiento	$Y = -3,15 + 5222 X$	0,9703	22,6025	-41,20	-40,60
<b>4. Ecuaciones de desaceleración</b>						
<b>4.1. Reacción limitada en la interfase</b>						
R3, F2/3	Contracción	$Y = -5,92 + 9922 X$	0,9612	14,7953	-25,59	-24,99
<b>4.2. Basado en mecanismo difusional</b>						
<b>D1</b>	<b>Difusión unidimensional</b>	<b><math>Y = 0,82 - 2462 X</math></b>	<b>0,9999</b>	<b>60,1999</b>	<b>-116,4</b>	<b>-115,8</b>
D2	Difusión bidimensional	$Y = -2,58 + 4568 X$	0,9721	24,2611	-44,52	-43,92
D3	Difusión tridimensional	$Y = -8,08 + 13220 X$	0,9995	34,0765	-64,15	-63,55
D4	Difusión tridimensional	$Y = -4,33 + 6052 X$	0,8585	12,7756	-21,55	-20,95
D5	Difusión tridimensional	$Y = 0,76 - 1215 X$	0,9695	37,045	-70,09	-70,75

## Anexo 22

Tabla 15 Diseño experimental para la validación de los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos.

Pruebas	Temperatura	Basicidad
1	1573	0,63
2	1473	0,63
3	1473	0,31
4	1423	0,63
5	1423	0,31
6	1573	0,31

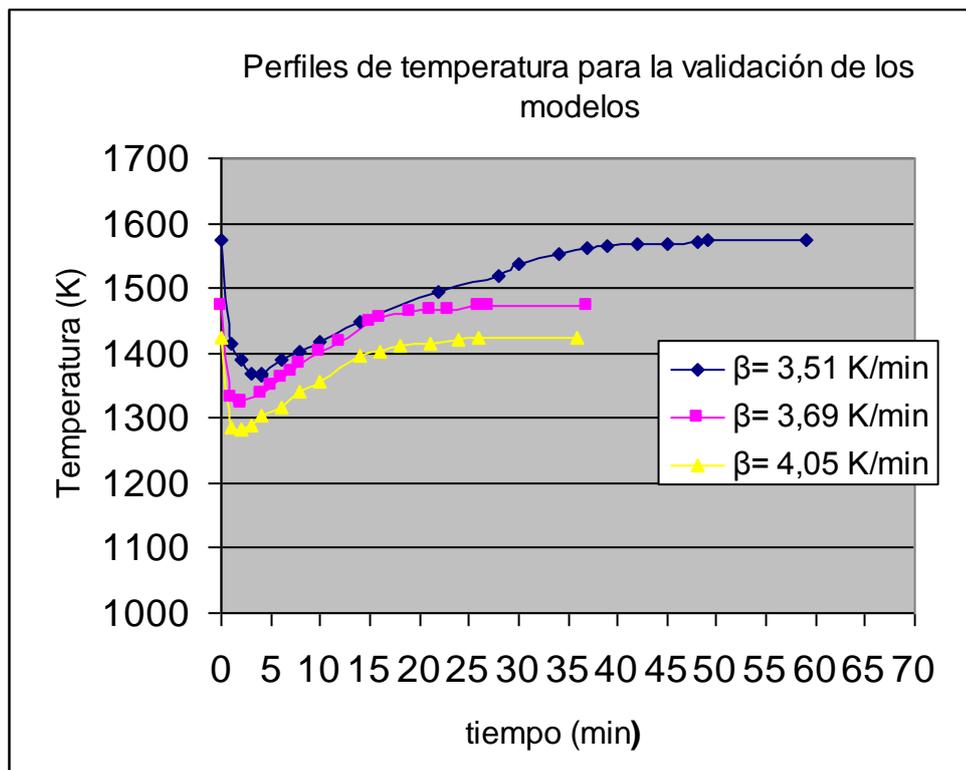


Figura 15 Perfiles de temperatura seguidos en la validación de los modelos

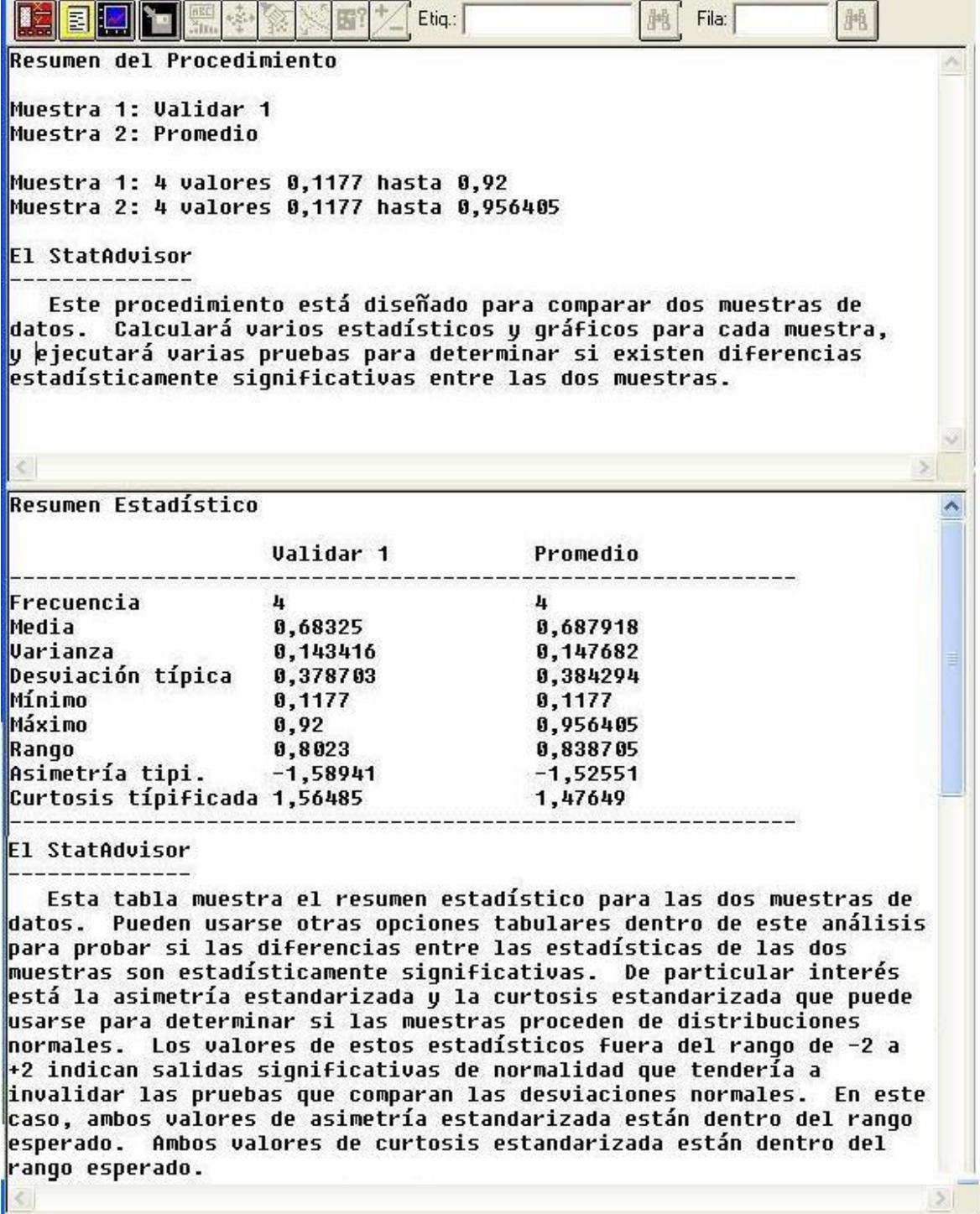
**Anexo 23**

Tabla 16 Resultados obtenidos en la validación de los modelos estadísticos matemáticos y cinéticos

Pruebas	Temperatura (K)	Basicidad	Fe <sub>T</sub> (%)	Fe 2+ valorado (%)	Fe metálico (%)	α
1	1573	0,63	63,2	63,1	58,9	0,9201
2	1473	0,63	56,6	56,4	53,9	0,9440
3	1473	0,31	60,6	58	53,37	0,8598
4	1423	0,63	55,3	52,7	49,37	0,8740
5	1423	0,31	58,8	52,6	50,57	0,8356
6	1573	0,31	53,7	50,8	46,27	0,8374

## Anexo 24

Procedimiento para determinar posible diferencia estadística entre el modelo obtenido en la ecuación 3.5 y el ensayo de reducción de pelets con bentonita



The screenshot shows a software window with a menu bar at the top containing icons for file operations and a search function. Below the menu bar, the window is divided into two main sections. The first section, titled 'Resumen del Procedimiento', lists the samples and their data ranges. The second section, titled 'Resumen Estadístico', contains a table of statistical measures for both samples. Below the table, there is a paragraph of explanatory text from the StatAdvisor.

**Resumen del Procedimiento**

Muestra 1: Validar 1  
Muestra 2: Promedio

Muestra 1: 4 valores 0,1177 hasta 0,92  
Muestra 2: 4 valores 0,1177 hasta 0,956405

**El StatAdvisor**

-----

Este procedimiento está diseñado para comparar dos muestras de datos. Calculará varios estadísticos y gráficos para cada muestra, y ejecutará varias pruebas para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre las dos muestras.

**Resumen Estadístico**

	Validar 1	Promedio
Frecuencia	4	4
Media	0,68325	0,687918
Varianza	0,143416	0,147682
Desviación típica	0,378703	0,384294
Mínimo	0,1177	0,1177
Máximo	0,92	0,956405
Rango	0,8023	0,838705
Asimetría tipi.	-1,58941	-1,52551
Curtosis típicada	1,56485	1,47649

**El StatAdvisor**

-----

Esta tabla muestra el resumen estadístico para las dos muestras de datos. Pueden usarse otras opciones tabulares dentro de este análisis para probar si las diferencias entre las estadísticas de las dos muestras son estadísticamente significativas. De particular interés está la asimetría estandarizada y la curtosis estandarizada que puede usarse para determinar si las muestras proceden de distribuciones normales. Los valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican salidas significativas de normalidad que tendería a invalidar las pruebas que comparan las desviaciones normales. En este caso, ambos valores de asimetría estandarizada están dentro del rango esperado. Ambos valores de curtosis estandarizada están dentro del rango esperado.

Procedimiento para determinar posible diferencia estadística entre ecuación 3.5 y ensayo de reducción de pelets con cal

The screenshot shows a software window with a menu bar at the top containing icons for file operations and a toolbar with fields for 'Etiqu.' and 'Fila.'. The main content is divided into two sections: 'Resumen del Procedimiento' and 'Resumen Estadístico'.

**Resumen del Procedimiento**

Muestra 1: Validar 2  
Muestra 2: Promedio

Muestra 1: 4 valores 0,1177 hasta 0,944  
Muestra 2: 4 valores 0,1177 hasta 0,956405

**El StatAdvisor**

Este procedimiento está diseñado para comparar dos muestras de datos. Calculará varios estadísticos y gráficos para cada muestra, y ejecutará varias pruebas para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre las dos muestras.

---

**Resumen Estadístico**

	Validar 2	Promedio
Frecuencia	4	4
Media	0,693275	0,687918
Varianza	0,149194	0,147682
Desviación típica	0,386257	0,384294
Mínimo	0,1177	0,1177
Máximo	0,944	0,956405
Rango	0,8263	0,838705
Asimetría tipi.	-1,5682	-1,52551
Curtosis típificada	1,53158	1,47649

---

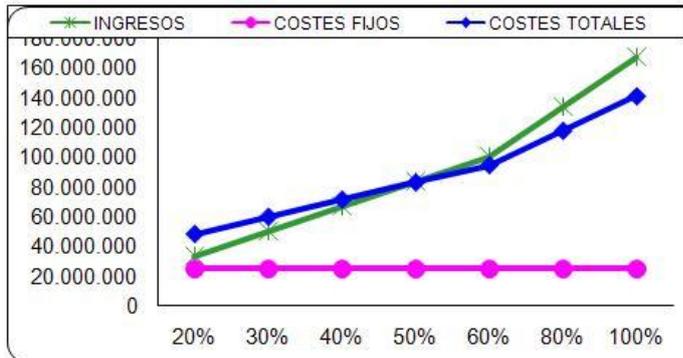
**El StatAdvisor**

Esta tabla muestra el resumen estadístico para las dos muestras de datos. Pueden usarse otras opciones tabulares dentro de este análisis para probar si las diferencias entre las estadísticas de las dos muestras son estadísticamente significativas. De particular interés está la asimetría estandarizada y la curtosis estandarizada que puede usarse para determinar si las muestras proceden de distribuciones normales. Los valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican salidas significativas de normalidad que tendería a invalidar las pruebas que comparan las desviaciones normales. En este caso, ambos valores de asimetría estandarizada están dentro del rango esperado. Ambos valores de curtosis estandarizada están dentro del rango esperado.

## Anexo 26

Figura 16 Resultados de los principales indicadores de evaluación del proyecto de inversión de una planta metalúrgica para la producción de 500 000 t de lupias de arrabio en Cuba empleando carbón antracita como agente reductor.

NIVEL DE ACTIVIDAD	20%	30%	40%	50%	60%	80%	100%
INGRESOS	33.379.500	50.069.250	66.759.000	83.448.750	100.138.500	133.518.000	166.897.500
COSTES FIJOS	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159
COSTES TOTALES	48.179.375	59.817.983	71.456.591	83.095.199	94.733.807	118.011.023	141.288.239



Escenarios	Elección	Pesimista (1)	Normal (2)	Optimista (3)
2 ESCENARIO NORMAL				
INVERSIÓN	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
VOLUMEN ACTIVIDAD	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
PRECIO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
COSTES	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
CRECIMIENTO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
		PESIMISTA	NORMAL	OPTIMISTA
VAN DEL PROYECTO		33.174.156 Eur	154.571.021 Eur	283.971.897 Eur
TIR DEL PROYECTO		12,31%	24,81%	35,63%
PAYBACK		2020	2019	2017

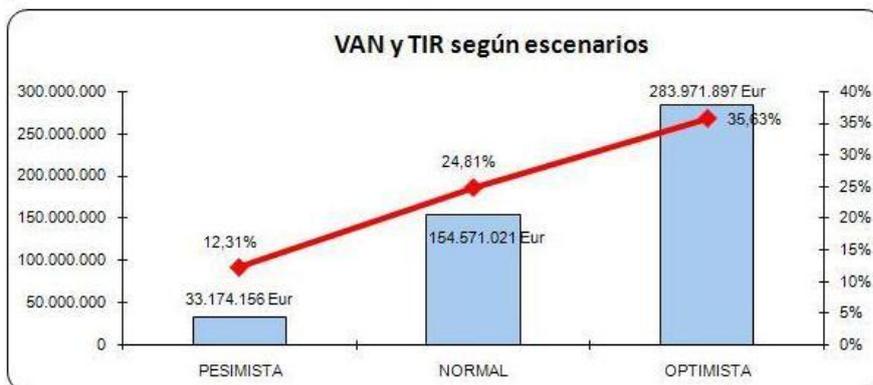
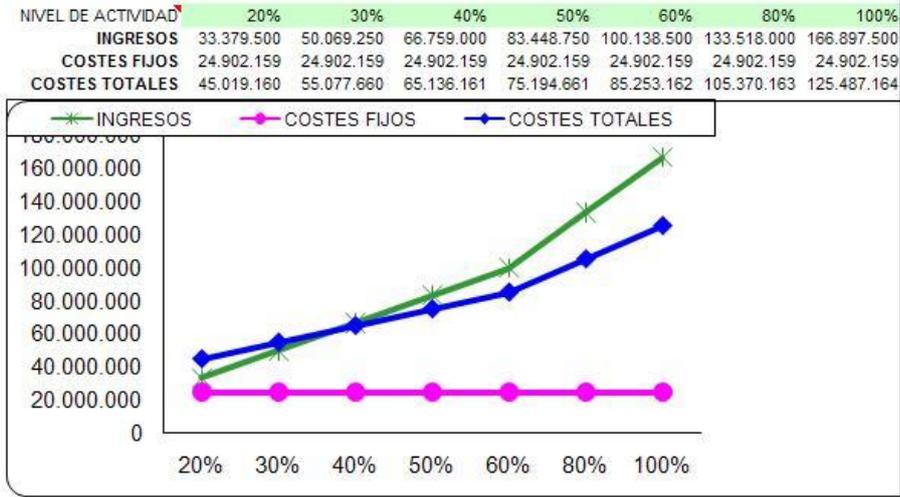
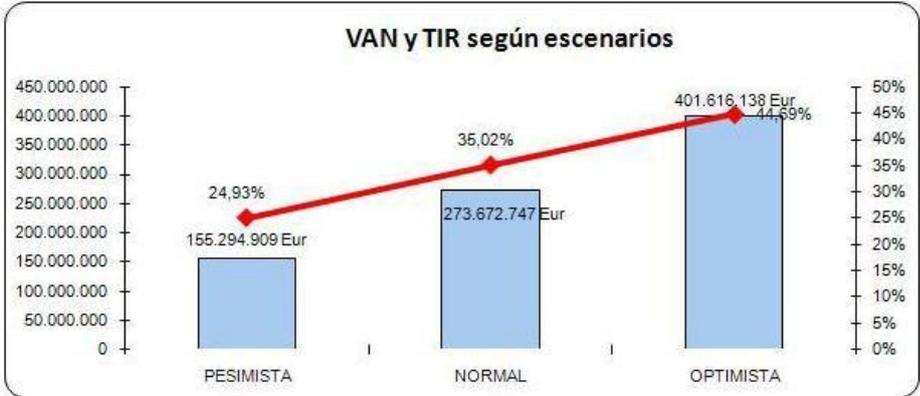


Figura 17 Resultados de los principales indicadores de evaluación del proyecto de inversión de una planta metalúrgica para la producción de 500 000 t de lupias de arrabio en Cuba empleando carbón térmico como agente reductor. Fuente: Ferreiro (2013)



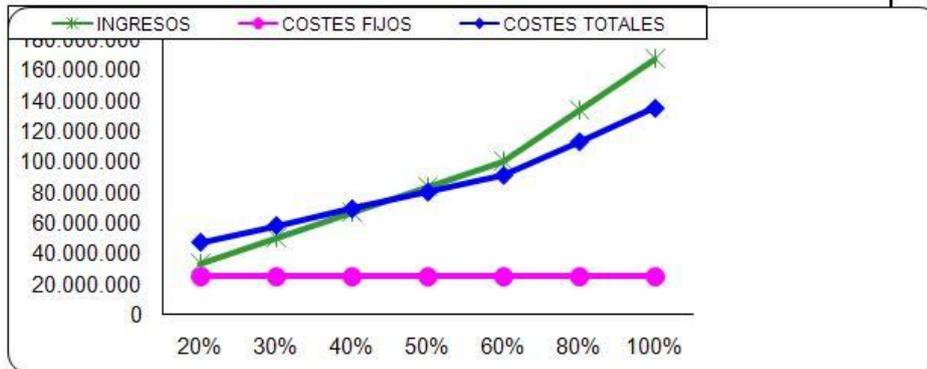
Escenarios	Elección	Pesimista (1)	Normal (2)	Optimista (3)
	2			
	ESCENARIO NORMAL			
INVERSIÓN	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
VOLUMEN ACTIVIDAD	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
PRECIO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
COSTES	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
CRECIMIENTO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
		PESIMISTA	NORMAL	OPTIMISTA
VAN DEL PROYECTO		155.294.909 Eur	273.672.747 Eur	401.616.138 Eur
TIR DEL PROYECTO		24,93%	35,02%	44,69%
PAYBACK		2019	2017	2017



## Anexo 28

Figura 18 Resultados de los principales indicadores de evaluación del proyecto de inversión de una planta metalúrgica para la producción de 500 000 t de lupias de arrabio en Cuba empleando carbón metalúrgico como agente reductor. Fuente: Ferreiro (2013)

NIVEL DE ACTIVIDAD	20%	30%	40%	50%	60%	80%	100%
INGRESOS	33.379.500	50.069.250	66.759.000	83.448.750	100.138.500	133.518.000	166.897.500
COSTES FIJOS	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159
COSTES TOTALES	46.906.619	57.908.849	68.911.079	79.913.309	90.915.539	112.919.999	134.924.459



Escenarios	Elección	Pesimista (1)	Normal (2)	Optimista (3)
2				
ESCENARIO NORMAL				
INVERSIÓN	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
VOLUMEN ACTIVIDAD	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
PRECIO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
COSTES	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
CRECIMIENTO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
VAN DEL PROYECTO		83.270.853 Eur	203.035.292 Eur	331.474.879 Eur
TIR DEL PROYECTO		17,85%	29,10%	39,35%
PAYBACK		2020	2018	2017

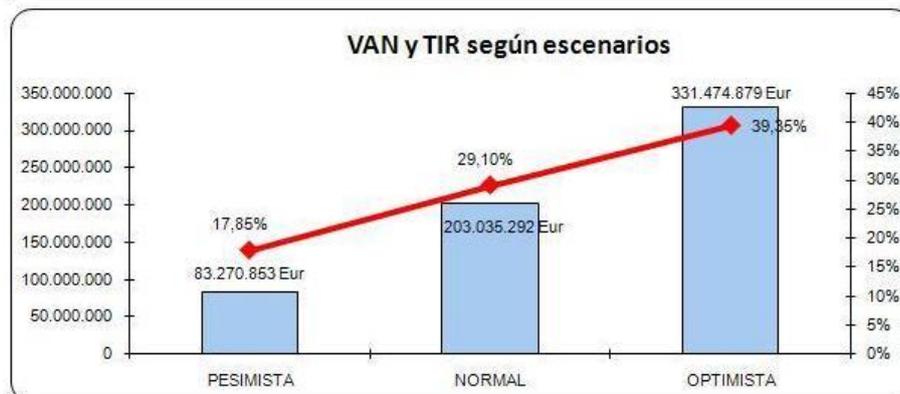
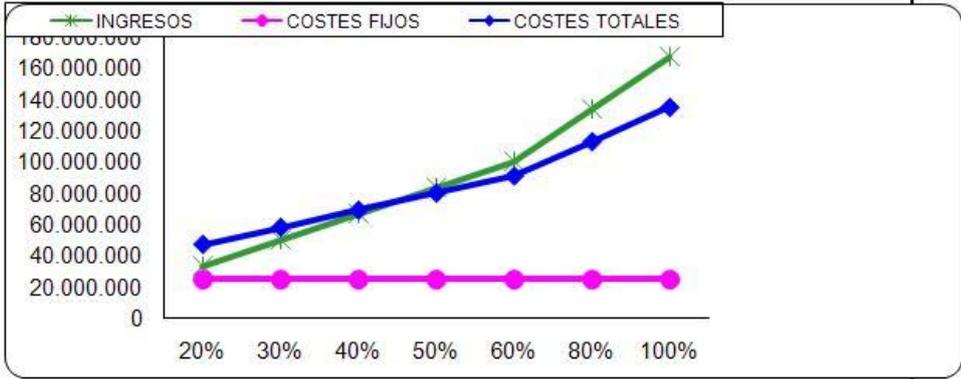


Figura 19 Resultados de los principales indicadores de evaluación del proyecto de inversión de una planta metalúrgica para la producción de 500 000 t de lupias de arrabio en Cuba empleando carbón coque y semicoque como agente reductor

NIVEL DE ACTIVIDAD	20%	30%	40%	50%	60%	80%	100%
INGRESOS	33.379.500	50.069.250	66.759.000	83.448.750	100.138.500	133.518.000	166.897.500
COSTES FIJOS	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159	24.902.159
COSTES TOTALES	46.906.619	57.908.849	68.911.079	79.913.309	90.915.539	112.919.999	134.924.459



Escenarios	Elección	Pesimista (1)	Normal (2)	Optimista (3)
2				
ESCENARIO NORMAL				
INVERSIÓN	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
VOLUMEN ACTIVIDAD	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
PRECIO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%
COSTES	100,0%	105,0%	100,0%	95,0%
CRECIMIENTO	100,0%	95,0%	100,0%	105,0%

	PESIMISTA	NORMAL	OPTIMISTA
VAN DEL PROYECTO	-54.638.864 Eur	68.337.348 Eur	199.881.137 Eur
TIR DEL PROYECTO	0,80%	16,32%	28,71%
PAYBACK	FALSO	2020	2018

