

**REPÚBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA Y QUÍMICA**

**OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO PRERREDUCIDO PARA LA
PRODUCCIÓN DE ARRABIO CON NÍQUEL (NICKEL PIG IRON) A PARTIR
DEL TRATAMIENTO DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS DE MINA MARTÍ
DE NICARO**

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

JESÚS ORTIZ BÁRCENAS

Moa, 2015

**REPÚBLICA DE CUBA
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA Y QUÍMICA**

**OBTENCIÓN DE UN PRODUCTO PRERREDUCIDO PARA LA
PRODUCCIÓN DE ARRABIO CON NÍQUEL (NICKEL PIG IRON) A PARTIR
DEL TRATAMIENTO DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS DE MINA MARTÍ
DE NICARO**

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

AUTOR: M Sc. Jesús Ortiz Bárcenas

**TUTORES: Prof. Titular. Julio César Llópiz Burell. Dr. C. Q.
Prof. Titular. José Alberto Pons Herrera. Dr. C**

Moa, 2015

SÍNTESIS

Se muestra el resultado de la caracterización química, física y mineralógica de los escombros lateríticos del yacimiento Mina Martí de Nicaro, así como los resultados del proceso de reducción carbotérmica hasta la obtención de un producto metalizado. El objetivo fundamental del presente trabajo es determinar el mecanismo, el modelo y los parámetros cinéticos del proceso de reducción no isotérmico con carbón de los escombros lateríticos de Mina Martí en la obtención de un producto prerreducido, para la producción de arrabio con níquel. Se realiza un estudio del estado del arte, de cuyo resultado se deriva una planificación de la metodología de la investigación que incluye técnicas de análisis físicos, fisicoquímicos y mineralógicos para la caracterización del mineral inicial y de los productos del proceso de reducción. Se determina el mecanismo y el modelo cinético del proceso de reducción con carbón, en condiciones no isotérmicas hasta 1 473 K, se utiliza el método termogravimétrico para el estudio del proceso de reducción, que constituye la información primaria para planificar un estudio más amplio sobre el proceso en un horno rotatorio de laboratorio, donde se utiliza carbón antracita como reductor, y se demuestra que se obtiene un prerreducido con un contenido de níquel de 0,90 %. Como resultado de la fusión de los prerreducidos, se obtiene un arrabio con 1,27 % de níquel, que clasifica como un arrabio con níquel (Nickel Pig Iron) y se establece un procedimiento para el procesamiento de los escombros lateríticos con ese fin.

TABLA DE CONTENIDOS	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO TEÓRICO.....	10
1.1 INTRODUCCIÓN.....	10
1.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS SOBRE LA UTILIZACIÓN DE LOS MINERALES LATERÍTICOS CON FINES SIDERÚRGICOS.....	10
1.2.1 <i>Resultados obtenidos del procesamiento de los minerales cubanos de origen laterítico para usos siderúrgicos</i>	12
1.3 PERSPECTIVAS DE UTILIZACIÓN DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS DEL YACIMIENTO MINA MARTÍ PARA USOS SIDERÚRGICOS.....	18
1.4 ESTUDIO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN.....	22
1.4.1 <i>Fundamentos teóricos para la utilización de los escombros lateríticos con fines siderúrgicos</i>	24
1.4.2 <i>Métodos de análisis cinético en las reacciones heterogéneas y los procesos de reducción con carbón</i>	27
1.4.3 <i>Termodinámica de los procesos de reducción carbotérmica de los óxidos de hierro</i>	32
1.4.4 <i>Reacciones de los óxidos presentes en el escombros durante el proceso de reducción con carbono</i>	37
1.5 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CARBONO NECESARIA PARA EL PROCESO DE REDUCCIÓN DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS DE MINA MARTÍ	40
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1	41
2 MATERIALES Y MÉTODOS	42
2.1 SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	42
2.1.1 <i>Procedimientos y métodos a emplear</i>	43
2.2 EQUIPOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS UTILIZADAS EN LA INVESTIGACIÓN.....	45
2.2.1 <i>Análisis químico</i>	45
2.2.2 <i>Análisis por difracción de rayos X</i>	46
2.2.4 <i>Análisis termogravimétrico para la caracterización de las muestras</i> . 47	47
2.3 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DEL PROCESO DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICO	48

2.3.1 Análisis termogravimétrico utilizado en el estudio del proceso de reducción carbotérmico.....	48
2.3.2 Diseño experimental del proceso de reducción en los análisis termogravimétricos, en función de la variación de la basicidad en los escombros lateríticos de Mina Martí	52
2.3.3 Ensayos de reducción en el horno rotatorio de laboratorio Salvis	54
2.3.4 Ensayo de fusión hasta 1 723 K en horno mufla.....	56
2.4 PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS DE PELETIZACIÓN Y DE REDUCCIÓN EN EL HORNO ROTATORIO DE LABORATORIO SALVIS	58
2.4.1 Ensayos de peletización	58
2.4.2 Procedimiento para los ensayos en el horno rotatorio de laboratorio	58
2.4.3 Estudios de las estructuras del prerreducido y el metal.....	59
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2	59
3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	61
3.1 INTRODUCCIÓN	61
3.2 ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ESCOMBROS LATERÍTICOS DEL YACIMIENTO DE MINA MARTÍ	61
3.2.1 Caracterización granulométrica y química	61
3.2.2 Caracterización mineralógica.....	64
3.3 ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.....	69
3.4 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE REDUCCIÓN CARBOTÉRMICA.....	72
3.4.1 Reducción carbotérmica por el análisis termogravimétrico.....	73
3.4.2 Análisis del modelo estadístico matemático obtenido a partir de los resultados de la reducción por análisis termogravimétrico	78
3.4.3 Determinación del modelo y de los parámetros cinéticos del proceso de reducción con carbón, a partir de los datos de la termogravimetría.....	80
3.4.4 Resultado de la reducción carbotérmica en horno rotatorio de laboratorio Salvis	82
3.4.5 Fusión de los pellets prerreducidos y obtención de arrabio con níquel (Nickel Pig Iron- NPI)	89
3.4.6 Procedimiento para la obtención de arrabio con níquel (Nickel Pig Iron- NPI) a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí	90

<i>3.4.7 Conceptualización de la valoración ecológica y económica de la producción de arrabio con níquel en un mini alto horno</i>	<i>91</i>
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3	95
CONCLUSIONES GENERALES	97
RECOMENDACIONES	99
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR SOBRE EL TEMA DE LA TESIS	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

La industria siderúrgica cubana ha planteado dentro de sus objetivos aumentar la producción y la diversificación del acero. Para ello cuenta con la Empresa de Aceros Inoxidables ACINOX Las Tunas y la Siderúrgica José Martí (Antillana de Acero), pertenecientes al Grupo Empresarial Sideromecánico (GESIME). Ambas entidades tendrán en los próximos cinco años una capacidad de producción de 500 mil toneladas de acero por año (Ortiz, 2015).

La tecnología instalada en estas empresas es la de hornos de arco eléctrico y se utiliza como materia prima fundamental la chatarra nacional. El objetivo estratégico de la siderurgia es lograr producir medio millón de toneladas de acero al año, según se detalla en los objetivos de trabajo de GESIME (Ortiz, 2013 y 2015), para lo cual se necesita un inventario de chatarra que el país no posee.

Se pronostica un déficit de esta materia prima de 250 mil toneladas al año, de las cuales unas 100 mil toneladas deben tener alta calidad ya que serán destinadas a la producción de aceros de baja aleación e inoxidables. Lo expresado constituye un problema estratégico para el desarrollo de esta industria, debido a que importar chatarra conduciría al aumento insostenible de los costos de producción. El lineamiento número 286 del Partido Comunista de Cuba indica, diversificar la producción de los productos del acero con el objetivo de lograr un mayor valor añadido. Es por esto que se necesita trabajar

en las investigaciones básicas sobre los minerales de hierro para dar respuesta a esta indicación (Ortiz, 2015).

Una de las soluciones a este problema es la posible obtención de materias primas metalizadas a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí, tema que se abordará en este trabajo.

El país cuenta con reservas probadas de mineral laterítico con importantes contenidos de hierro, lo cual puede constituir una fuente de abastecimiento a la industria siderúrgica (Rodríguez, 1987).

Como resultado de la utilización de arrabio con níquel, que se obtiene a partir de los minerales lateríticos (Steel Business Briefing, 2014), en China, líder mundial en la producción de hierro, con 519 millones de toneladas al año se ha disminuido el costo de producción de la tonelada de aceros inoxidables en 300 dólares. En el mundo se producen 1 300 millones de toneladas de hierro, de ellas 64,8 millones de toneladas del denominado Hierro Directamente Reducido (HDR) y 1 235,2 millones de toneladas de arrabio por la tecnología del alto horno, que es utilizada en dependencia del lugar y de las condiciones económicas, además se emplea para la producción de arrabio con contenido de níquel (Nickel Pig Iron: NPI) (Steel Statistical Yearbook, 2012). De modo que el desarrollo de la siderurgia ha transitado por dos caminos fundamentales: el perfeccionamiento del horno alto y el desarrollo de procesos alternativos a este, acorde a la situación concreta de cada lugar por la demanda, las características de los minerales que posea, la disponibilidad de combustibles y el capital financiero para acometer las inversiones.

El alto horno es el agregado metalúrgico en el que se produce la mayor cantidad de hierro primario (Madias, 2012). No obstante, existen plantas que

funcionan con tecnología de última generación como el proceso ITMK-3 (Gordon, 2009), específicas para determinados minerales o residuales.

China es el líder mundial en la producción de arrabio con níquel (NPI), a partir de mineral laterítico importado, con una producción de 300 mil toneladas por año. Se trata de un producto alternativo para la producción de aceros de baja aleación o inoxidables, que permite utilizar minerales de baja ley en níquel (Pons, 2013; Wang, 2013).

Para resolver el problema de la sustitución parcial de la chatarra en la producción de acero, Cuba tiene necesariamente que realizar investigaciones básicas con los minerales de hierro nacionales, como los escombros lateríticos de la región de Nicaro y Moa.

Los resultados de las investigaciones indican que solo se ha producido industrialmente hierro y acero de forma comercial con minerales cubanos a partir del mineral laterítico de Pinares de Mayarí por la vía horno rotatorio, para la obtención de la aleación Mayarí Pig Iron, y consecutivamente alto horno y convertidor al oxígeno, entre los años 1910 y 1946 (Moldenke, 1923; Nacer, 1966, Ortiz, 2010).

Esto significa que en el escenario actual se necesita estudiar la posibilidad de obtener materiales metalizados y utilizar las tecnologías disponibles, para resolver el problema del déficit de chatarra que poseen las dos fábricas que hoy producen acero, así como establecer las comparaciones tecnológicas y económicas pertinentes para cada yacimiento de hierro. Es por eso que se han seleccionado los escombros lateríticos del yacimiento Mina Martí de Nicaro, por su similitud a los minerales lateríticos como un mineral alternativo, del cual se tienen reservas probadas (Rodríguez, 1987). Se ha considerado, su cercanía a

los núcleos poblacionales, el ferrocarril y a los puertos de Nicaro y Felton, por la experiencia en el oficio de la minería y la metalurgia que poseen estos pueblos.

Como resultado de la explotación de los yacimientos lateríticos en la zona nororiental de Cuba, se ha originado la acumulación de importantes residuos mineros, dentro de los cuales se encuentran los escombros lateríticos de Mina Martí, pertenecientes a la Empresa Comandante "René Ramos Latour" de Nicaro. Dichos escombros son concreciones de óxidos e hidróxidos de hierro no utilizables por las tecnologías actualmente instaladas para la extracción de níquel, debido a que no poseen los contenidos de níquel y cobalto exigidos; no obstante, presentan un contenido de hierro atractivo para la industria siderúrgica (Rodríguez, 1987).

Varias generaciones de especialistas han trabajado en las investigaciones de los escombros lateríticos de los yacimientos de los municipios Mayarí y Moa (Días y Mojena, 1989; Ramírez, 2010; Pons, 1995; López, 1988; Ferreiro, 2006; Ortiz, J (a), 2010, Ortiz, 2014), con la idea de su utilización siderúrgica. Dichos estudios han estado fundamentalmente dirigidos a tareas relacionadas con la metalurgia extractiva, sin llegar a los temas pirometalúrgicos lo cual constituye una frontera en el conocimiento de este mineral.

De acuerdo al estudio bibliográfico realizado no se aprecia evidencia de investigaciones referentes a los procesos de reducción, metalización ni de fusión de los escombros lateríticos para la obtención de acero. Esto indica la necesidad de profundizar en su estudio, en especial los de Mina Martí, seleccionados, por su abundancia y porque sobre el cual se tiene insuficiente

conocimiento de sus propiedades y características físico químicas, que limitan su utilización con fines siderúrgicos.

Los escombros lateríticos forman parte de las reservas de minerales de hierro, con un contenido de hierro que oscila desde 43 % hasta 53 %. En el caso de los escombros de Mina Martí de Nicaro están dentro de este rango, como se refiere en los trabajos de prospección geológica realizados por Rodríguez, (1987).

Por lo antes planteado se define como **situación problemática** la carencia de productos metalizados para la producción de acero a partir de minerales de hierro nacionales, en este caso los escombros lateríticos de Mina Martí de Nicaro. Esto conlleva a la formulación del **problema científico** de la investigación: El insuficiente conocimiento de las características físico-químicas y térmicas de los escombros lateríticos de Mina Martí de Nicaro, limitan su utilización como fuente de materia prima para la obtención de un producto siderúrgico prerreducido con hierro y níquel, para la producción de arrabio con níquel (NPI).

El **objeto de estudio** lo constituyen los escombros lateríticos del yacimiento Mina Martí de Nicaro. El **campo de acción** es el proceso de reducción carbotérmica de los escombros lateríticos y las transformaciones que en este proceso ocurren hasta la formación de los elementos y fases metálicas.

Como **objetivo general** se define: determinar el mecanismo, el modelo y los parámetros cinéticos del proceso de reducción no isotérmico con carbón de los escombros lateríticos de Mina Martí de Nicaro, en la obtención de un producto prerreducido, para la producción de arrabio con níquel.

Para cumplir el objetivo general se plantean los **objetivos específicos** siguientes:

1. Caracterizar química, física y mineralógicamente los escombros lateríticos del yacimiento Mina Martí como mineral de hierro para usos siderúrgicos, así como el estudio termodinámico de la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro y níquel que los componen.
2. Determinar el comportamiento térmico de los escombros lateríticos de Mina Martí durante el proceso de calcinación y el proceso de reducción con carbón.
3. Determinar los costos de producción de un mini alto horno para la obtención de arrabio con níquel (NPI) a partir de un prerreducido, que permita la sustitución parcial de la chatarra en la producción de aceros en Cuba.

Para dar cumplimiento a los objetivos se realizan las tareas siguientes:

1. Fundamentar los problemas científicos mediante la búsqueda bibliográfica.
2. Determinar las características físicas, químicas y mineralógicas de los escombros de Mina Martí y las transformaciones que tienen lugar durante el proceso de descomposición térmica y de reducción con carbón hasta 1 473 K para su utilización en la industria siderúrgica.
3. Determinar la termodinámica del proceso de reducción con carbón, así como el modelo y los parámetros cinéticos de este proceso.
4. Analizar las tecnologías disponibles para procesar minerales lateríticos con fines siderúrgicos y seleccionar la más aconsejable a partir de las experiencias históricas y actuales en el plano tecnológico.
5. Valorar la viabilidad técnica y económica del uso de los escombros del yacimiento Mina Martí, para la obtención de un producto metalizado y la

sustitución parcial de la chatarra en la producción de aceros en la industria siderúrgica cubana.

6. Obtener los modelos matemáticos y estadísticos que permita analizar el comportamiento de las variables que intervienen en el proceso de prerreducción (temperatura y basicidad).

A partir de los objetivos enunciados se formula la siguiente **hipótesis científica**: La determinación de las características físicas-químicas y térmicas, y el mecanismo del proceso de reducción no isotérmico con carbón de los escombros del yacimiento de Mina Martí, fundamenta su utilización como materia prima siderúrgica para la obtención de un producto prerreducido utilizable en la producción de hierro y acero.

Se plantean las **novedades científicas** siguientes:

1. Se caracterizan desde el punto de físico-químico y térmico los escombros lateríticos de Mina Martí, lo que fundamenta su utilización con fines siderúrgicos.
2. Determinación del mecanismo, el modelo y los parámetros cinéticos que rigen el proceso de reducción no isotérmico con carbón hasta 1 473 K, para la obtención de un prerreducido, a partir del cual se obtiene arrabio con níquel (NPI).
3. Se determina el efecto catalizador del CaO en el proceso de reducción no isotérmico con carbón antracita, en el aumento del grado de reducción de los escombros lateríticos.
4. Se establece un procedimiento para la obtención de arrabio con níquel (NPI), a partir del tratamiento de los escombros lateríticos de Mina Martí de Nicaro.

La importancia **práctica y ecológica** de este trabajo es la siguiente:

1. La posibilidad de utilizar los escombros del yacimiento de Mina Martí de Nicaro en la obtención de un producto prerreducido, utilizable en la producción de NPI para la producción de acero.
2. La posibilidad de sustituir parcialmente la utilización de ferróníquel en el proceso de fabricación de hierro y aceros aleados en los procesos de fusión.
3. Disminución de los residuos mineros acumulados que actualmente dañan el medio ambiente.

Aporte Científico.

1. Determinación del mecanismo y del modelo cinético del proceso de reducción no isotérmico con carbón de los escombros lateríticos de Mina Martí.
2. Caracterización del producto prerreducido que se obtiene como resultado de la reducción con carbón antracita de los escombros lateríticos de Mina Martí.

Aporte Social.

1. Obtención de nuevos conocimientos científicos relacionados con el proceso de reducción carbotérmico que facilitan otras investigaciones relacionadas con el tema y su posible introducción en planes y programas de estudios de pre y postgrado.
2. Posibilidad de creación de una planta que aumentaría las oportunidades de fuente de empleo en Nicaro.
3. Satisfacción de las necesidades de acero para la economía nacional, y para las exportaciones.

Aporte económico.

1. Obtención de un producto prerreducido con un valor complementario por su contenido de níquel.

2. Aplicación de los resultados de esta investigación en otros yacimientos de minerales lateríticos cubanos, lo cual eleva su rentabilidad mediante el aprovechamiento integral, al incorporar minerales que no se utilizan en las plantas de producción de níquel en Cuba.

3. El aporte económico por utilizar el arrabio en forma de líquido en la acería es de 8,544 MMUSD/año por concepto de ahorro de energía eléctrica en la fundición de acero.

CAPÍTULO I

ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO TEÓRICO

1 ESTADO DEL ARTE Y ESTUDIO TEÓRICO

1.1 Introducción

Se establece como objetivo realizar una revisión bibliográfica de los antecedentes históricos de investigaciones relacionadas con los minerales lateríticos y los escombros lateríticos de Mina Martí con fines siderúrgicos y la determinación de una vía para su procesamiento. Se analizan las concepciones teóricas de los procesos de reducción acorde a las tecnologías más aconsejables para Cuba, esto permite diseñar una metodología de investigación propia (Ortiz, J, Llópiz, 2014), debido a que se trata de un mineral atípico para la industria siderúrgica (Carman, 2012). Se analiza la perspectiva de utilización de los escombros lateríticos, fundamentado en los problemas científicos y las hipótesis científicas experimentales formuladas.

1.2 Antecedentes históricos sobre la utilización de los minerales lateríticos con fines siderúrgicos

En 1903 se encontró una muestra de mineral en Pinares de Mayarí que contenía un 50 % de hierro total. Desde ese momento comienza la idea del procesamiento de los minerales lateríticos con fines siderúrgicos en Cuba (Nacer, 1976). En 1910 se iniciaron los trabajos de prospección, se extrajeron 698 789 t de mineral con la composición química siguiente: $Fe_t = 47,96 \%$; $Ni + Co = 0,99 \%$; $SiO_2 = 2,08 \%$; $Al_2O_3 = 11,39 \%$ y $H_2O \text{ libre} = 23,61\%$.

Este mineral era nodulizado en hornos rotatorios de calcinación, con quemadores a base de carbón pulverizado y exportados hacia los Estados Unidos (Moldenke, 1923). Dicha instalación estaba ubicada en el poblado de Felton, Municipio Mayarí, y la composición química de los nódulos era la siguiente: $Fe_t = 55,00 \%$; $SiO_2 = 14,00 \%$; $Cr_2O_3 = 2,00 \%$; $Ni = 1,00 \%$; $S = 0,11\%$; $P = 0,02 \%$; $H_2O = 2,60 \%$ (Nacer, 1976).

Desde 1910 hasta 1915 se exportaron 2 162 225 t, a partir de las cuales se producía el denominado acero Mayarí por la tecnología Alto Horno y el proceso Duplex, mediante las cuales se obtenía un acero de baja aleación con cromo y níquel, con la composición química siguiente: $C = 0,12\%$; $Mn = 0,5-1,0 \%$; $P = 0,08 - 0,12 \%$; $S = 0,05 \%$; $Si = 0,10 \%$; $Cr = 0,40 - 1,00 \%$; $Ni = 0,25 - 0,75 \%$; $Cu = 0,20 \%$, (Bethlehem Steel Export, 1946; Ortiz, 2010).

La compañía que se encargó de desarrollar el programa fue la Bethlehem Steel Co. Este acero no resultó competitivo en aquella época frente a la creciente producción de aceros de construcción, el que resultaba más económico. Los elevados contenidos de níquel detectados por Bethlehem Steel en el mineral de Pinares de Mayarí fue la motivación para que se trazara un programa de prospección geológica en la región, obteniéndose resultados alentadores que justificaron la construcción de varias plantas metalúrgicas en Cuba. Con el pasar de los años se han establecido tres yacimientos de minerales lateríticos localizados en Pinares de Mayarí, Nicaro y Moa, en los cuales existen importantes reservas de mineral de hierro (Rodríguez, 1987) y en la provincia de Camaguey el yacimiento de San Felipe.

Los trabajos más amplios de referencia para la utilización de los escombros como materia prima siderúrgica fueron realizados por García (1989), este autor

demuestra la posibilidad de su utilización siderúrgica luego de la calcinación de los escombros de los yacimientos de Pinares de Mayarí y Mina Martí, sin abordar la cinética de descomposición térmica ni la calcinación reductora. Otro trabajo de especial interés fue realizado por (Ramírez, 2010), donde la autora luego de una rigurosa caracterización y estudio de la descomposición térmica, demuestra la posibilidad de utilizar los escombros de la zona A del yacimiento de Moa, como aditivo para la descarburización del acero ACI HK-40.

Ambos autores coinciden en que la composición mineralógica fundamental de los escombros estudiados es: goethita, maghemita, hematita, magnetita, ferrohalloysita, minerales de manganeso, cuarzo, calcita, caolinita, magnesita y espinelas cromíferas. Estas informaciones básicas indican que no están suficientemente investigadas las propiedades físico químicas de los escombros lateríticos, lo cual motiva a considerar la necesidad de enunciar la primera hipótesis científica experimental, si se profundiza en el conocimiento de las propiedades físicas, químicas y mineralógicas mediante el análisis de los resultados de la termogravimetría, microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X, ello permitirá aumentar el conocimiento sobre los escombros lateríticos. Con las informaciones obtenidas se podrá definir la estrategia de procesamiento de este mineral para su utilización siderúrgica.

1.2.1 Resultados obtenidos del procesamiento de los minerales cubanos de origen laterítico para usos siderúrgicos

Hasta el presente en Cuba no existen fuentes de gas natural que puedan ser utilizadas en la reducción de los minerales de hierro. Es por ello que se investiga la reducción carbotérmica debido a que el carbón se puede importar o

producirse a partir de la madera y de la refinación del petróleo en Cuba (petcoke)

En el Centro de Investigaciones Siderúrgicas (CIS, 2005) se propuso una tecnología de calcinación con carbón en hornos rotatorios de la limonita de Pinares de Mayarí con adición de NaCO_3 en la cual, se logra separar el cromo y el aluminio, lo que propicia obtener un producto con mayor contenido de hierro y níquel para su elaboración metalúrgica. Como inconveniente de la tecnología se muestran los grandes volúmenes de NaCO_3 a utilizar y como ventajoso el hecho de que se logra separar hasta el 93 % del cromo y el 60 % del aluminio de forma independiente y se obtiene un mineral de hierro con mejores cualidades para su procesamiento siderúrgico. En este trabajo no se demostró la factibilidad económica del proceso, lo que es una debilidad de la propuesta.

Suwardjo Widodo desarrolló un trabajo a escala de laboratorio relacionado con el beneficio y posibilidad de utilización siderúrgica de los minerales lateríticos cubanos (Suwardjo, 1982). Logró obtener por primera vez un concentrado de hierro a partir de los escombros lateríticos con una ley en hierro superior al 60,00 % y recuperaciones de 74,00 %, 60,00 %, 53,80 % para hierro, cromo y níquel, respectivamente. La principal dificultad de este esquema es que se incluye un ciclo de tostación magnetizante, molienda y separación magnética y no se logran altas recuperaciones de los elementos deseados. Adicionalmente se obtiene un rechazo de la separación magnética que formaría un dique de colas, que dañaría el medio ambiente. El trabajo no menciona aspectos mineralógicos del mineral.

En el 1983 se demostró la posibilidad de obtener pellets calcinados autofundentes de un residual industrial del proceso de obtención de níquel en Cuba a partir de minerales de origen laterítico (Colas de Moa) (Suwardjo, 1983). La síntesis de la tecnología es como sigue: desulfuración, tostación magnetizante, separación magnética húmeda y obtención de un concentrado de hierro con ley superior al 60 %. Los resultados son aceptables con relación a las propiedades metalúrgicas de los pellets, como elemento desfavorable se considera el rechazo de la separación magnética que originaría otro dique de colas. Los pellets calcinados obtenidos cumplen con las propiedades metalúrgicas normadas con la adición de cal como aglutinante, escorificante y desulfurante, lo que coincide con lo reportado por Ferreiro, 2012 y 2015 para pellets obtenidos a partir de las Colas de Nicaro.

La continuación de este trabajo para la reducción de los pellets se aborda por Frades en 1988, quien mostró que el producto metalizado es un material naturalmente aleado de base hierro, con contenidos de hasta 5,00 % de los elementos: manganeso, níquel, magnesio, cromo y cobalto. Este trabajo, desde el punto de vista tecnológico no resulta objetivo, los pellets se reducen en un reactor con atmósfera de H₂ y CO, lo que no tiene aplicabilidad en Cuba.

En 1960 se propone un trabajo de investigación para la obtención de lupias de hierro y níquel a partir del mineral laterítico del yacimiento de Mina Ocujal en Nicaro (Warren, 1960). La tecnología, similar al proceso Krupp Renn, consistía en pasar por un horno rotatorio una carga de mineral laterítico en su forma natural con el carbón antracita necesario como reductor. En el horno se obtiene una fase metálica con un contenido de níquel desde 1,00 % hasta 5,00 % como promedio, y de hierro desde 88,00 % hasta 93,00 %, y contenidos variables de

Cr = 0,15 - 0,84 %; C = 1,52 - 4,45 % y S = 0,13 - 0,38 %, además de la fase de escorias.

Luego de realizadas 121 pruebas a escala piloto se consideró que era posible el procesamiento del mineral laterítico por esta tecnología, se destaca que una pequeña planta se podía amortizar en un período de 10 años para las condiciones económicas de Cuba en el año 1957. Esta tecnología tiene un alto consumo calórico y de carbón y puede representar una alternativa para procesar los escombros lateríticos. Un ejemplo típico de la escoria obtenida fue: SiO₂ = 38,95 %; Al₂O₃ = 6,65 %; CaO = 1,05 %; MgO = 29,46 %; Ni = 0,06 % y Cr = 5,32 %. El metal obtenido contenía: Fe = 93,64 %; Ni = 2,94 %; Cr = 0,35 %; C = 2,72 %; S = 0,35 %, por lo que se consideró como una lupia de arrabio.

Jiang Xinfang en el 2013 reportó el amplio desarrollo actual de la producción de (NPI) a partir de lateritas con ley de níquel inferior a 0,90 %, por la tecnología horno rotatorio y horno de arco eléctrico (RKEF– Rotatory Kiln Electric Furnace). Se muestra que esta tecnología ha crecido con relación a los procesos tradicionales de obtención de ferroníquel, dada la poca disponibilidad de minerales de níquel con una ley superior a 1,50 % y la gran versatilidad del proceso, el que minimiza pasos tecnológicos y utiliza el NPI como arrabio en caliente (Jiang, 2013).

Por su parte Mojena (2011) demostró que es posible el beneficio y la calcinación reductora con carbón para obtener lupias de hierro con níquel, a partir de las Colas de Nicaro empleando un horno rotatorio de calcinación y reducción a nivel industrial. Se obtuvieron lupias con la siguiente composición química: Fe= 92,5 %; Ni= 0,65 %; Cr= 0,86 %; Mn= 0,02 %; C= 1,90 %;

S = 0,186 %; P = 0,11 %, y los índices de consumo tanto de carbón como de materiales refractarios son elevados. Se demostró a nivel industrial la posibilidad de obtener lupias de arrabio con níquel a partir de 12 000 t de concentrado de hierro de las colas de Nicaro, se produjeron unas 3 100 t de sinter de mineral de hierro, se procesaron por la tecnología de alto horno y obtención de acero en convertidores, obteniendo 1 650 t de arrabio de aleación con cromo y níquel. La continuidad de estos trabajos investigativos fue paralizada por razones económicas y tecnológicas.

Por su parte Ferreiro en el 2010 , 2012 (a), 2013, obtuvo metalizados de hierro (prerreducidos), a partir de un concentrado de hierro de las colas de Nicaro a escala de laboratorio. El grado de metalización que obtuvo a partir de las mezclas de concentrado de hierro más carbón alcanzó el 76,00 % y un grado de reducción de 80,42 %, dicho metalizado no sería factible emplearlo en la producción de acero en hornos de arco eléctrico debido al elevado contenido de ganga de los mismos.

Este mismo autor (Ferreiro 2012 (b), 2014 y 2015) logró obtener lupias de arrabio a partir de ese concentrado de hierro, con contenidos de hierro superiores al 91 % y contenidos de los elementos Cr y Ni superiores al 3 %, separando las fases metal - escoria, demostrando la posibilidad de obtener un producto no convencional, con cualidades para ser utilizado en hornos de arcos eléctricos en mezclas predeterminadas con chatarra. Demostró como positiva la adición de cal en el proceso de reducción del hierro y simuló los procesos de última generación (ITMK3). Sin embargo al tener que concentrar las colas se formaría otro dique de colas resultado de la concentración magnética y se encarecería el proceso por tener que moler el carbón a granulometrías finas

para reducir los pellets. Se sugiere a criterio de este autor que se debe realizar una ampliación en la escala de esta investigación.

De lo anteriormente planteado se considera que existe una frontera en el conocimiento sobre el tratamiento metalúrgico de los escombros lateríticos para fines siderúrgicos. Las informaciones analizadas muestran que la ruta a seguir para el desarrollo de una investigación científica relacionada con el procesamiento pirometalúrgico de los escombros lateríticos, está asociada a la calcinación del mineral en su forma natural para eliminar el agua de constitución y posteriormente la calcinación reductora con carbón hasta la obtención de un producto prerreducido, temas no abordados hasta hoy. De este análisis se deriva la formulación de la segunda hipótesis científica experimental, si se estudia el proceso de descomposición térmica de los escombros lateríticos hasta 1 473K, mediante el análisis termogravimétrico se podrá determinar la temperatura de ocurrencia de los cambios de fases, lo que permitirá obtener la referencia para seleccionar el régimen térmico que se debe utilizar en el proceso de calcinación de este mineral, previo al proceso de reducción con carbón.

A partir de conocer el proceso de descomposición térmica de los escombros lateríticos se crean las condiciones para formular la tercera hipótesis científica experimental: en un proceso de calentamiento no isotérmico hasta 1 373 K, con la adición del carbón calculado estequiométrico para la reducción de los óxidos de hierro y níquel presentes en el escombros, se puede obtener un producto prerreducido con 0,9 %, de níquel, utilizable en la producción de arrabio. En la bibliografía consultada no se tiene información sobre este tema.

1.3 Perspectivas de utilización de los escombros lateríticos del yacimiento Mina Martí para usos siderúrgicos

Dada la analogía entre los escombros lateríticos y los minerales lateríticos que se han estudiado por distintos investigadores (Moldenke, 1923; Warren, 1960; Nacer, 1966; Días y Mojena, 1989; Ramírez, 2010; Pons, 1995 y 2013; Ferreiro, 2006; Ortiz, 2010 y 2014), es necesario realizar una revisión de los procesos tecnológicos en la actualidad, que permita tener la información necesaria para la elección de una posible tecnología de procesamiento de los escombros lateríticos de Mina Martí en Nicaro.

La acería de ACINOX Las Tunas necesitará unas 100 000 t/año de una materia prima metalizada para producir 140 000 t/año de acero líquido de baja aleación o inoxidable. Se necesita una tecnología apropiada, asociada a esta fábrica para aumentar su rentabilidad y continuidad productiva (Ortiz, 2013 y 2015).

La producción de hierro directamente reducido alcanza 64,80 millones de t/año según World Direct Reduction Statistics (2013). El 60,00 %, de la producción corresponde al proceso MIDREX, el 12,40 % al proceso H y L y el 27,00 % a hornos rotatorios de reducción, con un consumo de carbón reductor aproximado de 350 kg/t de hierro metalizado. Estas tecnologías son utilizadas para minerales de ley en hierro superiores al 60,00 %, por tanto, no son aplicables en el plano tecnológico para minerales lateríticos (CIS, 2005).

La producción mundial de arrabio alcanza los 935 millones de t/año, de las cuales unas 70 millones de t/año de arrabio corresponden a China, India y Brasil (Ferreiro, 2015), donde se utiliza como reductores carbón de madera y carbón coque. El arrabio que se obtiene es fundamentalmente para acerías eléctricas y fundiciones, se utilizan minerales de baja ley en hierro (menor que

50 %). Se necesitan unos 600 Kg de carbón vegetal por tonelada de arrabio líquido y existen tecnologías muy económicas para producir carbón de madera a bajos costos (Santos, 2009; Madias, 2012). El consumo de coque por tonelada de arrabio es aproximadamente de 400 kg/t. Basado en esta información Ortiz en el 2009, plantea la posibilidad en Cuba de lograr resultados similares a partir de coque de importación para producir arrabio con níquel, al propio tiempo que se demostró por Trotman en el año 2010, que es posible obtener arrabio en mini alto horno a partir de fuentes nacionales de energía (carbón vegetal). Los procesos de obtención de arrabio por la vía del mini alto horno y los procesos de obtención de hierro directamente reducido se han desarrollado para complementar al horno alto a partir de las condiciones de cada lugar (Conejo, 2000). En estudios más recientes Madias (2012) plantea que el horno alto sigue siendo la tecnología que se impone productivamente para la obtención de hierro primario.

La Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency, 2014), refiere que la disponibilidad de carbón a nivel mundial lo hace cada día más competitivo frente a las disponibilidades de gas natural y petróleo, mientras que las formas de extracción y comercialización son menos costosas que otros tipos de reductores (Ortiz, 2009 y 2014). En tal sentido Trotman (2010) reportó la posibilidad de sustentar una mini siderurgia con coque de importación que produzca arrabio con níquel a partir del mineral laterítico, en flujo directo con una acería eléctrica para utilizar el arrabio en forma líquida y disminuir los consumos de energía eléctrica.

Se ha identificado una limitante para Cuba, y es que no presenta disponibilidad de reductores ni fuentes para la obtención de energía eléctrica a bajo costo y

los minerales de hierro son de una ley inferior al 60,00 % en hierro, esto obliga a tener en cuenta preferentemente las tecnologías de reducción con carbón, para la obtención de un producto prerreducido previo a la fusión (Ortiz, 2010), similar a las propuestas de Moldenke (1923), de Warren (1960), y de Jiang (2013). Los materiales prerreducidos se obtienen en hornos rotatorios y se funden en altos hornos, según las ventajas económicas de cada lugar. Los minerales en su estado natural sin previo beneficio se dosifican al horno rotatorio de conjunto con el reductor y los aglomerantes (Pons, 2013).

Las principales tecnologías de hornos rotatorios que operan para minerales de hierro (World Direct Reduction Statistics, 2013) son: SL/RN (Stelco-Lurgi – Republic Steel – National Lead), CODIR (Coal Ore Direct Iron Reduction), JSPL (Jindal Steel & Power Limited). Son instalaciones flexibles y admiten diversidad de carbones (World Coal Association, 2011), también se utiliza la caliza durante el proceso como aditivo para regular el azufre contenido principalmente en el carbón. Estas instalaciones se caracterizan por no tener grandes costos de inversión ni de mantenimiento. Para la separación magnética de los prerreducidos que se obtienen con contenidos de níquel se debe tener en cuenta las propiedades magnéticas, a temperaturas superiores a 1 013 K las mismas varían como resultado de la reducción conjunta de óxidos de hierro y níquel, fenómeno verificado por Ortiz en 1987.

Otro tipo de horno empleado en procesos base carbón es el Horno de Hogar Giratorio, entre los que se destacan los procesos IDI, FASTMET, INTMECO, según World Direct Reduction Statistics (2013). En este agregado metalúrgico el mineral de hierro no está sujeto a esfuerzos mecánicos importantes, de manera que los pellets se pueden emplear sin la etapa de endurecimiento, lo

que conlleva un sustancial ahorro energético. Lo antes planteado motivó el desarrollo de nuevas tecnologías de fabricación de acero basadas en la autorreducción como TECNORED (Tecnología y Reducción) e ITMK3 (Iron Making Technology Mark 3), entre otras (Nogueira, 2010). Estas tecnologías surgen para producir el hierro metálico como una alternativa a las técnicas tradicionales. Su problema tecnológico principal radica en que los aglomerados autorreductores mezclados con los aglutinantes inorgánicos pierden resistencia mecánica desde 1 125 K hasta 1 455 K. La tecnología ITMK3 surge como alternativa para el futuro de la reducción directa a pequeña escala (Gordon, 2009). Utiliza un horno de hogar rotatorio para convertir finos de menas de hierro y carbón pulverizado, en nódulos de hierro, en el espacio de sólo diez minutos (Kobe Steel, 2011). No está demostrado que el proceso ITMK3 permita utilizar carbón vegetal como reductor en el proceso, lo cual limita la utilización de reductores de fuentes renovables de energía (Trootman, 2010; Ortiz, 2014) frente al mini alto horno.

Otros procesos como los de reducción fusión, representan alternativas para producir hierro líquido. Sin embargo, la mayoría de estos están a escala de pruebas experimentales (Santos, 2009) y emplean carbón no coquificable para la reducción.

La revisión bibliográfica indica que las lateritas y los escombros lateríticos han sido utilizados con fines siderúrgicos para producir hierro y acero de forma industrial solo por la vía horno rotatorio y alto horno (Moldenke, 1923; Warren, 1960) dado su bajo contenido de hierro y compleja composición mineralógica. Estas definiciones despejan la duda de la selección de la tecnología a utilizar. A criterio de este autor, para las condiciones de Cuba resulta conveniente la

utilización del horno rotatorio y el mini alto horno, asociados a una acería donde se pueda utilizar el arrabio en forma líquida para disminuir los consumos energéticos en la obtención del acero. En este proceso ocupa un papel fundamental la adición de cal al mineral, es por eso que resulta necesario investigar sobre el comportamiento de esta en el proceso de reducción.

La adición de cal contribuye al proceso de aglutinación, formación de las escorias y buen desempeño del proceso de reducción. Este fenómeno fue verificado por (Ortiz 2014 a) para el proceso de reducción con carbón de los escombros de Mina Martí, por lo que resulta necesario profundizar en el conocimiento de este tema, sobre el cual se formula la cuarta hipótesis científica experimental: la variación de la basicidad en el mineral inicial desde 0,5 hasta 1,2 debe influir favorablemente en el proceso de reducción de los escombros lateríticos de Mina Martí, debido al efecto catalizador de la cal en la reacción de Boudouard por el aumento de la formación de CO, si se utiliza como reductor carbón antracita. Se ha seleccionado la utilización de carbón antracita como reductor debido a que es el tipo de carbón, empleado en los hornos rotatorios (Moldenke, 1923; Pons, 2013), y el de mayor disponibilidad en el mercado ([International Energy Agency, 2014](#)).

1.4 Estudio teórico de la investigación

Para la fundición de aceros de baja aleación o inoxidable se utiliza como carga complementaria ferroníquel, por la norma ISO - 6501. Los altos precios en el mercado del ferroníquel dan lugar a que en China se desarrolle una aleación denominada Nickel Pig Iron (Carman 2012 y Pons 2013), en sus trabajos sobre el estado actual en China de esta aleación.

Con anterioridad a partir de minerales lateríticos cubanos (Moldenke, 1923 y Warren, 1960), demostraron la posibilidad de obtener un producto similar con minerales cubanos. Ambos resultados analizados por (Ortiz, J. 2014), dan lugar a que el autor defina alternativas para el estudio de su obtención y aplicación en Cuba. En la tabla 1.1 se muestra la composición química del Mayarí Pig Iron reportado por Moldenke en 1923.

Los contenidos de níquel en el NPI varían desde 0,50 % hasta 15,00 %, en dependencia del mineral inicial (Wang, 2013). Se puede obtener a partir de minerales de baja ley en níquel menor al 1,00 %, lo que coincide con los resultados de Ortiz, J y Llópez (a) (2014), que verifican la posibilidad de obtener una aleación de hierro y níquel a partir de los escombros lateríticos con un contenido de níquel de 0,80 % como resultado de la reducción de los óxidos de estos elementos.

Acorde a los trabajos de Carman (2012) y Wang (2013) la composición química del NPI en China es como se muestra en la tabla 1.1 y constituye una aleación intermedia en los procesos siderúrgicos para su utilización en la producción de aceros inoxidables (IIMA, 2013).

Según la información de la tabla 1.1 se puede considerar que el NPI es un arrabio con aleación de níquel, que se clasifica de acuerdo a la norma de otros arrabios aleados (Pig - SPA), en la norma europea Euronorm 1- 81.

Tabla 1.1 Composición química del arbio con níquel (NPI).

Arrabio NPI	Contenidos de los elementos (%)						
	C	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
China	6,0	6,0	0,04	0,06	6,00	0,50–15,0	Balance
Mayarí NPI	4,5	0,25-2,25	0,10	0,05	1,6 - 2,5	0,80 -1,25	Balance

1.4.1 Fundamentos teóricos para la utilización de los escombros lateríticos con fines siderúrgicos

Teniendo como referencia los trabajos realizados por varios autores como Moldenke (1923); Warren (1960); Días (1989); Ramírez (2010); Ortiz (2010 y 2014), en los cuales se brindan informaciones básicas sobre los escombros lateríticos, se elaboró un programa de investigación donde se utilizaron varias técnicas analíticas para la caracterización química física y mineralógica de este mineral. Las técnicas analíticas son: Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), Difracción de rayos X (DRX), Análisis Termogravimétricos (ATG), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y estudios sobre la reducción con carbón en el horno rotatorio de laboratorio (Salvis).

La composición química promedio de los escombros lateríticos de Mina Martí, según el informe de exploración geológica del yacimiento (GEO-0-105, 1962) y según los trabajos realizados por la Empresa Geológica (Rodríguez, 1987) se encuentra en los valores que se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Composición química promedio de los escombros lateríticos de Mina Martí en Nicaro.

Contenido de elementos en forma de óxidos (%)									
Fe₂O₃	NiO	CoO	Cr₂O₃	Al₂O₃	SiO₂	MnO	MgO	CaO	Otros
68,50	0,80	0,05	2,00	6,00	8,00	0,35	6,00	0,38	7,92

La muestra empleada en la presente investigación contiene 47, 95 % de hierro total, como se puede determinar a partir de la tabla 1.2. Lo que esta en correspondencia con los mostrados por (Suwardjo, 1982; García, 1989; Días, C y Mojena, L 1989; Ortiz, J; Llópiz, J 2014). Se confirma la existencia de hematitas, magnetitas, cromitas y silicatos.

María Ramírez en el año 2010, determinó que existe predominio de las fases maghemita, hematitas, magnetitas y cuarzo en los escombros lateríticos de Zona A de Moa, demostró que si se utilizan las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), es posible caracterizar térmicamente estos residuos y definir las etapas en que se verifica la descomposición térmica de los mismos.

Los escombros lateríticos de Pinares de Mayarí fueron caracterizados por la técnica de Microsondas (García, L; Zamora, L, 1989; Días, 1989), los autores demuestran que la fracción mayor de un milímetro está formada por granos compactos compuestos por hierro y aluminio mientras que en las fracciones menores de 0,08 mm aumenta el contenido de níquel. Ellos sugirieron un esquema tecnológico de elaboración, sin embargo no tienen en cuenta que esta operación tecnológica incrementa el costo de trasformación.

Valix y Cheung (2005) demuestran que la goethita se descompone térmicamente entre 473 K y 623 K. Mikko (2004), estableció el mecanismo de

transformación de la hematita y la maghemita. Estos autores concluyeron que la goethita se transforma en α -Fe₂O₃, mientras que la maghemita inicia el proceso de transformación a hematita entre 648 K y 773 K. Aproximadamente a los 1 123 K la hematita alcanza cierto grado de ordenamiento estructural, proceso que culmina pasados los 1 273 K. (O'Connor, 2006). Un comportamiento similar se puede pronosticar en la descomposición térmica de los escombros de Mina Martí, donde están presentes hidróxidos de hierro, hematita y maghemita, los cuales se someten a un proceso de calcinación y reducción con carbón hasta 1 473 K, para la obtención de un producto prerreducido con hierro y níquel. Los hallazgos realizados por estos autores reafirman la existencia de una frontera en el conocimiento de los escombros de Mina Martí y la necesidad de demostrar la primera y la segunda hipótesis científicas experimentales lo que indica que para lograr procesos más eficientes se necesita realizar estudios cinéticos de descomposición térmica de los escombros lateríticos, sobre los cuales existe escasa información.

Ramírez (2010) estudió preliminarmente la descomposición de muestras de escombros de la Zona A de Moa hasta 1 273 K y determinó la energía de activación por el método Achar (Achar, 1966) para la transformación observada entre 523 K y 648 K, es igual a 117,08 kJ/mol, característico de un régimen cinético controlado por la temperatura. De ello se deduce que los escombros lateríticos de Mina Martí, tendrán un comportamiento similar dado su analogía.

Se investigó sobre la caracterización térmica de los escombros lateríticos de Pinares de Mayarí y Mina Martí (Días, 1989). En ambos casos, la pérdida de masa fue del 11,00 % observada entre 443 K y 673 K en las curvas de TG (Termogravimetría) y de TGD (Termogravimetría Diferencial). El efecto

endotérmico con máximo a los 593 K en el registro de ATD, responde a la pérdida de agua de constitución de la goethita y la lepidocrocita, que por su deshidratación pasan a hematita. En la investigación no se determinaron los parámetros cinéticos y del estudio de reducción.

Debido a que existe insuficiente información sobre las investigaciones cinéticas de los procesos de transformación térmica y de reducción de los escombros lateríticos, se hace necesario el estudio de estos aspectos para poder dar respuesta a las tres primeras hipótesis científicas experimentales formuladas en el presente trabajo.

1.4.2 Métodos de análisis cinético en las reacciones heterogéneas y los procesos de reducción con carbón

Los tratamientos térmicos de los escombros lateríticos de Mina Martí hacen desarrollar reacciones heterogéneas. Varios científicos han utilizado la termogravimetría en las investigaciones de estos procesos. Se destacan Achar y Jerez en el desarrollo de dos métodos para la utilización de análisis térmicos en régimen no isotérmico.

La primera etapa del tratamiento metalúrgico que se propone para la utilización de los escombros lateríticos es la calcinación y luego la reducción con carbón de los pellets hasta temperaturas desde 1 373 K hasta 1 473 K. Teniendo en cuenta las hipótesis formuladas y las tecnologías de procesamiento analizadas, el proceso de reducción ocurre a estas temperaturas (Nogueira, 2010) y fue verificado por Ortiz y Llópiz en el 2014, teniendo en cuenta que los prerreducidos se depositan en tolvas que admiten temperaturas hasta 1 373 K, previo a su fusión, es por eso que hay que tener en cuenta esta temperatura.

La velocidad de calentamiento del mineral en el proceso tecnológico es de 10,0 K/min (Serov, 1978), por lo que las condiciones experimentales seleccionadas simulan este proceso.

Romero (1991) destaca la aplicación de métodos para el procesamiento de datos obtenidos por análisis térmico y la determinación de modelos y parámetros cinéticos. Por su parte, Ramírez (2010), propone la utilización de los métodos de Jerez, Ozawa, Kissinger y Reich para los datos obtenidos por TG para la cinética de la primera y tercera etapas de la descomposición térmica de los escombros de Zona A de Moa. Ambos trabajos constituyen referencias importantes para la continuidad de las investigaciones de los escombros lateríticos.

La ecuación básica para la velocidad de una reacción heterogénea es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1.1)$$

Donde:

K , es la constante de la velocidad.

α , grado de transformación (fracción de sólido que ha reaccionado)

$f(\alpha)$, función del modelo cinético que controla la velocidad de la reacción.

El grado de transformación puede ser calculado como:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_F} \quad (1.2)$$

Donde: W_0 , W y W_F , son los valores inicial, actual y final de la propiedad física medida que varía de forma lineal con la temperatura. En el caso de la termogravimetría, la propiedad medida es la variación de masa de la muestra.

Como la constante de velocidad se expresa por:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1.3)$$

Donde:

E, es la energía de activación.

A, factor pre-exponencial de Arrhenius.

R, constante universal de los gases.

Si se combinan las ecuaciones 1.1 y 1.3, la velocidad de la reacción puede expresarse como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (1.4)$$

A partir de esta ecuación Jerez y colaboradores (Jerez, 1987), crean un método a partir de una modificación del método Freeman Carroll para la determinación de los modelos cinéticos, que con mayor probabilidad describen las transformaciones que se verifican. El mismo se basa en la ecuación:

$$\frac{\Delta\left(\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right) - \Delta(\ln f(\alpha))}{\Delta(\ln(1-\alpha))} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta(\ln(1-\alpha))} \quad (1.5)$$

En este método propuesto por Jerez, se utiliza el criterio del menor intercepto para el modelo cuya función $f(\alpha)$, describa mejor la transformación. En un ajuste ideal de acuerdo con la ecuación 1.5, el intercepto será igual a cero. Una vez seleccionado el modelo, la combinación con otros métodos permitirá determinar los parámetros cinéticos.

Otros métodos utilizados por los investigadores en reacciones heterogéneas son los de Osawa, Kissinger y Reich (Ramírez, 2010), los cuales posibilitan ampliar los conocimientos de los procesos de transformación de las sustancias con la variación de la velocidad de calentamiento controlada en los registros de TG; TGD y ATD (Romero, 1991; Romero y Llopiz, 2004, 2005).

Según Serov (1978) los parámetros cinéticos en las curvas termogravimétricas en un proceso de reducción pueden ser calculados. Además se presenta la posibilidad de calcular la energía aparente de activación de los procesos de reducción a partir de los registros de los termogramas (Serov, 1978; Sánchez, 2008) mediante la ecuación de Arrhenius modificada:

$$d\alpha/dt = A_0 \exp^{(-E/RT)} (1 - \alpha)^n \quad (1.6)$$

Donde:

α , grado de avance de la reacción

n , orden aparente de la reacción

E , energía aparente de activación (kJ)

A_0 , constante

T , temperatura en K.

La propuesta carece de ejemplos que posibilite vincular al mineral objeto de estudio. Metodologías similares se describen en los trabajos de Prakash, 1994 Bedolla, 1997, Yang, 2010, para ser utilizadas en la determinación de la energía aparente de activación del proceso de reducción de minerales de hierro, sin embargo no presentan un recurso para la determinación del modelo cinético.

Con el objetivo de determinar el modelo cinético del proceso de reducción, se utiliza el procedimiento presentado por Romero y Llopiz (2004), los parámetros cinéticos del proceso se determinan con gran exactitud por los métodos descritos por Achar y Jerez (Romero y Llopiz, 2004) y se hace énfasis en que el método de Jerez resulta poderoso para la determinación del modelo cinético y se complementa con el método de Achar (Achar, 1966). Por tal motivo se seleccionan estos métodos como los más apropiados para el desarrollo de este

trabajo, dado que los planteados por Serov (1978), Prakash (1994) y Bedolla (1997), carecen de la posibilidad para determinar el modelo cinético.

La expresión del método de Achar se define por la siguiente ecuación:

$$f(\alpha) = \ln(A/\beta) - (E/RT) \quad (1.7)$$

Donde: β , velocidad de calentamiento K/min.

Los aportes de Ramírez (2010), en el estudio de la descomposición térmica de los escombros lateríticos de Zona A en Moa sirven de referencia para la realización de este trabajo, el cual constituye la continuidad de su estudio, el proceso de reducción con carbón es parte de la secuencia en el tratamiento metalúrgico de una materia prima como son los escombros de Mina Martí que tienen similares características.

Como resultado del análisis de los métodos estudiados se ha considerado las expresiones de Jerez y Achar (ecuaciones 1.5 y 1.7) para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de reducción de los escombros lateríticos de Mina Martí, para lo cual ha sido diseñado un programa de cálculo al que se le introducen los registros del análisis termogravimétrico (Romero y Llópez, 2004).

La posibilidad de utilizar los escombros lateríticos de Mina Martí como materia prima para la industria siderúrgica (Ortiz, 1988 y 2014) demanda del conocimiento de las reacciones químicas que pueden ocurrir durante su preparación metalúrgica y en el proceso de reducción con carbón antes de la fusión, lo que puede ser pronosticado con el análisis termodinámico. Este análisis está dirigido al cumplimiento de la tercera hipótesis científica experimental.

1.4.3 Termodinámica de los procesos de reducción carbotérmica de los óxidos de hierro

En los escombros de Mina Martí, los óxidos de hierro son los componentes mayoritarios. Al ser expuestos a temperaturas hasta 1 373 K, en presencia del carbón, estos óxidos experimentan transformaciones tales como la disociación, la reducción y la metalización. El análisis termodinámico permite examinar estos procesos y la espontaneidad con la cual ocurren.

La reacción de interacción entre el carbono y los óxidos de metales (MeO) puede ser representada mediante las ecuaciones estudiadas por Filipov (1967). Sus estudios se consideran definiciones clásicas de estos procesos. En sentido general el carbono en los procesos de reducción reacciona con los óxidos por las ecuaciones siguientes:



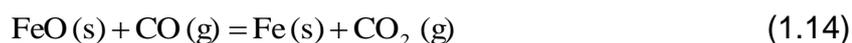
La reacción que ocurre entre las fases sólidas se denomina reacción de reducción directa (Ec. 1.10), la reacción mostrada en la ecuación 1.9 representa la reacción de gasificación del carbono sólido, conocida como reacción de Boudouard (Sohn, 1986), cuya dependencia de la energía libre con relación a la temperatura de la reacción se muestra en el anexo 1.

Existen factores experimentales que demuestran que la ecuación (1.9) determina la cinética del proceso de reducción. Paralelamente a esto tienen un papel fundamental la naturaleza del óxido y el reductor, también el grado de contacto entre las fases sólidas, lo que fue reportado por Srb (1988).

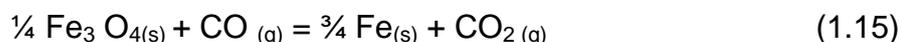
El proceso de reducción de los óxidos de hierro, sucede en tres etapas (Filipov, 1967; Ross, 1980; Yusfin, 1982; Baozhohg, 2013), desde los óxidos superiores hasta los óxidos inferiores de hierro a temperaturas por encima de 843 K, de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



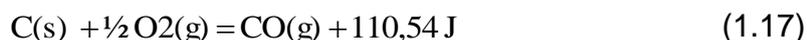
Considera Yusfin (1982) de acuerdo a este mecanismo y en correspondencia con los diagramas mostrados en los anexos 2 y 3 las reacciones de reducción de los óxidos de hierro con CO se representan de la forma siguiente:



La wustita (FeO) es un compuesto inestable, por debajo de los 843 K se origina hierro metálico sin la formación de FeO por la reacción siguiente:



La interacción del sistema carbono oxígeno permite analizar la termodinámica del proceso de reducción (Yusfin, 1982; Sohn, 1986). En condiciones estándar de conjunto con la reacción de gasificación (1.9) son posibles las reacciones siguientes como se describe a continuación:

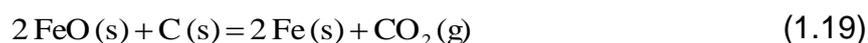


En el anexo 1 se muestra la posibilidad termodinámica de desarrollo de estas reacciones a distintas temperaturas, mediante la dependencia de ΔG^0 vs T.

Como puede apreciarse en el anexo 1, al aumentar la temperatura con exceso de carbono (Vanikou, 1981), es más probable la formación del CO que del CO₂. La composición de la fase gaseosa de un sistema en equilibrio, en el cual paralelamente transcurren varias reacciones, se puede determinar no sólo mediante la combinación de las ecuaciones que expresan la dependencia térmica de la variación de energía libre (ΔG°) o la constante de equilibrio (K_p). Se puede también comparar gráficamente las dependencias térmicas de ciertas magnitudes para las reacciones que transcurren simultáneamente. Tales magnitudes son las presiones parciales o las concentraciones en la fase gaseosa de las sustancias que toman parte en las reacciones que transcurren simultáneamente (Guerasimov, 1977).

En el anexo 2 se representa el diagrama de equilibrio para la reducción de los óxidos de hierro con monóxido de carbono (Sohn, 1986). El análisis de este diagrama permite determinar como se reducen los óxidos de hierro en presencia de monóxido de carbono. El equilibrio de esta reacción se alcanza a presión normal y a temperatura de 993 K, a valores inferiores esta favorece la formación de CO₂ y hacia la formación de CO a valores superiores a ella. A la temperatura de 1 273 K, la composición es 100 % de CO. Para la reducción con carbón sólido es determinante la reactividad del carbón con respecto al dióxido de carbono. La proporción de la reducción total es determinada por la proporción en la cual el carbón sólido reacciona con el CO₂ y por la variación cristaloquímica que tiene lugar en la fase sólida del óxido metálico mientras ocurre la reacción con CO, (Yusfin, 1982 y Sohn, 1986). La reacción de gasificación del carbono transcurre simultáneamente con las reacciones de reducción de los óxidos de hierro y puede encontrarse en equilibrio con cada

una de ellas. Se representa en el anexo 3 un diagrama detallado del equilibrio de los óxidos de hierro con carbono y se muestra la dependencia gráfica del contenido en el equilibrio, del CO con relación a la temperatura y las reacciones de 1.11; 1.12; 1.13 y 1.14 (Guerasimov, 1977). De la combinación de las reacciones 1.14 y 1.17 se obtiene la reacción global de reducción del FeO por el carbono:



La reacción 1.19 es llamada reacción de reducción directa, la cual transcurre a temperaturas superiores a los 963 K (anexo 3). Las reacciones descritas forman parte de la explicación clásica del proceso de reducción de los óxidos de hierro. Para la comprobación de la reducción de estos de forma espontánea se ha considerado analizar la termodinámica de este proceso.

De los principios de la termodinámica se conoce que la energía libre de Gibbs es un potencial químico que se define a partir del primer y segundo principio de la termodinámica (Ross, 1980). La energía libre de Gibbs debe ser negativa para que una reacción ocurra espontáneamente y se representa por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln J_a \quad (1.20)$$

Donde:

ΔG , Energía libre de Gibbs, kJ/mol.

ΔH , Entalpía, kJ/mol.

ΔS , Entropía, kJ/mol K.

T, temperatura, K.

J_a , constante.

Para condiciones de equilibrio $\Delta G = 0$, entonces se considera:

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln (K_e) \quad (1.21)$$

Donde: K_e , constante de equilibrio.

La variación de la energía libre (ΔG^0) para una determinada reacción, conocida su constante de equilibrio K_e , puede ser calculada. Las tablas con las referencias de la variación de ΔG^0 están disponibles en la literatura (Ross, 1980) para realizar los cálculos y determinar K_e .

A partir de las fuentes bibliográficas consultadas es posible plantear que los óxidos de hierro presentes en el escombros laterítico de Mina Martí, al ser expuestos a temperaturas hasta 673 K, experimentan transformaciones en las que se obtiene hematita u óxido de hierro (III). Al continuar el calentamiento hasta 1 373 K, en presencia de carbono, acorde al diagrama de equilibrio presentado entre el monóxido de carbono y los óxidos de hierro (Sohn, 1986) y a las reacciones 1.11; 1.12; 1.13 y 1.14 puede obtenerse hierro metálico.

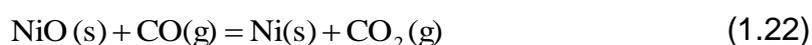
La temperatura de trabajo de los hornos rotatorios de calcinación y reducción, con carbón para minerales de hierro, es hasta 1 373 K (Warren, 1960 y Conejo, 2000), mientras que la reducción de los óxidos de hierro (anexo 2) comienza a los 843 K. Esto indica que se puede evaluar termodinámicamente la ocurrencia de las reacciones de reducción con carbón en el intervalo desde 843 K hasta 1 373 K, según el mecanismo descrito. Por tanto a esta temperatura como lo indica el diagrama (anexo 4) no se reducen aún los óxidos de cromo ni de manganeso por lo que no serán objeto de esta investigación.

Como se aprecia en el anexo 4, la afinidad del oxígeno con relación a la temperatura varía para cada uno de los óxidos de hierro, níquel y cobalto. Por esta razón se considera que estos óxidos en presencia de monóxido de carbono pueden reducirse hasta metal y es necesario demostrar si el

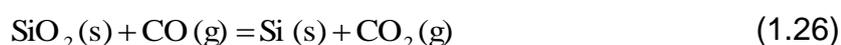
mecanismo de reducción es posible para cada uno de ellos hasta la temperatura de 1 373 K.

1.4.4 Reacciones de los óxidos presentes en el escombros durante el proceso de reducción con carbono

Los óxidos que componen los escombros lateríticos pueden reducirse en presencia de CO, por las ecuaciones 1.11; 1.12; 1.13 y 1.14. Otros óxidos que pueden ser reducidos por el CO en el escombros laterítico hasta 1 373 K son:



Los óxidos de cromo, manganeso y silicio se reducen a temperaturas superiores a 1 373 K por las ecuaciones:



En el anexo 4 (diagrama de Ellingham), se aprecian los valores de energía libre para la formación de distintos óxidos. Se puede determinar la espontaneidad de las reacciones planteadas, así como los valores de temperaturas en que se logra el equilibrio con el empleo de CO como agente reductor.

Como puede apreciarse las líneas de formación de los óxidos que se cruzan con la línea de formación del CO a temperaturas inferiores a 1 273 K, corresponden al estado de equilibrio de las reacciones 1.23, 1.24, 1.25, 1.26 y 1.27, lo que fundamenta el cumplimiento de la cuarta hipótesis científica experimental sobre la ocurrencia de las reacciones de reducción de los óxidos de hierro y níquel hasta la obtención de un producto prerreducido a estas temperaturas.

La variación de la energía libre (ΔG^0) de los óxidos de hierro, níquel y cobalto por las reacciones 1.11; 1.12; 1.13; 1.14; 1.22 y 1.23 se puede representar (Bo

Li, 2011; Baozhohg, 2013; Zhucheng, y otros 2012) como se muestra en la figura 1.1.

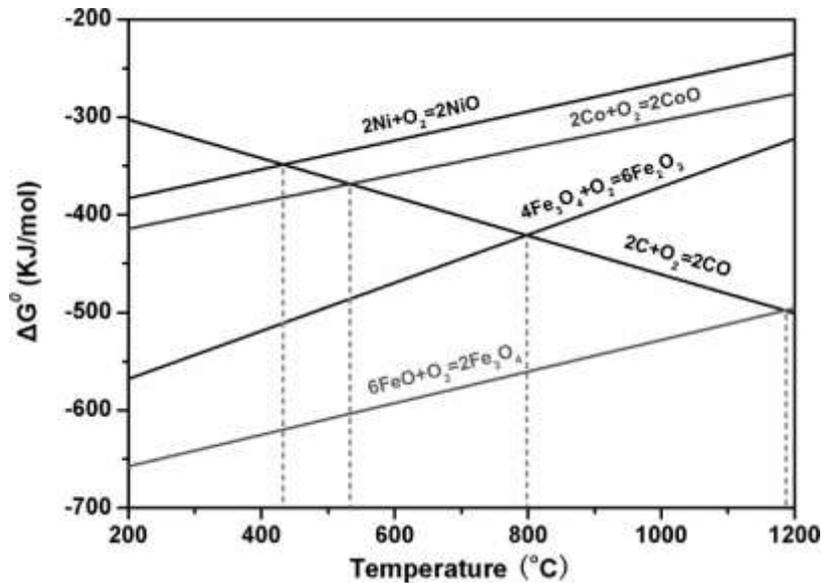
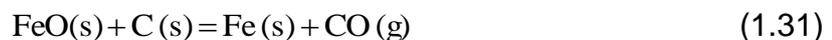
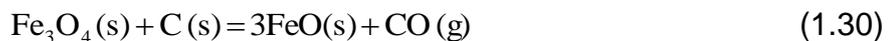


Figura 1.1 Variación de la energía libre (ΔG^0) para los óxidos de hierro, níquel y cobalto. Fuente: Baozhohg (2013).

Como se aprecia en la figura 1.1 los óxidos de hierro, níquel y cobalto con el aumento de la temperatura a presión normal y en presencia del carbón pueden ocurrir las ecuaciones siguientes:



De estas reacciones se obtienen el níquel y el cobalto metálicos y se reducen los óxidos de hierro hasta Fe_3O_4 y FeO a las temperaturas de 435°C (708 K), 533°C (806 K), 798°C (1 071 K) y 1187°C (1 460 K), respectivamente, como lo indica la figura 1.1. Esto muestra la selectividad de la reducción de estos óxidos y la posibilidad de formar y controlar la formación de los metales Fe, Ni y Co.

La reacción de gasificación del carbono (ecuación 1.9) es termodinámicamente factible a partir de 973 K, temperatura en la cual $\Delta G^0 < 0$, en condiciones normales del carbón sólido se forma el CO por la reacción de Boudouard y como consecuencia se producen las reacciones 1.11; 1.12; 1.13; 1.22 y 1.23.

La energía libre (ΔG^0) para cada una de estas reacciones se representa en la tabla 1.3. Ocurre la secuencia de la reducción de los óxidos de hierro (reacción 1.11) y al mismo tiempo en presencia del níquel metálico ocurre la reacción siguiente, lo que fue reportado por Baozhong (2013).



El análisis de la termodinámica del proceso permite determinar la formación de una aleación de hierro níquel representado en la ecuación 1.32. Paralelamente a la reducción de los óxidos de hierro, se ha determinado que el CaO actúa como catalizador en la reacción de reducción de los minerales de hierro (Srb, 1988; Ferreira, 1994, Man, 2014).

Tabla 1.3 Expresiones de la energía libre (ΔG^0) para las reacciones de los óxidos de hierro, níquel y cobalto.

Transformaciones físico químicas	Expresiones determinadas
$\text{NiO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Ni(s)} + \text{CO(g)}$	$\Delta G^0 = -37,600 + 11,8 \cdot T \text{ (J/mol)}$
$\text{CoO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Co(s)} + \text{CO(g)}$	$\Delta G^0 = -35,350 + 6,57 \cdot T \text{ (J/mol)}$
$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO(g)} = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta G^0 = -52,130 + 41,0 \cdot T \text{ (J/mol)}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO(g)} = 3\text{FeO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta G^0 = -35,380 - 40,2 \cdot T \text{ (J/mol)}$
$\text{FeO(s)} + \text{CO} = \text{Fe(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta G^0 = -44,67 - 22,38 \cdot T \text{ (J/mol)}$

Para el empleo de minerales de origen laterítico con fines siderúrgicos Suwarjo (1983) y Ferreiro (a) (2012), consideran la utilización de cal en el proceso de reducción con un efecto positivo en el grado de reducción, sin embargo sus

trabajos se han realizado en condiciones isotérmicas. Por su parte Ortiz y Llópiz (2014) verificaron la influencia de este aditivo en la aceleración del proceso en condiciones no isotérmicas. La cal, además, puede reaccionar con el azufre que aporta el carbón antracita y asimila el azufre durante el proceso de calcinación (Srb, 1988). Por tanto es necesario profundizar en el conocimiento de la influencia de la basicidad en la reductibilidad de este mineral.

1.5 Determinación de la cantidad de carbono necesaria para el proceso de reducción de los escombros lateríticos de Mina Martí

Para el análisis teórico de la determinación de la cantidad de carbón necesaria para el proceso de reducción de los escombros lateríticos, se toma en consideración la reacción de gasificación del carbón 1.9 y la de reducción directa de los óxidos de hierro hasta 1 373 K, por las ecuaciones 1.30; 1.31 y 1.32 (Yusfin, y otros; 1982).

Por tanto la masa de carbón a añadir a 1 Kg de mineral (X) se obtendrá por el cálculo estequiométrico del carbón teórico.

La reducción de los óxidos de níquel y cobalto hasta metal se realiza sobre la base también del cálculo estequiométrico de la reacción 1.27 y 1.28.

Del análisis termodinámico y del cálculo estequiométrico del carbón necesario para la reducción de los óxidos de hierro, níquel y cobalto se deriva la formulación de la quinta hipótesis científica experimental: si se obtiene un producto prerreducido con 0,9 %, de níquel a partir de los escombros lateríticos, entonces se puede obtener como resultado de la fusión de los prerreducidos un arrabio con 1,27 % de níquel (NPI).

Conclusiones del capítulo 1

1. Los minerales de origen laterítico con fines siderúrgicos solamente se han utilizado de forma comercial para la producción de hierro y aceros por la tecnología de los altos hornos.
2. La tecnología de mini altos hornos es aplicable para minerales complejos de hierro y níquel, como los escombros lateríticos de Mina Martí de Nicaro, para producir arrabio con níquel (NPI).
3. La tecnología de producción de arrabio con níquel en hornos de arco eléctrico, es la más difundida actualmente para el procesamiento de minerales de hierro y níquel.
4. Termodinámicamente es posible la reducción con carbón de los óxidos de hierro y níquel de los escombros lateríticos hasta la temperatura de 1 373 K.
5. La adición de CaO a los minerales de hierro produce un efecto catalizador en el proceso de reducción con carbón.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2 MATERIALES Y MÉTODOS

En el capítulo se plantea como objetivo establecer la metodología para la caracterización fisicoquímica y mineralógica de los escombros lateríticos de Mina Martí. Se propone el diseño de experimentos y los métodos para el estudio de la reducción carbotérmica de este mineral, la determinación del mecanismo y los parámetros cinéticos de dicho proceso para la obtención de un prerreducido utilizable en la producción de arrabio con níquel.

2.1 Selección y preparación de las muestras

El programa de desarrollo de tecnologías siderúrgicas, perteneciente a la industria sideromecánica, establece como objetivo fomentar el desarrollo de las investigaciones y las reservas de minerales de hierro con fines siderúrgicos (Ortiz, 2015). Cumpliendo esta indicación, se solicitó a la dirección de la empresa René Ramos Latour de Nicaro, una muestra compósito de 10 000 Kg, representativa de los escombros lateríticos del Yacimiento Mina Martí de Nicaro según el Proyecto de Explotación Geológica del Yacimiento (Rodríguez y otros 1987). La muestra fue trasladada al laboratorio tecnológico del Centro de Investigaciones Siderúrgicas de Nicaro y verificada por Reyes (1987). En este laboratorio fue homogenizada y cuarteada a través del método del cono y del anillo. El esquema de preparación empleado se muestra en el anexo 5.

2.1.1 Procedimientos y métodos a emplear

Entre los métodos de la investigación a emplear se cuenta con el método empírico – experimental (métodos de observación, interrogación y medición), el cual permite controlar el comportamiento de las variables y los parámetros de la caracterización y del proceso de reducción con carbón, lo que garantiza esclarecer las propiedades y relaciones del proceso de reducción bajo estas condiciones.

Con respecto a los métodos teóricos se emplea el análisis – síntesis el que permite la descomposición y la composición del proceso de reducción atendiendo a su comportamiento con diferentes reductores. El proceso de análisis facilita el estudio multifacético y el conocimiento multilateral del mismo. La síntesis permite revelar en un todo armónico las partes previamente analizadas, las relaciones esenciales y características más generales del proceso de reducción, bajo las condiciones del experimento, y de aquí la sistematización del conocimiento científico.

A través del método de deducción – inducción, a partir de las generalidades del proceso de reducción se realizan demostraciones o inferencias del comportamiento en los casos particulares de diferentes reductores. La inducción permite pasar de lo conocido a lo desconocido (de la teoría a la práctica y viceversa, en estrecha relación con lo deductivo); de lo general a lo particular; es decir, permite, a través del comportamiento del mineral con diferentes reductores, encontrar tendencias generalizadoras del proceso.

Con respecto a los métodos teóricos estructurados se emplea el método histórico (tendencial) – lógico, en el análisis de la bibliografía disponible relacionada con el problema de la investigación, se estudian en su sucesión

cronológica las diferentes etapas por las que atraviesa el proceso de reducción para la obtención de un metalizado, en dependencia de las condiciones establecidas, para conocer su evolución y desarrollo, con el propósito de descubrir tendencias. El método lógico permite transitar hacia nuevos conocimientos del proceso y extraer las conclusiones.

El método sistémico permite modelar el proceso de reducción mediante el estudio de sus partes componentes, así como las relaciones entre ellos. Por un lado su estructura y por otro su desarrollo. Mediante su estructura se determina la conexión y relación recíproca entre sus partes y componentes, que permanecen invariables hasta que ocurre un salto cualitativo que lo convierte en otro distinto. Mediante su desarrollo se pueden definir los cambios de estructuras y de fases que se producen en el proceso de reducción, así como definir el mecanismo y el modelo cinético, mediante la utilización de un programa informático adecuado.

El método de modelación facilita de forma sistémica modelar el proceso de reducción, lo cual permite reproducir condiciones similares con relación a diferentes tipos de reductores (carbón puro, coque y antracita), así como la determinación del modelo cinético. Además, permite modelar el proceso en el equipo DIREVATOGRAF Q-1500, seguido de un horno rotatorio de laboratorio y un horno para la fusión de los prerreducidos. La termogravimetría permite la determinación del mecanismo y regularidades del proceso de reducción carbotérmica de los escombros lateríticos. Este método permite la definición del modelo cinético que describe el proceso en condiciones no isotérmicas hasta

1 473 K. Se simula la realidad industrial para lograr un producto metalizado naturalmente aleado en caliente, que se define como un arrabio con níquel (Nickel Pig Iron - NPI).

2.2 Equipos y técnicas de análisis utilizadas en la investigación

Para la determinación de la composición granulométrica, química, mineralógica y los ensayos de reducción, se tomaron las muestras, resultado de la selección y preparación descrita en el anexo 5. Las muestras se procesaron en los laboratorios del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid (CENIM), como parte del convenio Hispano Cubano de Colaboración para la preparación pre metalúrgica de los escombros lateríticos para su fusión con fines siderúrgicos. Los ensayos de reducción carbotérmica por el método termogravimétrico, se realizaron en el Laboratorio de Reducción de Minerales de la Cátedra de Teoría de los Procesos Metalúrgicos del Instituto de Acero y Aleaciones de Moscú. Ambos laboratorios están certificados por la norma AENOR UNE- EN ISO 9001, 2012. El estudio de reducción carbotérmica en horno rotatorio de laboratorio Salvis y el ensayo de fusión en horno mufla para la obtención de arrabio con níquel (Nickel Pig Iron - NPI) se realizaron en el CENIM. A continuación se detallan las características de los equipos empleados, las técnicas utilizadas y las condiciones de trabajo.

2.2.1 Análisis químico

La composición química se determinó con el uso de un equipo de absorción atómica de llama, Spectr AA-220FS. Además se determinó el contenido de los elementos en forma de óxidos, en un espectrómetro de emisión de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX-dλ),

PHILIPS modelo PW 1 404 con ánodo de Rh, tensión y corriente del generador de 100 kv y 80 mA, respectivamente, utilizándose para la determinación espectrofotométrica el método de las cápsulas compactadas.

2.2.2 Análisis por difracción de rayos X

Esta técnica se emplea para la identificación de forma cualitativa de las distintas fases que componen las muestras objeto de estudio. La esencia del análisis es que a partir de la radiación emitida por un tubo de rayos X, la misma se difracta en la muestra, a partir de la cual se emiten haces con diferentes longitudes de onda, según la ley $n \lambda = 2 d \cdot \sin \alpha$.

Los análisis fueron realizados en un difractómetro PHILLIPS con microprocesador PW 1 710, mostrado en la figura 2.1.



Figura 2.1 Equipo de difracción de rayos X utilizado en el análisis.

Se tomaron porciones adecuadas de las muestras pulverizadas y se realizaron los análisis con monocromador para haz difractado de LiF (100), equipado con ánodo de cobre. Se utilizó este tipo de monocromador para mejorar la resolución y la relación pico/fondo. Los difractogramas se registraron con una constante de tiempo de 5 segundos y a una velocidad de exploración del papel de 0,030 °/s. Para la identificación de las fases se utilizaron los ficheros Powder Diffraction File, Hana walt Search Manual for Experimental Patterns Inorganic Phases. ISO 9000.

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Las muestras del mineral inicial fueron analizadas en un equipo JOEL modelo YSM-840, con Difractómetro de rayos X, LINKAN – 100000 acoplado, en el cual se detectaron los elementos fundamentales que componen el mineral y los productos intermedios y finales del proceso de reducción de forma cualitativa. Esta técnica se basa en hacer desplazar un haz de electrones sobre las muestras cuya interacción con cada elemento se registra de forma independiente lo cual permite su observación y registro de forma cuantitativa y cualitativa.

Se utilizaron papeles abrasivos y pasta de diamante para el pulido de las probetas, con lo cual se obtiene una superficie plana y libre de relieves. Antes de ser examinadas, las probetas fueron recubiertas con una película fina de grafito para lograr la conductividad de las mismas. Este es un requisito indispensable para evitar que se acumule carga negativa en su superficie, como consecuencia del barrido electrónico, y se desvíe el haz electrónico, lo que hace imposible la observación.

2.2.4 Análisis termogravimétrico para la caracterización de las muestras

Los ensayos de análisis termogravimétricos se realizaron en un termoanalizador Setaram (Set sys Evolution Model 1 500). En este equipo se pueden realizar investigaciones en el intervalo de temperaturas desde 298 K hasta 1 773 K con una precisión de ± 12 K. El calentamiento de las muestras se realiza de forma lineal. El equipo determina el peso de las muestras con una precisión de 10^{-5} g. La velocidad de calentamiento para los ensayos fue de 10,0 K/min linealmente hasta 1 773 K en atmósfera de argón y las cantidades de

muestras están comprendidas desde 20 hasta 80 mg, las cuales se depositan en crisoles de alúmina.

El análisis termogravimétrico permitió determinar los intervalos de temperaturas en que ocurren las variaciones de masa producidas por el calentamiento de las muestras, así como valorar las especies que participan en la disminución de la masa del mineral durante su descomposición térmica.

2.3 Metodología para el estudio del proceso de reducción carbotérmico

Los estudios de reducción se realizan en un equipo de análisis termogravimétrico. Dichos resultados representan la escala de laboratorio de este trabajo (hasta 100 mg). El diagrama de esta investigación se representa en el anexo 7. Los resultados que se obtienen en esta etapa, constituyen la referencia para los posteriores ensayos de reducción carbotérmica en un horno rotatorio de laboratorio del tipo Salvis, que representan la escala de banco (2 Kg de muestra). El flujograma de esta investigación se representa en el anexo 8. Los pellets prerreducidos que se obtienen en el horno Salvis se funden en un horno mufla de laboratorio como ensayo ilustrativo para obtener el arrabio con níquel.

2.3.1 Análisis termogravimétrico utilizado en el estudio del proceso de reducción carbotérmico

Los ensayos de reducción carbotérmica se realizaron en un termoanalizador DERIVATOGRAPH Q 1 500D de fabricación húngara. En este equipo se pueden realizar investigaciones en el intervalo de temperaturas hasta 1 773 K, con una precisión de ± 12 K. El equipo tiene una precisión en la determinación del peso de las muestras de 10^{-5} g. La velocidad de calentamiento para los

ensayos de reducción fue de 10,0 K/min linealmente en el intervalo desde 298 K hasta 1 473 K en atmósfera de argón. Las cantidades de muestras han estado comprendidas desde 20 mg hasta 80 mg y se depositan en un crisol de alta alúmina de 100 mg de capacidad.

La metodología utilizada en este trabajo está reportada en la literatura por varios autores entre los que se destacan Serov, 1978; Sánchez, 2008, Prakash, 1994; Bedolla, 1997, Romero y Llópiz, 2004. Con la información obtenida de los termogramas se calcula la variación (disminución) de la masa de la muestra con respecto a la temperatura y el tiempo. Se considera esta variación como el grado de reducción por la expresión 1.2. La velocidad de este proceso es la variación del peso por unidad de tiempo (Kg/s). Con estos datos se elaboró la información necesaria para representar cada uno de los ensayos planificados.

El grado de reducción (α) se calcula como la relación de oxígeno en cada momento y la temperatura del ensayo, con relación a la cantidad de oxígeno inicial de la muestra. Los parámetros cinéticos y el modelo cinético del proceso de reducción carbotérmica se determinaron por el método de Achar y Jerez de acuerdo a las expresiones 1.5 y 1.7 de las metodologías descritas anteriormente.

Como agente reductor se utilizó carbón puro (con las impurezas siguientes, Si = 0,01 %; Mg = 0,01 % y Fe = 0,001 %), con el objetivo de determinar en el orden científico los parámetros y el modelo cinético del proceso de reducción. Además se utilizaron otros reductores de aplicación industrial como, el carbón antracita y los finos de carbón coque para tener una referencia con relación a la práctica industrial. Las composiciones químicas de ambos se representan en la tabla 2.1. La cantidad de carbón necesaria para la reducción del mineral fue

calculada estequiométricamente y se consideró un exceso del 10 % sobre el este en cada ensayo, con el fin de garantizar la completa reducción del mineral (Serov, 1978).

Tabla 2.1. Composición química (%) del carbón antracita y los finos de carbón coque empleados en los experimentos.

Tipo de carbón	Carbono fijo	Volátiles	Cenizas	Azufre
Antracita	80,60	8,57	10,25	0,58
Finos de coque	83,10	2,20	13,80	0,90

El carbón puro se utiliza a nivel de laboratorio debido a que por su alta pureza permite tener los resultados de las transformaciones lo más exacto posible. A partir de los resultados que se obtienen con este reductor se selecciona el reductor que a nivel industrial más se utiliza en hornos rotatorios, en este caso el carbón antracita (Jiang 2013; Wang 2013, Pons, 2013), con el cual se realizaran las investigaciones a escala de banco.

Para el estudio de la reducción de los escombros lateríticos con variación de su basicidad en los valores de $B= 0,5$; $B= 0,7$; $B= 1,0$ y $B= 1,2$ se utilizó cal como aditivo, cuya composición química se encuentra en la tabla 2.2 y se toma como referencia la práctica industrial para proponer estas relaciones (Nacer, 1976; Moldenke, 1923; Srb, 1988). En estos ensayos el reductor seleccionado es el carbón antracita, debido a que es el reductor que comúnmente se emplea en los procesos de reducción en hornos rotatorios de reducción reportado por Warren, 1960; Carman, 2012 y Wang, 2013, previo a los procesos de fusión. Los finos de coque en la referida tecnología, se utilizan solo en aisladas

ocasiones. En este trabajo solo se experimentan como interés científico y de referencia.

Tabla 2.2 Composición química de la cal empleada en los experimentos, (%).

Fe _t	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ca	CaO
0,127	0,7578	0,58	0,4384	43,92	79,05

La cantidad de cal para variar su basicidad se añade por la relación:

$$B = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (2.1)$$

previo a su preparación metalúrgica. Las informaciones muestran que para las lateritas de Pinares de Mayarí se utilizó cal en la producción de nódulos destinados a obtener el acero Mayarí (Nacer, 1976). La basicidad se regula con cal, para la nodulización o peletización en estado natural (Moldenke, 1923). A propósito de esta experiencia industrial, en este trabajo se varía la basicidad en los términos descritos, con el objetivo de investigar su influencia en el proceso de reducción y determinar la basicidad más adecuada para el proceso industrial.

Previo a los ensayos, el mineral fue calentado linealmente hasta 1 473 K durante 60 min en atmósfera de argón, con el objetivo de liberar toda el agua de constitución, para no afectar el control del proceso de reducción, de manera que esto no influya en los resultados. Los materiales, antes de ser utilizados para el estudio, fueron molidos a una granulometría inferior a 0,074 mm y en las proporciones prefijadas con el reductor y la cal fueron homogenizados durante 30 min.

Los ensayos de reducción se realizaron en una atmósfera de argón con un caudal de 5,0 ml/min para cada muestra. Esto impide una posible reoxidación de las mismas. A continuación se muestra la relación de las mezclas utilizadas:

1. Escombros lateríticos + carbón puro.
2. Escombros lateríticos + carbón antracita.
3. Escombros lateríticos + finos de carbón coque.
4. Escombros lateríticos con distintas basicidades $B = 0,5$; $B = 0,7$; $B = 1,0$; $B = 1,2$ + carbón antracita.

2.3.2 Diseño experimental del proceso de reducción en los análisis termogravimétricos, en función de la variación de la basicidad en los escombros lateríticos de Mina Martí

Para producir el acero Mayarí, el mineral laterítico de Pinares de Mayarí era nodulizado (peletizado) en hornos rotatorios, en los cuales se le añadía cal y otros fundentes (Moldenke, 1923; Nacer, 1976), la cal contribuye favorablemente al proceso de nodulización. En sus trabajos de investigaciones Suwarjo, en 1982, demostró la posibilidad de obtener pellets autofundentes con la adición de cal, como resultado de la peletización de un concentrado de hierro resultante de las colas de la lixiviación ácida de un mineral de origen laterítico y Ferreiro en el 2012 y 2015, utilizó cal en la obtención de pellets a partir del concentrado de Colas de Nicaro para la obtención de lupias de arrabio, por otra parte Srb y Ruzickova (1988) plantean que una basicidad de 0,7 es adecuada para pellets destinados a la fundición en hornos altos, en este agregado se puede trabajar hasta con 1,2 de basicidad, en dependencia del mineral que se utiliza, a partir de estas experiencias se determinó la utilización de cal para el

proceso de preparación metalúrgica de los escombros lateríticos de Mina Martí y se procedió a estudiar la influencia de la basicidad en el grado de reducción en dependencia de la temperatura de reducción.

La participación del carbón antracita como agente externo se decidió no variar, debido a que en el proceso tecnológico que se recomienda solo se utiliza estrictamente el carbón estequiométrico más un determinado por ciento en exceso que se calcula en el orden práctico, en dependencia de la naturaleza del carbón antracita por razones puramente económicas, además el prerreducido se dosifica en caliente al horno y no es recomendable que se adicionen partículas pequeñas de carbón que puedan atascar el proceso (MINITEC, 2013).

Para la realización del diseño de la experimentación fue empleado el paquete estadístico Statgraphic, versión 5 y consultada la bibliografía especializada (Klaus, 2005), se tuvo en cuenta que el régimen de reducción a emplear es el no isotérmico, por lo que se hace necesario la evaluación de la marcha de la reducción a distintos valores de temperatura, de igual forma para el caso de la variable basicidad, se empleó el diseño experimental multinivel factorial por lo que se introdujeron los valores mínimos y máximos de las variables independientes al programa (1 173 y 1473 K) para la variable temperatura, así como 0,45 y 1,2 para la variable basicidad, obteniéndose de esta forma cinco intervalos de temperatura (1 173 K; 1 273 K; 1 373 K; 1 423 K y 1 473 K), y cuatro niveles de basicidad (0,45; 0,7; 1,0 y 1,2) de esta forma se hace necesario la realización de 20 ensayos diferentes como se muestra en la tabla 23 y 60 ensayos en total con las tres réplicas cada uno.

Tabla 2.3 Diseño experimental multinivel factorial empleado.

N ⁰	Temperatura, K	Basicidad	N ⁰	Temperatura, K	Basicidad
1	1 423	0,45	11	1 373	1,2
2	1 273	0,7	12	1 173	0,7
3	1 473	1,0	13	1 473	1,0
4	1 373	0,7	14	1 423	1,2
5	1 273	0,45	15	1 473	1,2
6	1 473	0,45	16	1 173	0,45
7	1 273	1,2	17	1 373	1,0
8	1 273	1,0	18	1 423	0,7
9	1 173	1,2	19	1 173	1,0
10	1 473	0,7	20	1 373	0,45

A partir de este diseño se obtiene el gráfico que indica la interacción de las variables basicidad del mineral y la temperatura con relación al grado de reducción del mineral lo que contribuye a confirmar los resultados experimentales que permiten desarrollar el próximo paso en el desarrollo de la investigación a escala de banco, en un horno rotatorio de laboratorio Salvis.

2.3.3 Ensayos de reducción en el horno rotatorio de laboratorio Salvis

El horno de laboratorio Salvis, está constituido por un cilindro de acero termoresistente con capacidad de 2 Kg de muestra y es destinado al estudio, a escala de banco, de la reductibilidad y la metalización de minerales de hierro con carbón. Este cilindro se introduce dentro de un horno a una temperatura de trabajo hasta los 1 473 K, como se muestra en la figura.2.3.

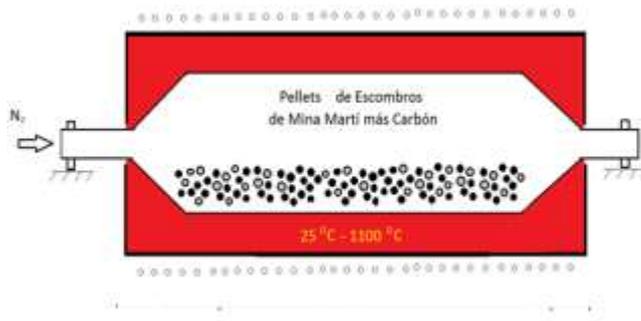


Figura 2.3 Horno rotatorio de laboratorio (Salvis).

Para estos ensayos se utilizaron pellets de escobros lateríticos de Mina Martí (con una basicidad de 0,7 y diámetro desde 4 mm hasta 12 mm). Los mismos se obtienen en un peletizador de laboratorio, a partir del mineral secado al sol. Para la conformación de los pellets durante el proceso de peletización se le añade la cal de acuerdo a la expresión 2.1, con una granulometría menor que 0,074 mm, cuya composición química se encuentra en la tabla 2.2. La cal actúa como aglutinante durante el proceso de peletización y como fundente en los procesos pirometalúrgicos además como catalizador de la reacción de Bouduard (Srb, 1988, Man, 2014). Los pellets antes del proceso de reducción en el horno Salvis se calentaron a 1 473 K, durante 60 min, en un horno mufla figura 2.4, de forma tal que se piroconsolidan previo a la reducción y se minimiza la formación de finos antes del proceso de prerreducción. De esta forma se simula un proceso industrial. Estos pellets que se obtienen tienen forma irregular, parecidos a los nódulos que se forman en el horno rotatorio (Nacer, 1966).

Se utilizó antracita en calidad de carbón reductor, con granulometría desde 2 mm hasta 4 mm la que garantiza la permanencia del reductor durante todo el proceso (Nacer, 1966). Su contenido en la carga es calculado por la relación estequiométrica para reducir los óxidos de hierro del mineral. La composición

química de la antracita se encuentra en la tabla 2.1. La antracita se mezcla con los pellets en el ensayo.

Los ensayos en el horno Salvis se realizan una vez culminado el estudio por el método termogravimétrico. Este método constituye de información básica para describir el proceso de reducción con un mínimo de muestras. Además de ayudar a minimizar los costos asociados a la investigación.

Los ensayos en horno Salvis constituyen una continuidad del estudio del proceso de reducción del mineral a escala de banco, con el objetivo de determinar el grado de reducción de los pellets obtenidos de los escombros de Mina Martí a distintas temperaturas de reducción similar a lo que ocurre industrialmente.

Se determina realizar los experimentos con 0.7 de basicidad, debido a que en los ensayos de reducción por el método termogravimétrico el escombro de Mina Martí se reduce con buenos resultados (72,00 % de grado de reducción a 1 373 K, (figura 3.14), similar al resultado con $B = 1,0$ significa que desde el punto de vista operativo, es la composición promedio más indicada según los resultados y la práctica industrial (Nacer, 1976; Srb, 1988).

2.3.4 Ensayo de fusión hasta 1 723 K en horno mufla

Para demostrar la quinta hipótesis científica experimental planteada en este trabajo se planifica la realización de esta prueba. El ensayo de fusión fue realizado en un horno mufla representado en la figura 2.4, con el objetivo de fundir los pellets prerreducidos resultado de los ensayos en el horno Salvis para obtener un arrabio con níquel, este ensayo constituye una demostración, donde se simula solamente un proceso de fusión y no permite el estudio del proceso de reducción. Para lograr este objetivo, se utilizaron los pellets

prerreducidos a 1 373 K, durante 60 minutos en el horno Salvis. Esta carga de prerreducidos más el carbón antracita, fueron depositados en un crisol de grafito con 60 g de capacidad y se sitúan en el interior del horno de la figura 2.4, parte II, en atmósfera de nitrógeno, con un caudal de 20 ml/min, para evitar la reoxidación.

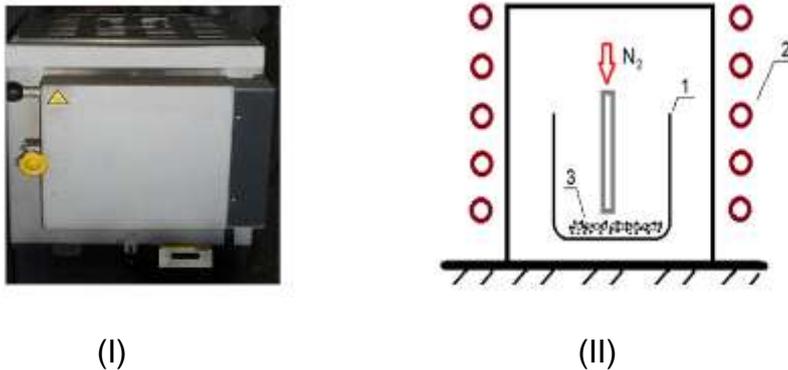


Figura 2.4 Horno mufla para la piroconsolidación y fusión de los prerreducidos temperatura máxima 1 873 K.

(I). Vista general del horno.

(II). Parte interior de la cámara del horno: 1. Crisol de grafito.

2. Resistencias del horno. 3. Muestra de prerreducidos a fundir.

La muestra se calienta hasta la temperatura de 1 723 K; donde se retiene el crisol cargado durante 60 min. Como resultado se obtiene un producto metalizado (arrabio) y la escoria correspondiente. Terminado el ensayo la muestra se enfría en nitrógeno y se procede a la determinación de la composición química del metal. Este ensayo ha sido diseñado con esta metodología especialmente para este trabajo (Ortiz y Matos, 1988), con el objetivo de demostrar la posibilidad de obtener arrabio con níquel (NPI).

2.4 Procedimientos utilizados en los ensayos de peletización y de reducción en el horno rotatorio de laboratorio Salvis

2.4.1 Ensayos de peletización

Para la peletización de los escombros lateríticos de Mina Martí se cumplimentó el siguiente procedimiento:

1. Una muestra de 10 Kg del mineral se expone al sol en una superficie de 1m^2 hasta lograr un mínimo de humedad.
2. El mineral se mezcla y homogeniza durante 30 min con una cantidad de cal determinada por la expresión 2.1, para lograr una basicidad de 0.7.
3. El mineral, se dosifica al peletizador hasta obtener los pellets, que se clasifican desde 4 mm hasta 12 mm de diámetro para realizar los ensayos de reducción en el horno rotatorio de laboratorio Salvis.

Las principales características técnicas del peletizador son: diámetro del disco 800 mm, velocidad de rotación desde 8 hasta 32 r.p.m., ángulo de inclinación desde 20 hasta 60 grados.

2.4.2 Procedimiento para los ensayos en el horno rotatorio de laboratorio

Para la realización de los ensayos de reducción se utilizó una muestra de pellets de los escombros lateríticos de Mina Martí y se cumplimentó el siguiente procedimiento:

1. Los pellets se secan en una estufa a 373,15 K.
2. Se piroconsolidan a 1 473 K durante 60 min en el horno representado en la figura 2.4.
3. Para la reducción del mineral, se prepara la carga, constituida por pellets piroconsolidados (desde 4 mm hasta 12 mm) y carbón antracita con un 10 % en exceso del estequiométrico, se introduce la carga mineral en un cilindro y

este, a su vez, al horno, se calienta el cilindro con la carga en una atmósfera con nitrógeno, hasta alcanzar la temperatura de trabajo de 1 373 K, con una rotación del cilindro cargado de 8,6 r.p.m.

4. Se toman las muestras del mineral prerreducido a los 30; 45 y 60 min, consecutivamente.

6. El por ciento de metalización del hierro se calcula mediante la siguiente

$$\text{expresión: } \% \text{ de Metalización} = \frac{\text{Fe}^0}{\text{Fe}_T} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Donde: Fe^0 y Fe_T : Contenidos de hierro metálico y el hierro total respectivamente.

7. Determinación de la composición química de los prerreducidos.

2.4.3 Estudios de las estructuras del prerreducido y el metal

Para los estudios metalográficos del producto prerreducido en el horno Salvis y en el horno de fusión, se utiliza un microscopio óptico marca NEOFOT – 103 M. Las muestras se prepararon en el laboratorio de metalografía del CENIM. El objetivo de estos ensayos es determinar la composición de las fases que componen los productos obtenidos.

Conclusiones del capítulo 2

1. Los métodos y procedimientos empleados para la preparación metalúrgica de los escombros lateríticos de Mina Martí lo identifican como un mineral complejo de hierro. Las técnicas analíticas y las tecnologías de avanzada garantizan la confiabilidad de los resultados de la caracterización física, química, mineralógica y térmica, además de facilitar la selección de una tecnología

adecuada para el procesamiento de este mineral y la obtención de un producto prerreducido para la fabricación de hierro y acero.

2. La metodología experimental utilizada durante el proceso de investigación asegura la confiabilidad en los resultados para ser utilizados como fuente de conocimiento básico, para la experimentación a niveles superiores.

CAPÍTULO III
ANÁLISIS Y DUSCUSIÓN
DE LOS RESULTADOS

3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1 Introducción

En este capítulo se discuten los resultados de la caracterización física, química y mineralógica de los escombros lateríticos de Mina Martí, así como la cinética del proceso de reducción carbotérmica. Se analiza la obtención de un producto prerreducido a partir de este mineral y se determinan los costos para la obtención de arrabio aleado con níquel para la producción de aceros de baja aleación o inoxidable.

3.2 Análisis de la caracterización de los escombros lateríticos del Yacimiento de Mina Martí

3.2.1 Caracterización granulométrica y química

Este mineral tiene tendencia a la degradación durante su manipulación, es de color marrón oscuro y posee en ocasiones perdigones (nódulos) y restos de materia orgánica en descomposición. Al tacto posee la capacidad de adherirse fácilmente. Su densidad específica es de $3,57 \text{ g/cm}^3$, la volumétrica de $1,12 \text{ g/cm}^3$ y la de reposo de $1,27 \text{ g/cm}^3$. En la tabla 3.1 se presenta la composición granulométrica de los escombros lateríticos de Mina Martí.

Se distinguen tres grupos de fracciones: 12,83 % de las partículas desde + 6,3 hasta + 3,3 mm, 61,00 %, desde - 3,3 mm hasta + 0,21 mm y 26 %, que son menores a 0,41 mm.

Tabla 3.1 Composición granulométrica de los escombros lateríticos de Mina Martí de Nicaro.

Clases de tamaño (mm)	%, en peso	%, en peso acumulativo
+ 6,3	4,30	4,30
- 6,3 + 3,3	8,53	12,83
- 3,3 + 1,4	23,63	36,46
- 1,4 + 0,83	22,60	59,06
- 0,83 + 0,41	14,90	73,96
- 0,41 + 0,21	13,33	87,29
- 0,21	12,72	100
Total	100	

Esta composición granulométrica puede ser utilizada para la formación de pellets de variada e irregular composición granulométrica (Moldenke, 1923). Para la nodulización y peletización de minerales de hierro se han desarrollado tecnologías propias en tambores rotatorios que permiten utilizar minerales de este tipo (Siemens-vai.com/CPT, 2013). La bibliografía consultada solo muestra la experiencia de peletización de minerales de hierro con granulometría inferior a 0,074 mm (Yusfin, y otros, 1982; Ortiz, 2014).

La composición química de los escombros lateríticos de Mina Martí, expresado como óxidos, se representa en la tabla 3.2. Su composición por elementos es uniforme. Posee un valor promedio de níquel de 0,80 %, que lo identifica como un mineral atractivo para su procesamiento como materia prima para la

producción de arrabio con níquel, el cual se produce a partir de minerales de baja ley en níquel (Shanghái Metals Market, 2013; Carman, 2012; Wang, 2013). El contenido de hierro se incrementa a partir de las fracciones desde + 0,83 mm hasta + 6,30 mm. Esta característica es positiva para su posterior utilización en el proceso de aglomeración debido a que contribuye a la formación de granos primarios que disminuyen la formación de polvos (Ortiz, 2010).

Tabla 3.2 Composición química de los elementos mayoritarios en las fracciones granulométricas de los escombros lateríticos de Mina Martí en Nicaro.

Clases de tamaño (mm)	Contenido expresado como óxido,(%)							
	Fe ₂ O ₃	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	MgO
+ 6,30	69,05	0,80	0,05	2,55	6,63	8,06	0,35	6,00
- 6,30 +3,30	69,02	0,85	0,05	2,50	6,43	8,77	0,34	6,25
- 3,30 +1,40	69,08	0,75	0,05	2,00	6,00	8,00	0,34	6,00
-1,40 + 0,83	68,85	0,85	0,45	2,00	6,00	8,00	0,35	6,17
-0,83 + 0,41	67,18	0,85	0,45	2,00	6,75	8,20	0,35	5,88
-0,41 + 0,21	67,60	0,75	0,05	2,00	6,55	8,80	0,34	5,83
- 0,21	66,57	0,75	0,45	2,00	5,54	8,00	0,35	5,90

Los contenidos de los óxidos de aluminio y silicio son de 14,0 %, por tanto se trata de una ganga ácida, lo que indica que para su posterior tratamiento metalúrgico es necesaria la adición de fundente (cal) para su aglomeración y posterior fusión (Srb, y otros 1988).

El contenido de cromo es uniforme en todas las fracciones, esto es favorable

debido a que se puede recuperar en el proceso de fusión (Ferreiro, 2015) para la obtención de hierro fundido y aceros aleados. Se ha demostrado la caracterización físico y química de este mineral para usos siderúrgicos, su composición química es compleja (World Direct Reduction Statistics, 2013), posee apreciables contenidos de níquel para la obtención de productos siderúrgicos. Por su composición granulométrica y química es una materia prima, que necesita de un análisis particular y pormenorizado con respecto a otros minerales de hierro para usos siderúrgicos.

3.2.2 Caracterización mineralógica

El resultado del análisis por difracción de rayos X a una muestra completa del mineral, confirmó como fases fundamentales la hematita, la maghemita y la goethita, representadas en la figura 3.1.

La hematita constituye la fase principal con contenidos entre 10,00 % y 70,20 % y la goethita desde 11,55 % hasta 30,00 %.

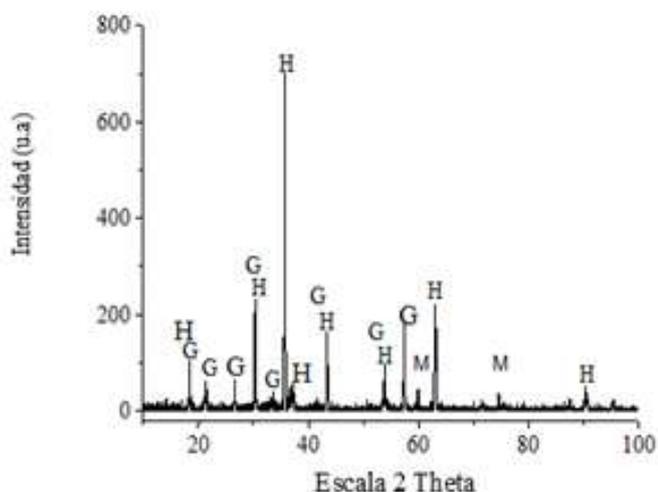


Figura 3.1 Difractograma de rayos X, de los escombros lateríticos de Mina Martí. Leyenda: G: goethita; H: hematita; M: maghemita.

La presencia de hematita confirma la existencia mayoritaria del contenido de

hierro en el mineral objeto de estudio.

Los resultados del estudio por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) confirman que los componentes fundamentales que constituyen los escombros lateríticos de Mina Martí son: aglomerados hematíticos, goethitas, serpentinas y espinelas cromíferas. Esto coincide con los resultados del Informe Geológico, GEO-0-105,1962. Los aglomerados hematíticos están compuestos fundamentalmente por goethitas y serpentinas englobadas por una matriz hematítica. Las espinelas cromíferas se presentan incluidas tanto en las serpentinas como en las masas hematíticas. Acorde a estos resultados, se estudia cada uno de los componentes de forma individual.

En los aglomerados hematíticos el elemento fundamental es el hierro como se aprecia en la figura 3.2, aunque también es importante el contenido de aluminio. El silicio y el aluminio corresponden a las impurezas englobadas en la matriz hematítica, la cual está constituida prácticamente por hierro aunque presenta pequeñas cantidades de titanio y cromo.

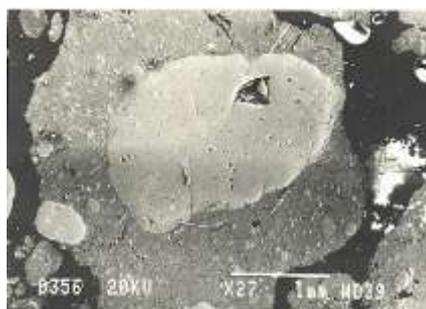


Figura 3.2 Aglomerado hematítico.

Estos aglomerados corresponden a las tonalidades más oscuras que se aprecian en la figura 3.2 que se verifican con el espectro constitucional representado en la figura 3.3.

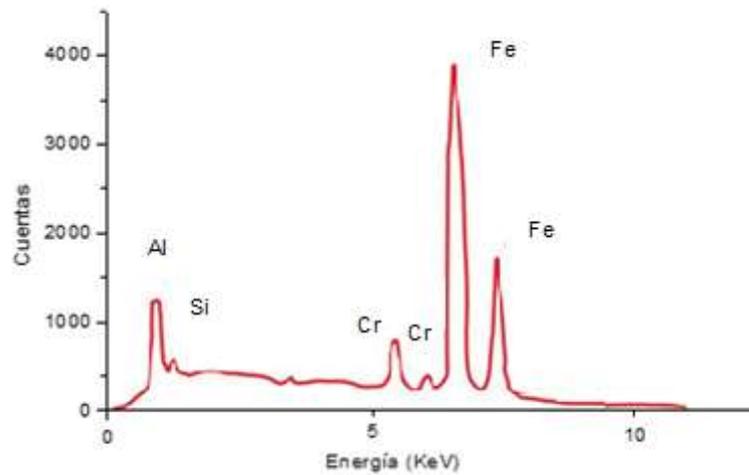


Figura 3.3 Espectro composicional del aglomerado hematítico.

La goethita aparece englobada en el aglomerado hematítico, lo que se verifica en el espectro de constitución que se aprecia en la figura 3.4. Suelen presentarse pequeñas impurezas que provocan la presencia de picos de aluminio y silicio.

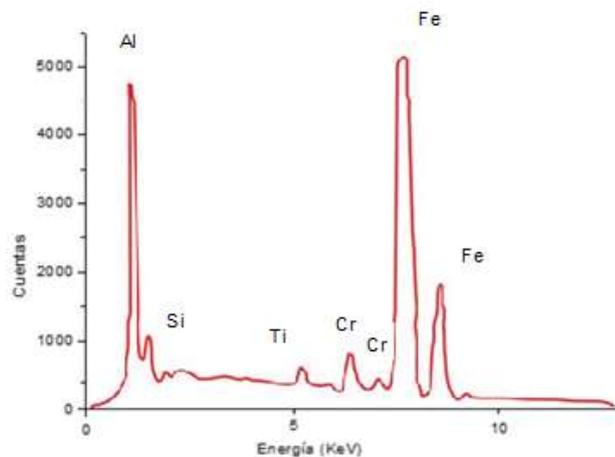


Figura 3.4 Espectro composicional de la goethita.

La serpentina es la ganga más abundante en el escombro laterítico desde el punto de vista de su utilización en la siderurgia y se representan en la figura 3.5. Sus granos se encuentran aislados en algunas ocasiones, pero muy frecuentemente se localizan en los aglomerados hematíticos.

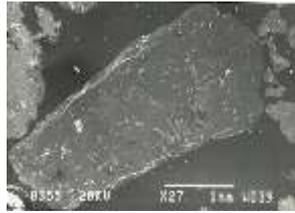


Figura 3.5 Grano aislado de serpentina.

Sus componentes fundamentales son el silicio y el magnesio, aunque presentan también pequeñas cantidades de aluminio, hierro y níquel.

En la figura 3.5 se observa un grano de serpentina aislado que se verifica con el espectro composicional representado en la figura 3.6. Al microscopio las serpentinias aisladas presentan una textura rugosa con poco brillo. En ocasiones presentan inclusiones de cromitas que aparecen de forma aislada lo cual se identifica por que poseen una tonalidad con más brillo.

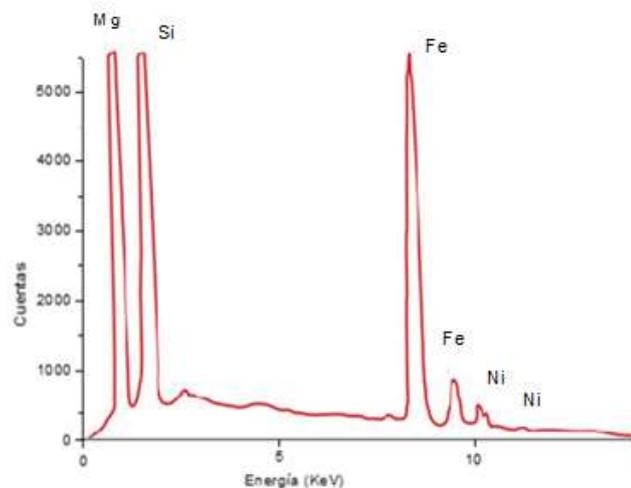


Figura 3.6 Espectro composicional de un grano aislado de serpentina.

Las espinelas cromíferas presentes en el escombro, muestran una superficie limpia y pulida, generalmente agrietada, que le da aspecto de fragilidad como se precia en la figura 3.7.

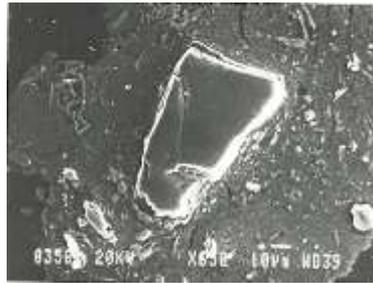


Figura 3.7 Espinela cromífera

Están constituidas fundamentalmente por aluminio y cromo, aunque no son despreciables los contenidos de hierro y magnesio, escasamente se encuentran liberadas por completo, con mayor frecuencia incluidas en las serpentinas, y ocasionalmente en los aglomerados hematíticos lo que se puede verificar con el espectro constitucional de la figura 3.8.

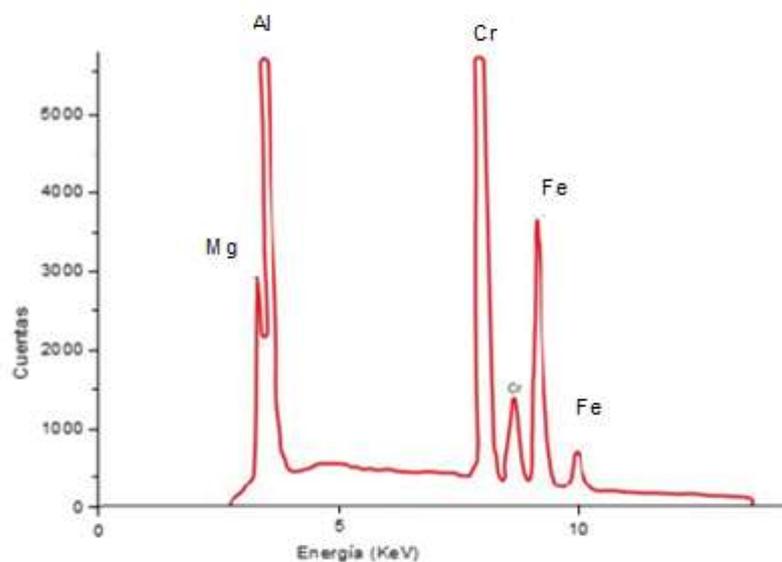


Figura 3.8 Espectro composicional de la espinela cromífera.

Estas espinelas cromíferas se han verificado por Carthy y Ortiz (2008), para la concentración de la cromita a partir de las colas de Nicaro y resultan similares a las cromitas de los escombros lateríticos de Mina Martí.

En los resultados de las técnicas de análisis empleadas (termogravimetría,

difracción de rayos X y MEB), se demuestra que en la composición fundamental del escombros laterítico existen los componentes siguientes: aglomerados hematíticos, goethitas, serpentinas y espinelas cromíferas, los que ubican a este mineral de hierro como muy complejo para su elaboración siderúrgica, por la diversidad de elementos que posee.

De acuerdo al estudio bibliográfico realizado se ha podido constatar que Ortiz (1988) definió la complejidad de este mineral, por su composición mineralógica; otros trabajos posteriores (García, 1989; Días, 1989) aportaron al estudio de este mineral una caracterización físicoquímica y corroboraron algunos resultados obtenidos por Ortiz, en 1988.

Por lo antes expuesto se demuestra la primera hipótesis científica experimental enunciada, y se logra la caracterización mineralógica de los escombros lateríticos de Mina Martí, al mismo tiempo, por primera vez, se expone una rigurosa caracterización de este residuo minero, lo que constituye una novedad científica.

3.3 Estudio de la descomposición térmica

Las curvas del análisis térmico gravimétrico (A.T.G.), del análisis termogravimétrico diferencial (D.T.G) y del análisis térmico diferencial (A.T.D) se aprecian en la figura 3.9.

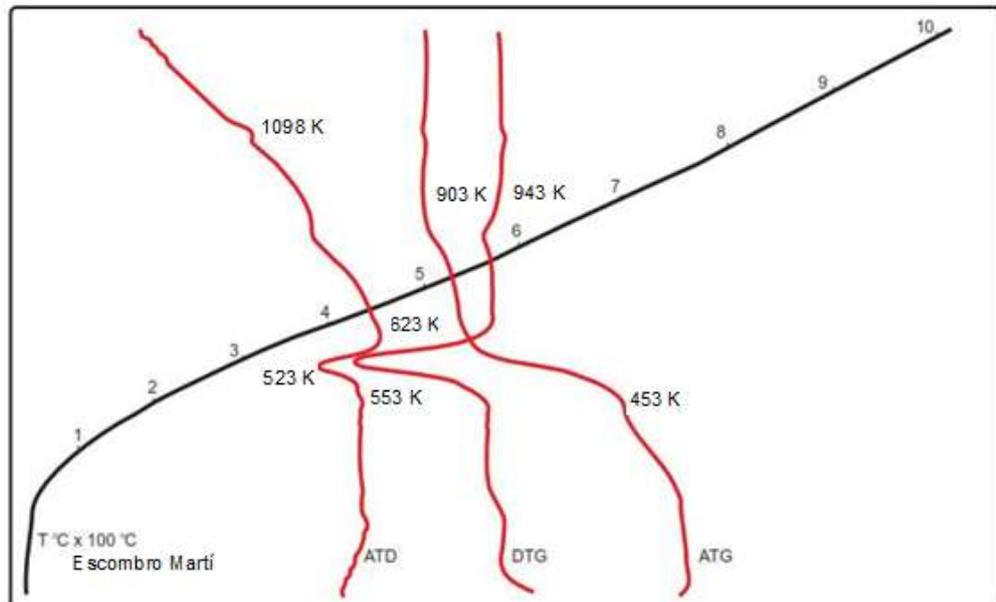


Figura 3.9 Registro del termograma de los escombros lateríticos de Mina Martí calentados linealmente hasta 1 473 K.

En las curvas ATD y DTG se observa desde 453 hasta 673 K un efecto endotérmico con picos característicos a 563 K, producidos por la pérdida de agua de constitución de la Goethita ($2 \alpha\text{-FeOOH}$), que por su deshidratación se transforma en hematina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)



De acuerdo a la curva A.T.G resulta una pérdida de peso hasta los 726 K, de manera continua y lenta, la cual está relacionada con el agua débilmente enlazada. Después, muy rápidamente desde 453 K hasta 673 K, por efecto del desprendimiento del agua fuertemente ligada de la goethita, se produce una pérdida de peso igual a 10,00 %. Desde 823 K hasta 943 K se observa un efecto endotérmico con pico aproximadamente a 903 K, que va acompañado de una pérdida de peso del 1,84 %, debido al desprendimiento del agua de constitución de la antigorita. La pérdida de peso total hasta 1 473 K es de

11,84 %.

Se confirma la presencia de antigorita por el pequeño efecto exotérmico que aparece en el A.T.D. a 1 098 K y que es característico de la antigorita, una variedad de la serpentina y se verifica el comienzo de la cristalización de los silicatos presentes en la serpentina.

Debido a que el estudio de reducción de los escombros lateríticos se realiza hasta 1 473 K, se verifica mediante un análisis por rayos X las fases fundamentales que componen este mineral luego de su calentamiento lineal hasta 1 473 K. Se demuestra que la fase fundamental que se forma es la hematita, lo cual se aprecia en la figura 3.10.

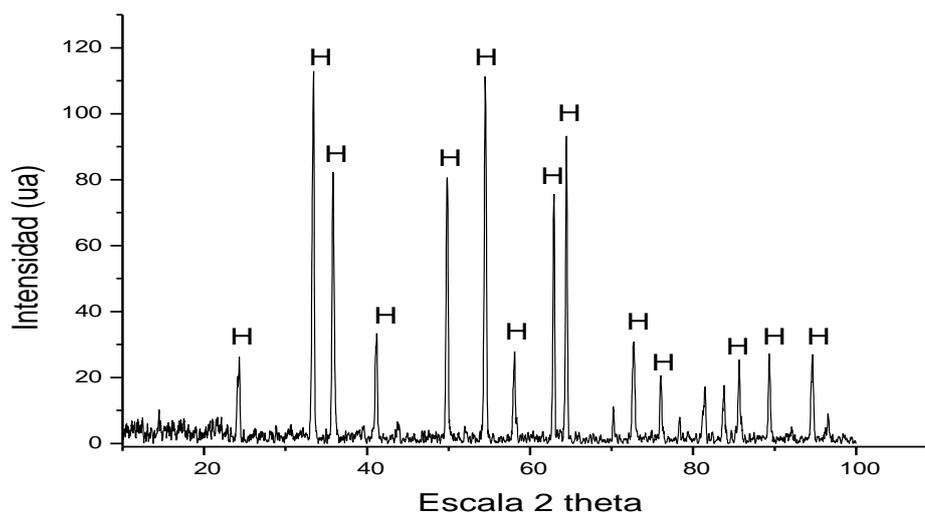


Figura 3.10 Diffractograma de rayos X de una muestra de escombros calentada linealmente hasta 1 473 K (H: Hematita).

La descomposición térmica del escombros de Mina Martí, en las condiciones que se simula un proceso de preparación metalúrgica, previo a la obtención de un producto prerreducido, se resume en las siguientes etapas:

1. Deshidroxilación de la goethita y su transformación en hematita, desde

453 K hasta 673 K.

2. Aglomeración de las partículas e inicio de la cristalización de los óxidos presentes comenzando por la serpentina niquelífera a los 1 098 K.

En la bibliografía consultada no aparece un análisis detallado sobre la descomposición térmica de los escombros lateríticos, solo Ortiz y Matos, en 1988 y Ortiz y Llópiz en 2014 se han referido a las propiedades metalúrgicas de este mineral, de esta forma se corrobora la segunda hipótesis científica experimental formulada sobre el estudio del proceso de descomposición térmica de los escombros lateríticos mediante el análisis termogravimétrico y se verifica por primera vez con el análisis de rayos X, la composición del mineral calcinado. Ambos resultados constituyen la referencia para seleccionar el régimen térmico que se debe utilizar en el proceso de piroconsolidación, previo al proceso de reducción con carbón; se cumple el objetivo sobre la caracterización térmica para el procesamiento de los escombros lateríticos de Mina Martí, se demuestra que los mismos cumplen con los requisitos para ser estudiados en la obtención de un producto prerreducido con hierro y níquel, que constituye una novedad de la presente investigación.

3.4 Resultados del estudio de reducción carbotérmica

Se muestran los resultados del estudio de reducción del análisis termogravimétrico. Se define el mecanismo de reducción con carbón puro de los escombros lateríticos de Mina Martí hasta 1 473 K, y se determina el modelo y los parámetros cinéticos de dicho proceso. El estudio termogravimétrico constituye la referencia para diseñar la próxima etapa de la investigación.

Se realizan ensayos de reducción con carbón antracita, en un horno rotatorio de laboratorio del tipo Salvis, donde se simula el proceso de prerreducción en condiciones industriales y se obtiene un prerreducido con hierro y níquel.

El ensayo de fusión de los prerreducidos, en un horno mufla de laboratorio, demostró la posibilidad de obtener un arrabio con contenido de níquel (NPI).

3.4.1 Reducción carbotérmica por el análisis termogravimétrico

La figura 3.11 muestra los resultados del proceso de reducción de los escombros lateríticos de Mina Martí con distintos reductores sólidos (carbón puro, antracita y finos de coque).

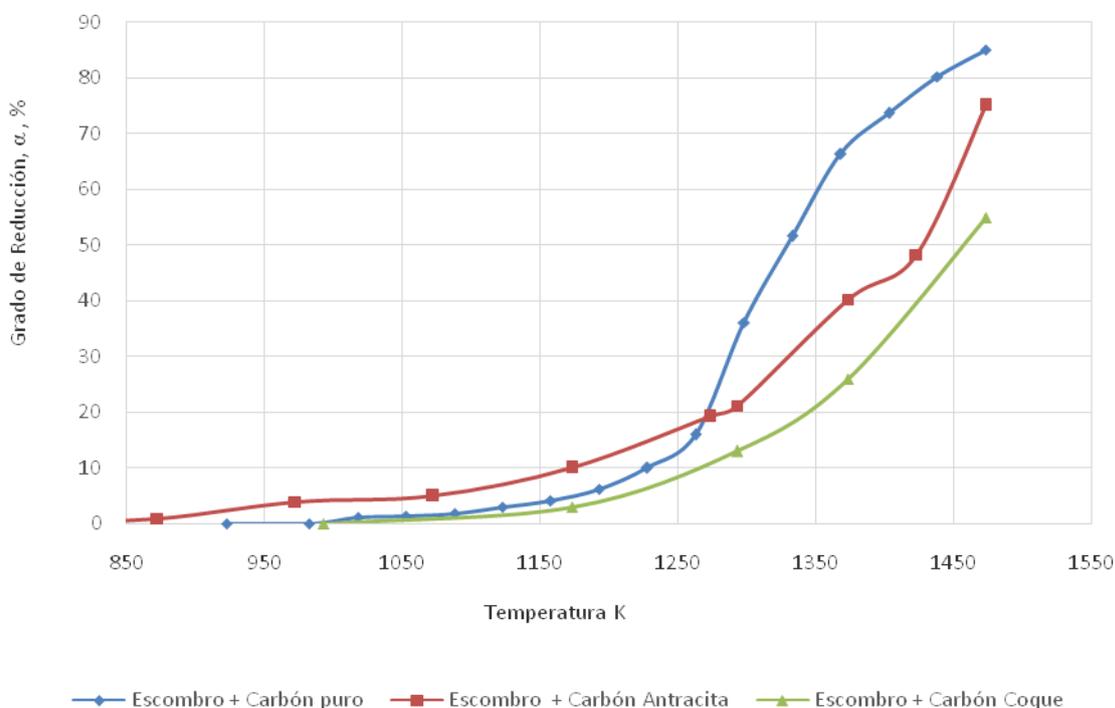


Figura 3.11 Relación entre la temperatura y el grado de reducción de los escombros lateríticos con distintos tipos de carbones.

Como se aprecia en la figura 3.11 los resultados muestran una intensificación del proceso de reducción con el aumento de la temperatura y un mejor efecto si se utiliza carbón antracita comparado con los finos de carbón coque, lo que significa una mayor reactividad de este carbón en el régimen térmico utilizado.

En el régimen de calentamiento lineal hasta 1 473 K se alcanza un grado de reducción del 85,00 % al emplear carbón puro, un 75,00 % para el carbón antracita y un 55,50 % para los finos de coque. Esto se debe a que el contenido de carbono fijo y la reactividad del carbón puro son superiores a la antracita y al carbón coque, lo que significa que se origina mayor cantidad de monóxido de carbono que reacciona con los óxidos de hierro.

La relación de dependencia entre la temperatura y la velocidad de reducción de los escombros lateríticos de Mina Martí con carbón se aprecia en la figura 3.12.

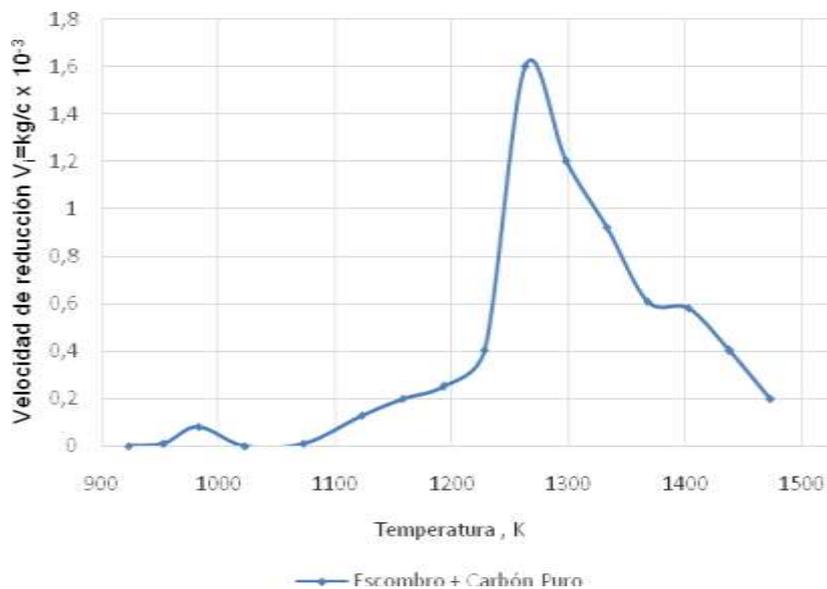


Figura 3.12 Dependencia de la velocidad de reducción de los escombros lateríticos con relación a la temperatura.

En la figura 3.12 se observa que el mecanismo de reducción del proceso de reducción con carbón en condiciones no isotérmicas de los óxidos de hierro en los escombros lateríticos de Mina Martí se verifica en tres etapas:

- Transformación de la hematita a magnetita en el intervalo de temperatura de 923 K hasta 1 023 K.

- Transformación de la magnetita hasta óxido ferroso en el intervalo de temperatura de 1 073 K hasta 1 223 K.
- Transformación del óxido ferroso en hierro metálico a partir de 1 223 K hasta 1 473 K.

En la última etapa, ocurre la reacción del oxígeno de los óxidos de hierro con el monóxido de carbono que fue reportado por Ortiz y Llópez (2014) y se verifica en el registro original del termograma que se muestra en la figura 3.13.

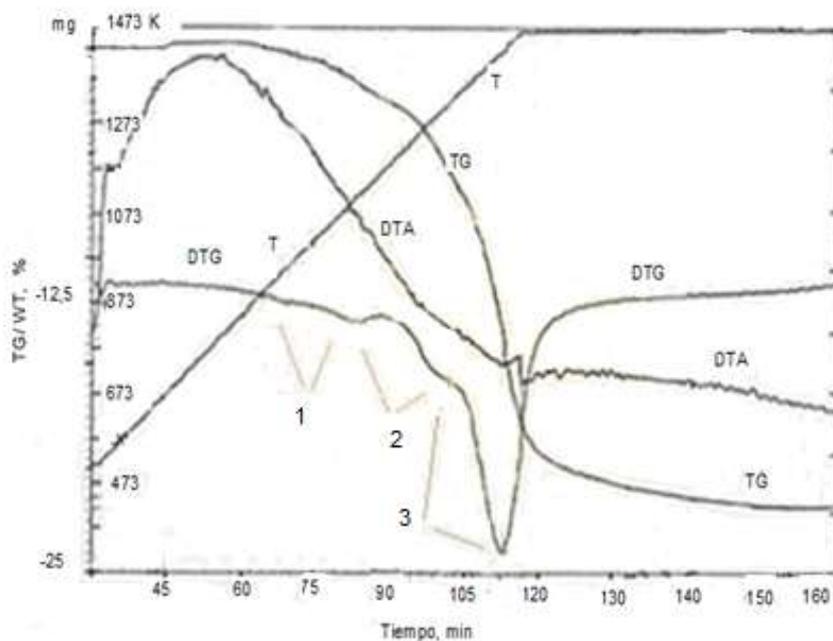


Figura 3.13 Registro de un termograma, resultado de la reducción con carbón puro del escombros, se aprecian las curvas DTG; DTA y TG.

Leyenda: Pico1- transformación de hematita a magnetita;

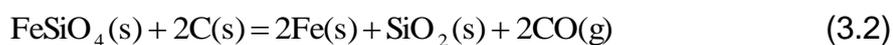
Pico 2- transformación de magnetita a wustita; Pico 3- transformación de la wustita a hierro metálico.

El primer pico dirigido hacia abajo en la curva DTG corresponde a la transformación de hematita a magnetita, el segundo a la transformación de magnetita a wustita y el tercero a la reducción de la wustita hasta hierro

metálico.

Se demuestra de forma experimental a escala de laboratorio la ejecución del mecanismo de reducción de los óxidos de hierro en el escombros de Mina Martí, además de la posibilidad termodinámica de ocurrencia de las reacciones de reducción de los óxidos de hierro reportado por Ortiz y Llópiz (a) (2014). Esto contribuye a la verificación de la tercera hipótesis científica experimental, que constituye una novedad científica de este trabajo.

La presencia de silicatos en los escombros lateríticos constituye la principal causa de que no se logre el 100 % del grado de reducción (solo el 85,00 %), como se representa en la figura 3.11, ello está relacionado con la formación de fayalita (2FeOSiO_2), lo que fue reportado por Degin (2011), Acero Latinoamericano (2013), Ortiz (2014) y por Ferreiro (2015), dicho compuesto es de difícil reducción en las condiciones experimentales realizadas. La reducción de los silicatos de hierro ocurre por la reacción:



Esta reacción química ocurre a partir de los 1 333 K, mantiene la existencia de silicatos de hierro por encima de los 1 473 K, lo que impide la reducción total del hierro hasta la fase metálica, lo que fue reportado por Yusfin (1982).

La dependencia del grado de reducción del escombros laterítico con distintas basicidades (0,5; 0,7; 1,0 y 1,2) utilizando como reductor carbón antracita se muestra en la figura 3.14.

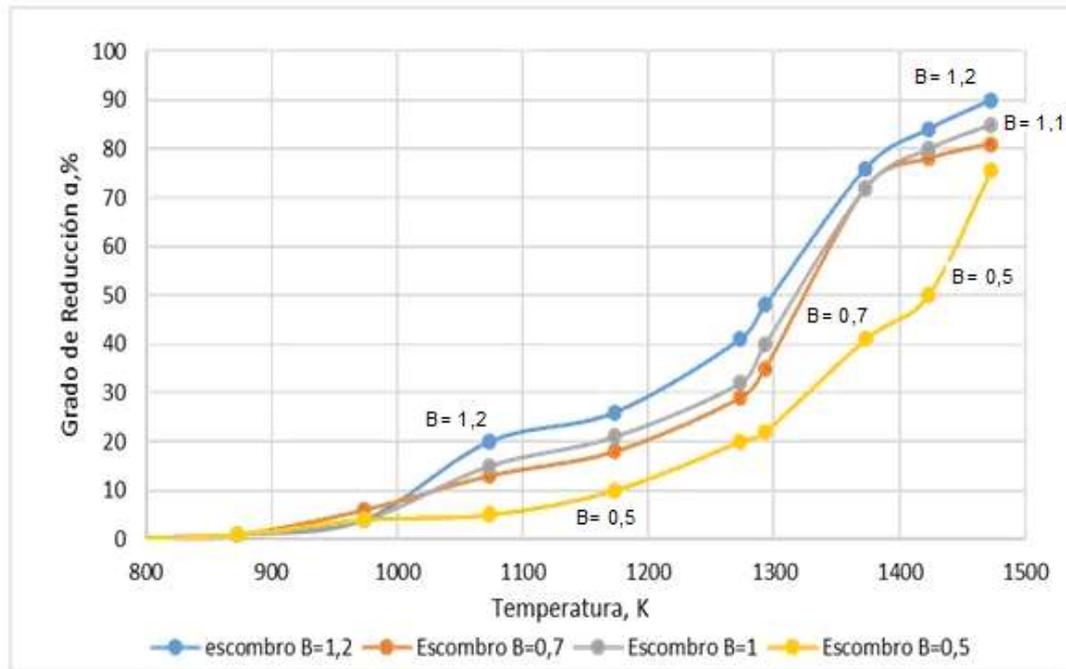


Figura 3.14 Dependencia del grado de reducción con distintas basicidades con relación a la temperatura.

En la figura 3.14 se observa que con la variación de la basicidad de los escombros lateríticos desde 0,5 hasta 1,2 aumenta el grado de reducción desde 75,50 % hasta 90,00 %, lo que evidencia el efecto catalizador del CaO en el proceso. Se demostró que la relación de 0,7 es adecuada en el aspecto tecnológico y operativo. Ejemplos similares son las plantas de producción de pellets de CGOK y TsGOK en Krivoi Rog (Srb, 1988) las que utilizan minerales hematíticos, esto sirve de referencia para seleccionar esta relación para el desarrollo del presente trabajo.

Lo anteriormente planteado demuestra que la adición de CaO al mineral en la etapa inicial de su procesamiento para regular la basicidad y mejorar el proceso de peletización o nodulización, favorece el posterior proceso de reducción, lo que fue reportado por Ortiz (1989 y 2014) y corroborado por Ferreira (1994), Zhou (2013) y Ferreira (2015). Se verifica así, la cuarta hipótesis científica

experimental enunciada.

3.4.2 Análisis del modelo estadístico matemático obtenido a partir de los resultados de la reducción por análisis termogravimétrico

Los resultados estadísticos permitieron obtener el modelo de regresión más adecuado, que explica la relación existente entre el grado de reducción del hierro y las variables independientes estudiadas, con el que se determinaron los efectos estandarizados de las variables, mostrados en la figura 3.15. Los resultados experimentales se muestran en las figuras 3.11 y 3.14.

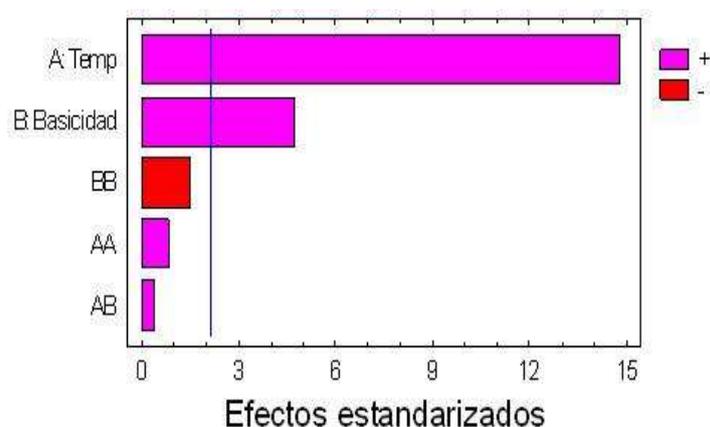


Figura 3.15 Gráfico de Pareto estandarizado para la variable grado de reducción del hierro.

En la figura 3.15 la letra A corresponde a la variable temperatura y la B corresponde a la variable basicidad, los efectos estandarizados de las variables temperatura y basicidad son significativos, no siendo así sus efectos de interacción, los cuales no son estadísticamente significativos.

En el anexo 6 en la tabla 1 se muestra el análisis de varianza que fundamenta el planteamiento realizado anteriormente (los valores de la probabilidad del estadístico F-Fisher que son inferiores a un nivel de significación de 0,05 corresponden a los efectos primarios de las variables temperatura y basicidad).

En la figura 3.16 se muestra la influencia de la variación de las variables

independientes en el grado de reducción del hierro.

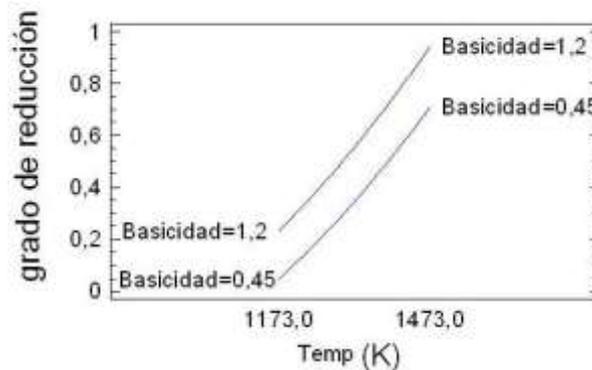


Figura 3.16 Influencia de la variación de las variables independientes en el grado de reducción.

En la figura 3.16 a la temperatura de 1 173 K el mineral con mayor grado de reducción corresponde a aquellos con mayor basicidad, el mismo comportamiento es apreciado para la temperatura de 1 473 K.

Para determinar la ecuación de regresión que mejor se ajusta a los datos se realizó el análisis de regresión múltiple a partir de las dos variables independientes estudiadas, las cuales son estadísticamente significativas, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 2 del anexo 6.

Los resultados de las figuras 3.15 y 3.16 confirman estadísticamente los resultados experimentales presentados en la figura 3.11 y 3.14, el grado de reducción de 90,00 % y 75,00 %, para las basicidades con valores de $B = 1,2$ y $B = 0,45$, respectivamente, resultados similares fueron reportado por Ortiz y Llópiz (a) 2014, donde se muestra que la basicidad y la temperatura aumentan el grado de reducción en el proceso de reducción de los escombros lateríticos.

Se confirma el cumplimiento de la cuarta hipótesis científica experimental al demostrar con un procedimiento estadístico la influencia del aumento de la basicidad y la temperatura en el grado de reducción.

Para determinar la ecuación de regresión que mejor ajusta a los datos se realizó un análisis a partir de las variables independientes estudiadas con relación al grado de reducción del mineral, resultado que se muestra en el anexo 6 en la tabla 2 y se obtiene la ecuación de regresión del modelo ajustado:

$$\alpha = -2,7922 + 0,285935 * \text{Basicidad} + 0,00230455 * \text{Temperatura} \quad (3.3)$$

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 99,0 %. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo explica un 93,5106 % de la variabilidad en el grado de reducción del hierro. Por su parte el estadístico R-cuadrado ajustado, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes es 92,7472 %. El error estándar de la estimación muestra la desviación típica de los residuos que es de 0,0745222. Este valor puede utilizarse para construir los límites de predicción para las nuevas observaciones. 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.

3.4.3 Determinación del modelo y de los parámetros cinéticos del proceso de reducción con carbón, a partir de los datos de la termogravimetría

Para la determinación del modelo cinético del proceso de reducción con carbón se utilizan las expresiones 1.5 y 1.7 (Romero, 2004). A partir de la información del resultado del proceso de reducción mostrado en el anexo 9, se determina $d\alpha/dT$ y se introducen en las expresiones 1.5 y 1.7, cuyos resultados se

evalúan para 27 expresiones analíticas mostradas en el anexo 10, con un programa diseñado para este fin. Según se indica en el anexo 11, menor valor modular intercepto, corresponderá el modelo a seleccionar, determinados por las expresiones de Achar y Jerez (anexo 11). Se selecciona el modelo NL con un menor intercepto igual a -8.8147, al cual corresponden los valores $A = 2,5 \times 10^6$ y $E/R = -5853,02$ (anexo 11, por el método de Achar) y la función $f(\alpha) = \alpha$ (ver anexo 10). Por tanto la expresión para el cálculo toma la forma:

$$d\alpha/dT = 2,5 \times 10^6 \cdot e^{-5853,02/T} \cdot \alpha + c \quad (3.4)$$

La ecuación 3.4 representa la ley de la velocidad de transformación del proceso de reducción con carbón puro en los escombros lateríticos de Mina Martí, determinado por un modelo cinético $f(\alpha) = \alpha$, identificado como un modelo de nucleación. La energía aparente de activación determinada es de 48,6385 kJ/mol, lo que indica que es un proceso gobernado por la reacción química.

Los resultados obtenidos en este trabajo se diferencian de los de Prakash en 1994, que demuestra mediante el análisis termogravimétrico que la energía aparente de activación varía desde 12,00 hasta 80,00 kJ/mol para la reducción con carbón antracita de pellets de minerales de hierro con un modelo cinético

$f(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$. Ambos autores coinciden en que la reacción

química es el factor que gobierna el proceso de reducción. Otros autores han demostrado en condiciones isotérmicas que la energía aparente de activación para la reducción con carbón de pellets de mineral de hierro es de 75,64 kJ/mol y coinciden que el mecanismo que controla la reacción es la reacción química (Esquerra, 2010; Yang, 2010; Ding, 2012).

Fue verificado por Ortiz J y Llópez J, (a), 2014, que para los escombros

lateríticos por los valores elevados de la energía de activación, la reacción química gobierna el proceso utilizando otra metodología (Serov, 1978). Estos resultados permiten por primera vez tener la información básica para sugerir la próxima etapa de la investigación a escala de banco para pronosticar la manera en que se va desarrollar el proceso.

3.4.4 Resultado de la reducción carbotérmica en horno rotatorio de laboratorio Salvis

Como resultado del ensayo de peletización con la adición de cal se obtuvieron los pellets con una basicidad de 0,7, los cuales son piroconsolidados en las condiciones anteriormente mencionadas para ser utilizados en el estudio en el horno rotatorio de laboratorio.

En la tabla 3.3 se muestra la composición química de los pellets piroconsolidados, que son utilizados en el estudio del proceso de reducción con carbón antracita en el horno Salvis.

Tabla 3.3 Composición química en %, de pellets piroconsolidados obtenidos a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí.

Producto: pellets	Fe _t	NiO	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
piroconsolidados	55,00	0,88	2,18	0,38	8,72	6,54	6,00	4,80

Se verifica su composición mediante el análisis por difracción de rayos X, mostrado en la figura 3.17.

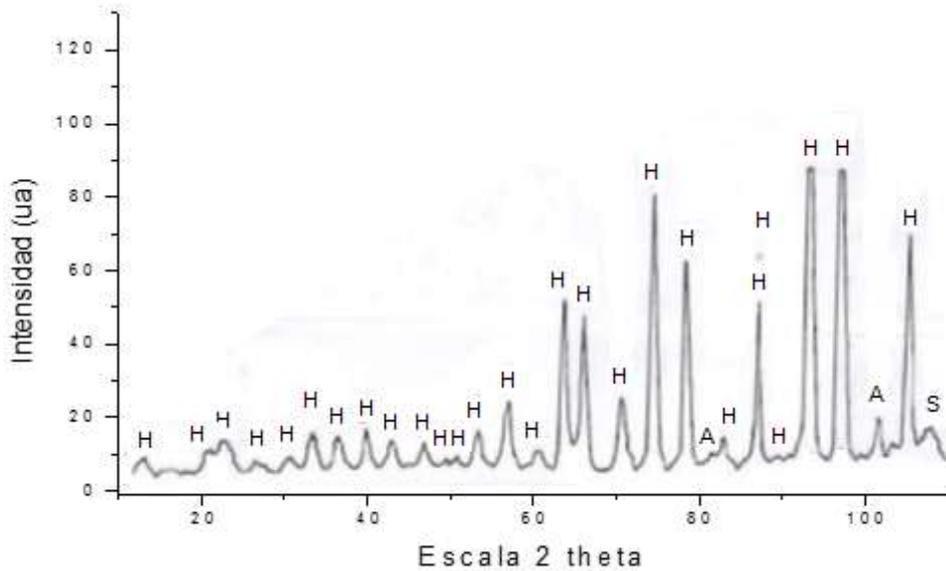


Figura 3. 17 Difractograma de rayos X, muestra de pellets piroconsolidados a 1 473 K. Leyenda: H- hematita, A- aluminocromita, S- SiO₂.

Se aprecia la presencia mayoritaria de hematita, aluminocromita y silicatos, estos últimos, se forman como resultado de la recristalización de la serpentina a partir de 1 098 K. Este fenómeno fue verificado en la descomposición térmica figura 3.9 y le permite a los pellets formar una especie de ligamentos que le conceden dureza y resistencia mecánica para soportar los movimientos giratorios dentro del horno rotatorio y minimizar su degradación.

Los pellets piroconsolidados utilizados para el estudio del proceso de reducción en el horno de laboratorio Salvis, representan la etapa de la investigación que simula la entrada del mineral piroconsolidado al horno de reducción tal y como se realiza industrialmente para la producción de NPI (Moldenke, 1923; Nacer, 1976; Wang, 2013).

En en la tabla 3.4 se muestran los ensayos de reducción en un horno rotatorio de laboratorio Salvis a 1 373 K, en los ensayos 1, 2 y 3, las muestras se tomaron a los 30, 45 y 60 min, respectivamente, y el prerreducido obtenido en

tercer ensayo contiene un 0,90 %, de níquel metálico. En esta tabla se puede apreciar que la reducción aumenta con relación al tiempo de retención, a los 60 min alcanza un valor del 76,00 %, con relación a un 64,00 %, que se logra a los 30 min., a una temperatura de 1 373 K, esto está relacionado con una mayor interacción entre los óxidos y el gas reductor que se genera por la reacción de Boudouard, lo que fue reportado por Ortiz (1988).

Tabla 3.4 Grado de reducción en %, resultado de la reducción de pellets de escombros lateríticos de Mina Martí en un horno rotatorio de laboratorio Salvis a 1 373 K.

Nº	Fe _t	Fe ⁰	Metalización, (%)	Grado de reducción α, %
1	64,45	41,22	64,0	75,15
2	64,17	47,13	74,0	80,00
3	64,58	48,64	76,0	83,64

El grado de reducción determinado a escala de laboratorio resultó ser de 72,00 % (figura 3.14). A los 1 373 K a escala de banco en el horno rotatorio de laboratorio se logró el 75,15 %, en un tiempo de retención de 30 min., como se aprecia en la tabla 3.3 para pellets con una basicidad en el mineral de 0,7. Esto demuestra una buena reproducibilidad en los resultados obtenidos, al existir solo una diferencia de 3,15 %.

En el análisis por difracción de rayos X, de los pellets prerreducidos del tercer ensayo, se aprecia la presencia de hierro metálico y de FeO(CrAl)₄, que es una especie de aluminocromita (figura 3.18).

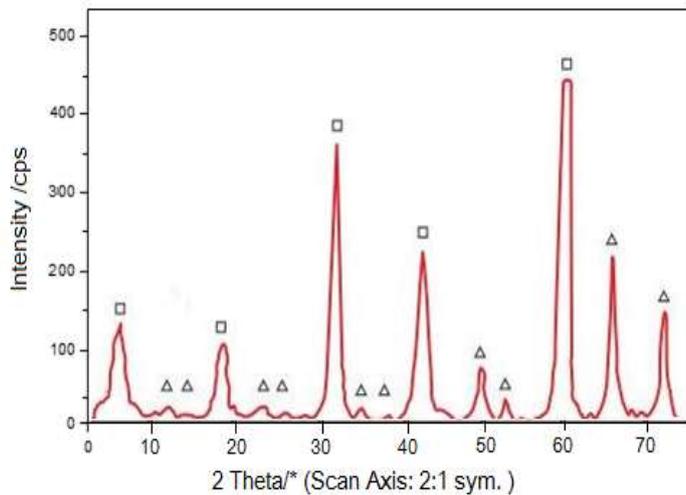


Figura 3.18 Difractograma de rayos X, de un prerreducido a 1 373 K durante 60 min.

Leyenda: □ –hierro metálico; △- $\text{FeO}(\text{CrAl})_4$. (Aluminocromita).

Se confirma como fase predominante el hierro metálico, resultante del proceso de reducción mostrado en la tabla 3.4 y se verifica la presencia de aluminocromita, detectada en el análisis mineralógico de la figura 3.7.

Una imagen del prerreducido, se observa en la figura 3.19, se identifica la presencia de aluminocromita, simbolizada con la letra A. Se verifica también un grano libre de silicato, representado por la letra S, el cual corresponde a una serpentina aislada (figura 3.5) con una superficie de un grano aglomerado que no es pulida.

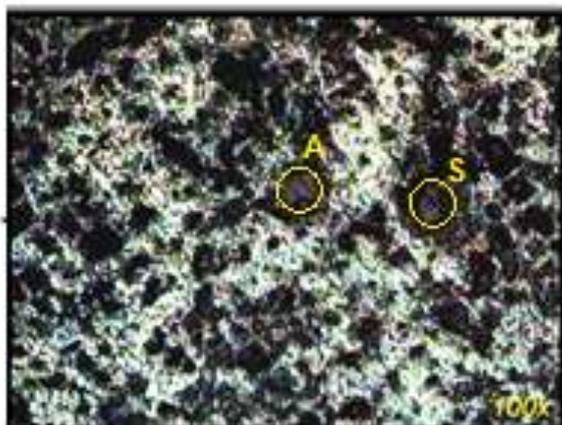


Figura 3.19 Análisis por microscopía óptica de un prerreducido

S - grano de serpentina; A- grano de aluminocromita.

Se observa una distribución homogénea y porosa del hierro en toda la superficie del prerreducido (partes grises en la fotografía de la figura 3.19). La aluminocromita observada no sufre transformación durante el proceso de reducción según se puede comparar con la cromita de la figura 3.7, presenta una superficie pulida. Este fenómeno fue corroborado por Carthy (2008) y Ortiz (2008) para cromitas resultantes del proceso de reducción en hornos de solera múltiple.

El espectro composicional realizado por MEB a esta zona del prerreducido se aprecia en la figura 3.20. Se verifica la presencia de níquel metálico asociado al hierro, que forman una solución sólida de hierro y níquel durante el proceso de reducción, fenómeno verificado por Ortiz (1988), Cores (1989) y Ortiz (1988).

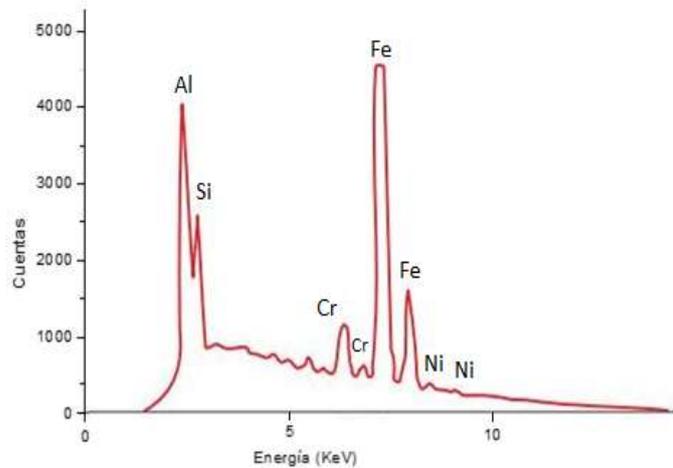
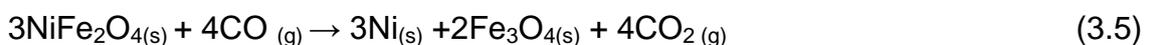


Figura.3.20 Análisis del prerreducido por MEB. Se identifican el hierro y el níquel asociados en el espectro composicional.

El níquel metálico pasa a sustituir los iones de hierro en su red cristalina. Primeramente, se reduce el NiO, mayormente por una reacción indirecta con el monóxido de carbono, y sucesivamente ocurren la reducción de los óxidos de hierro.

Durante el proceso de reducción puede formarse ferrita de níquel (NiFe_2O_4), como resultado de la reducción conjunta y la interacción de las fases sólidas, reportado por Leovina y Ortiz (1985); Cores y Ortiz (1989) y Ortiz, (2014) las cuales en presencia de monóxido de carbono reaccionan por la siguiente ecuación:



Se identifica la aleación obtenida del proceso de reducción como una solución sólida de hierro y níquel, verificado en la ejecución de la reacción 1.32, donde además en el proceso, coexisten las aluminocromitas y silicatos como se ha mostrado en la figura 3.19. Al propio tiempo se han determinado las transformaciones de los óxidos de hierro (el mecanismo de reducción), durante

el proceso de reducción, lo que demuestra los elementos novedosos de esta investigación.

La composición química completa del prerreducido obtenido de los escombros lateríticos de Mina Martí como materia prima para la fundición de hierro y acero se representa en la tabla 3.5. La ganga en el prerreducido es de carácter ácido, representada por contenidos de aluminio y silicio que suman el 17,88 %. El contenido de níquel metálico es de 0,90 %, aceptable para la obtención de un arrabio con níquel.

La densidad de los pellets prerreducidos varía desde 5,0 g/cm³ hasta de 6,0 g/cm³, similar a las lupias reportadas por IMMA, 2013 obtenidas en hornos de hogares rotatorios, en los pellets no se presenta adherencia ni microfusiones entre ellos, fenómeno reportado por Ortiz J y Llópez J(a) (2014), motivado probablemente por la presencia de aluminocromitas. Los resultados muestran el cumplimiento de la tercera hipótesis científica experimental, al obtener un prerreducido que por sus propiedades físicas y químicas puede ser utilizable como materia prima en la obtención de arrabio y acero, lo cual constituye una novedad científica de este trabajo, al no encontrarse este resultado referido en ninguna de las fuentes bibliográficas consultadas.

Tabla 3.5 Composición química en %, de los prerreducidos obtenidos a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí.

Fe _t	Fe ⁰	Ni ⁰	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
64,58	48.60	0,90	2,56	0,44	10.20	7.68	6,45	5,30

3.4.5 Fusión de los pellets prerreducidos y obtención de arrabio con níquel (Nickel Pig Iron- NPI)

Como resultado de la fusión de los pellets prerreducidos por el procedimiento explicado en el capítulo 2.3.4, se obtuvo un metal o arrabio con níquel, como se aprecia en la figura 3.24, su composición química es la siguiente: Ni = 1,27 %; Mn = 0,77 %; Si = 1,00 %; Cr = 0,22 %; C = 5,00 %; S = 0,01 % y base hierro, con una densidad de 7,6 g/cm³, se ubica como un arrabio de aleación con níquel (NPI) por la norma Euronorm 1- 81, es una materia prima utilizable para la producción de hierro y aceros inoxidable y la sustitución parcial de la chatarra en los procesos tecnológicos de las acerías.

Se aprecia en la figura 3.21 que coexisten dos fases resultado de la fusión de los prerreducidos la cementita y la ledeburita.

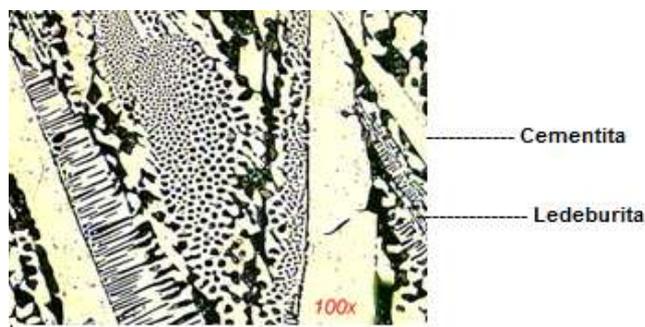


Figura 3.21 Muestra de arrabio con níquel (NPI), contenido de 1,27 %, de níquel.

La cementita (Fe_3C), tiene la capacidad de formar soluciones sólidas como se demuestra en la figura 3.20, entre el hierro y el níquel, además los átomos de hierro también pueden ser sustituidos por Cr, Mn, Si y Co y formar cementita aleada (Guliaev, 1978). La ledeburita, presenta un alto contenido de carbono y baja temperatura de fusión, lo que posibilita su utilización como materia prima para la fundición y un sustancial ahorro de energía eléctrica en la fusión.

La composición de la escoria en este ensayo fue: $\text{SiO}_2 = 39,00 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,65 \%$; $\text{CaO} = 12,15 \%$; $\text{MgO} = 20,46 \%$; $\text{Ni} = 0,04 \%$, $\text{Fe} = 1,50 \%$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4,32 \%$ y otros elementos $6,88 \%$.

Se ha demostrado que es posible obtener un arrabio con níquel a partir de los prerreducidos de los escombros lateríticos de Mina Martí, lo cual constituye el cumplimiento de la quinta hipótesis científica experimental y la confirmación del cumplimiento de una novedad científica: obtener por primera vez a partir de los escombros lateríticos arrabio con níquel (NPI).

3.4.6 Procedimiento para la obtención de arrabio con níquel (Nickel Pig Iron- NPI) a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí

La obtención de un arrabio con níquel, fundamenta establecer un procedimiento en solicitud de patente (Ortiz J, Pons J, Llópiz, 2015), para la utilización de los escombros lateríticos de Mina Martí, si se cumplen los siguientes pasos:

1. El mineral con la composición química representada en la tabla 1.2 y la composición granulométrica de la tabla 3.1 se expone al sol hasta lograr un contenido de humedad entre el 15 y el 17 %.
2. El mineral seco se mezcla durante 30 minutos con cal en un homogenizador de tambor para obtener una basicidad de 0,7.
3. El mineral homogenizado se dosifica en un tambor peletizador, hasta lograr bolas o pellets desde 10 mm hasta 25 mm de diámetro.
4. Los pellets se alimentan a un tambor rotatorio de secado desde la temperatura ambiente hasta 373 K, seguidamente a un horno rotatorio de piroconsolidación hasta 1 473 K, donde permanecen 60 minutos.

5. Los pellets piroconsolidados, se alimentan a un horno rotatorio de calcinación reductora con la cantidad de carbón antracita calculada por la relación estequiométrica más el 10 % de esta, para reducir los óxidos de hierro del mineral hasta la temperatura de 1 373 K, donde permanecen 60 minutos. La granulometría del carbón antracita que se utiliza como reductor debe estar en el rango desde 10,0 mm hasta 25,0 mm y tener alrededor del 25 % de volátiles. Como resultado se obtiene el prerreducido, con una composición química similar a la representada en la tabla 3.5.
6. Los prerreducidos en caliente, más los fundentes y el carbón coque necesario, se suministran a un mini alto horno acorde al balance material que exija este proceso, donde se obtiene el arrabio con níquel para su refinación y producción de hierro fundido o acero.

El procedimiento descrito es novedoso, relaciona los pasos a seguir para la obtención de arrabio con níquel (NPI), a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí, se tiene como referencia los resultados de la investigación básica de este trabajo que por primera vez se realiza, esta experiencia puede ser extendida a otros yacimientos identificados como escombros lateríticos en Cuba.

3.4.7 Conceptualización de la valoración ecológica y económica de la producción de arrabio con níquel en un mini alto horno

La tecnología del mini alto horno para procesar minerales de baja ley en hierro es la más utilizada (Madias, 2012), acorde a la revisión realizada en el estado del arte, dado los bajos costos en el consumo de energía eléctrica y la

posibilidad de utilizar como reductor fuentes alternativas de energía. La producción de arrabio con níquel a partir de minerales lateríticos aumenta cada año en China. Según el Instituto de Mini Tecnología de Brasil (MINITEC, 2013), una inversión de un mini alto horno para producir 150 mil t/año de arrabio está en el orden de los 25 millones de dólares.

Teniendo en cuenta los planteamientos anteriores, se formulan las siguientes consideraciones para la propuesta de un proyecto que permita tener las informaciones básicas para la obtención de arrabio con níquel cubano:

1. El mineral con las exigencias técnicas se compra a la empresa minera puesto en el patio del taller de almacenamiento y preparación de minerales. Aquí el mineral se peletiza y se piroconsolida. Esta operación facilitará la trasportación con cualquier medio hacia la fábrica de acero.
2. Los pellets o nódulos piroconsolidados se trasladan hacia el taller de calcinación reductora, situado en las proximidades de la acería.
3. Los prerreducidos se suministran en caliente al taller de fusión, que es un mini alto horno, donde se obtiene arrabio con níquel, el cual se traslada de forma líquida a la acería.

De esta forma la planta de procesamiento de los escombros lateríticos de Mina Martí para obtener arrabio con níquel, estará compuesta por las siguientes instalaciones fundamentales:

1. Área de almacenamiento y preparación de minerales.
2. Área de almacenamiento y preparación de carbones.
3. Taller de mezclado y peletización. (peletizador de tambor).
4. Taller de piroconsolidación (horno rotatorio de ϕ de 4,2 x 36 m).
5. Área de almacenamiento de los pellets piroconsolidados y preparación

de los fundentes.

6. Taller de calcinación reductora (horno rotatorio de ϕ 4,2 x 90 m).
7. Taller de fusión de los prerreducidos (mini alto horno con capacidad de producción de 150 mil t/año).

Para una planta con una capacidad anual de 150 mil toneladas de prerreducidos, el costo estimado de la inversión, con las instalaciones antes descritas es el siguiente:

Inversión total: 40 millones de usd.

De ellos: Construcción y montaje: 18 millones de usd.

Maquinarias y equipos: 18 millones de usd.

Otros gastos: 4 millones de usd.

En el anexo 12 se detallan los insumos fundamentales para la producción de una tonelada de prerreducidos a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí. La relación de precios y costos de la materia prima en Latinoamérica (Billiton, 2008; Metalbulletin, 2013) permite consolidar la información necesaria para los cálculos representados en el anexo 13, que muestra los costos de producción de arrabio en mini alto horno para una instalación con una capacidad productiva de 150 mil t/año de arrabio con níquel.

El costo de producción de una tonelada de arrabio es de 404.32 usd/t a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí.

El valor de los elementos de aleación natural contenidos en el arrabio obtenido (Metalbulletin, 2014) es de:

1,27 %, Ni = 12,7 Kg/t x 17,00 usd/Kg= 215,59 usd/t.

0,22 %, Cr = 2,2 Kg/t x 2,8 usd/kg= 6,00 usd/t.

El valor de los elementos de aleación natural será de 221,16 usd/t.

El precio del arrabio en la zona del mar Caribe (Boletín Notimetales, abril 2013) es de 435,00 usd/t. Si se considera como valor del arrabio cubano 404,32 usd/t, más el valor de los elementos de aleación natural 221,16 usd/t, el valor total del arrabio con níquel cubano sería de 625,48 usd/t.

El arrabio puede utilizarse en caliente al horno para la fundición de acero en una cantidad que corresponde al 50 % de la carga metálica de la acería de Acinox Las Tunas. Serían 6000 t de arrabio con níquel al mes, entonces esta entidad pudiera economizar 4000,00 MGwatt/mes de electricidad, que significan 712 000 usd/mes.

Balance económico de la Inversión:

1. Valor de la producción: 150 mil t/año x 625,48 usd/t = 93,82 MMusd.
2. Valor de la energía eléctrica que se ahorra por utilizar el arrabio líquido: 8,544 MMusd/año.
3. Valor del producto (arrabio con níquel cubano) más el valor del ahorro de la energía eléctrica: 102,36 MMusd.
4. Costo de la producción: 150 mil t/año x 404,32 t/año = 60,64 MMusd.
5. Ganancia por la tecnología: 102,36 - 60,64 = 41,72 MM usd/año.
6. Monto estimado de la inversión: 40,00 MMusd para la planta de piroconsolidación y calcinación reductora, más 25,00 MMusd para el montaje del mini alto horno, suman 75 MMusd de inversión total.
7. Monto estimado para la inversión en la minería y equipos de transporte 10,00 MMusd.
8. Total del monto de inversión: 85,00 MMusd.
9. Tiempo estimado de recuperación de la inversión (TRI):

$$TRI = 12 (85,00/41,72) = 2,037 \text{ años.}$$

El resultado del tiempo estimado de recuperación de la inversión es de 2,037 años, lo que resulta atractivo para las condiciones de Cuba.

Si esta inversión se ejecuta, la Empresa Acinox Las Tunas tendrá una garantía de la materia prima, además de ganar en independencia tecnológica, disminuir el riesgo de afectaciones productivas, poder ampliar su industria y exportar el arrabio con níquel excedente de la producción, que son 78 000 t/año, a un precio promedio en el mercado de 500 usd/t, que permitan poder ingresar 39.00 MM usd.

De esta forma se demuestra la determinación de los costos de producción de un arrabio que permite la sustitución parcial de la chatarra en la producción de hierro y acero con la utilización de minerales depositados como residuales de la producción de níquel los cuales dañan el medio ambiente y a las fuentes fluviales de esta zona minera de Nicaro. Los resultados muestran la posibilidad de mitigar los impactos al medio ambiente, se puede obtener aceros de baja aleación (Isidro, A; Ortiz, J y otros., 1988) a partir de prerreducidos de los residuales de la industria del níquel y utilizar las escorias de los procesos como materias primas para refractarios o materiales de construcción.

Conclusiones del capítulo 3

1. Los escombros lateríticos de Mina Martí representan un mineral de hierro de compleja composición mineralógica, cuyos componentes fundamentales son: aglomerados hematíticos, goethitas, serpentinas, espinelas cromíferas y óxidos de hierro; su descomposición térmica hasta 1 473 K, se verifica en dos etapas : primera: Deshidroxilación de la goethita y su transformación en hematita, desde 453 K hasta 673 K,

- segunda : Aglomeración de las partículas e inicio de la cristalización de los óxidos presentes iniciado por la serpentina niquelífera a los 1 098 K.
2. Se determinó un modelo cinético el cual se ajusta a la función $f(\alpha)=\alpha$, gobernado por la ejecución de la reacción química, la energía aparente de activación determinada en el proceso de reducción con carbón puro es de 48.6385 kJ/mol.
 3. La adición de cal al escombros de Mina Martí, incrementa el grado de reducción si se utiliza carbón antracita como reductor, una basicidad de 0,7 resulta adecuada en el orden tecnológico y económico.
 4. Se demostró la formación de una aleación de hierro y níquel, de la cual se obtiene un prerreducido con un contenido de níquel de 0,9 %, del resultado de la fusión de estos se origina un arrabio con 1,27 % de níquel metálico (NPI).
 5. El costo de fabricación de una tonelada de arrabio con 1,27 %, de contenido de níquel, a partir de los escombros lateríticos, es de 404,32 usd/t, para un mini alto horno, los elementos de aleación natural le conceden al arrabio un valor de 625.48 usd/t, posibilita la utilización de este residuo minero y disminuye el impacto ambiental que provoca al medio ambiente.
 6. La utilización del arrabio líquido en la acería, en sustitución del 50 % de la chatarra, puede ahorrar aproximadamente hasta 370 Kw por tonelada de metal a fundir.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES GENERALES

- Como resultado del proceso de reducción con antracita de los escombros lateríticos de Mina Martí, se demostró la existencia de una aleación de hierro y níquel, aluminocromitas y silicatos, que lo convierte en un producto prerreducido con contenido de 0,90 % de níquel, a partir del cual se obtiene un arrabio con 1,27 % de este metal.
- Los escombros lateríticos de Mina Martí están compuestos por aglomerados hematíticos, goethitas, serpentinas, espinelas cromíferas y óxidos de hierro (68,50 %), que lo define como un mineral de hierro, de compleja composición química, física y mineralógica, lo que fundamenta su utilización como materia prima para la obtención de un arrabio con níquel (NPI), utilizable en la industria siderúrgica.
- El mecanismo del proceso de reducción de los óxidos de hierro contenido en los escombros lateríticos de Mina Martí, utilizando carbón como reductor en condiciones no isotérmicas, confirmó las predicciones termodinámicas. El proceso se verifica en tres etapas:
 - Transformación de la hematita a magnetita en el intervalo de temperatura de 923 K hasta 1 023 K;
 - Transformación de la magnetita hasta óxido de hierro (II) en el intervalo de temperatura de 1 073 K hasta 1 223 K.
 - Transformación del óxido de hierro (II) en hierro metálico a partir de 1 223 K hasta 1 473 K.
- El mecanismo del proceso de reducción con carbón, está definido por un régimen cinético que gobierna la reacción química, determinado por un

modelo de nucleación NL al cual corresponde la función $f(\alpha)=\alpha$, obteniéndose la expresión: $d\alpha/dT = 2,5 \times 10^6 \cdot e^{-5853,02T} \cdot \alpha + c$ que representa la ley de la velocidad de transformación del proceso, con una energía aparente de activación de 48.6385 kJ/mol.

- La adición de cal al escombros de Mina Martí, incrementa el grado de reducción si se utiliza carbón antracita como reductor; una basicidad de 0,7 resulta adecuada para su tratamiento como materia prima siderúrgica.
- Se estableció un procedimiento para la obtención de arrabio con níquel (NPI), a partir del tratamiento de los escombros lateríticos, el cual consta de las etapas siguientes: secado, aglomeración, calcinación reductora y fusión, lo que permite dar valor de uso a un residuo minero que daña el medio ambiente, convertirlos en hierro y acero y emplear las escorias como materiales de construcción.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

1. Profundizar en el comportamiento térmico de los óxidos de cromo, manganeso y silicio contenidos en los escombros lateríticos de Mina Martí, teniendo en cuenta la propuesta de utilización de esta materia prima en el sector siderúrgico.
2. Generalizar los resultados de esta investigación al resto de los escombros lateríticos de los yacimientos cubanos.
3. Desarrollar un estudio de prefactibilidad, tomando en cuenta los resultados de esta investigación, que permitan conceptualizar una planta para la obtención de arrabio con níquel, a partir de los escombros lateríticos cubanos.

BIBLIOGRAFÍA

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR SOBRE EL TEMA DE LA TESIS

1. Ortiz, J., Vladimir, A., Vacilevna, V., "Análisis termomagnético de fases a productos de la reducción conjunta de óxidos de hierro y níquel". Revista Minería y Geología. 1(1) 35- 40, 1987.
2. Ortiz, J., y otros., "Regularidades cinéticas en el proceso de reducción conjunta de óxidos de níquel y de hierro en condiciones no isotérmicas". Revista Metalurgia. Madrid, 24(6).367-37,1988.
3. Ortiz J., Matos, J., "Investigaciones pre metalúrgicas de los escombros lateríticos de Pinares y Martí para su fusión", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid, 1- 22, 1988.
4. Ortiz, J., "Reducción carbotérmica y obtención de arrabio a partir de minerales lateríticos cubanos". Congreso Metalúrgico Cubano. CD Metánica 2009.
5. Ortiz, J., (a)., "Proceso de reducción de un mineral laterítico hasta la obtención de arrabio". Congreso Metalúrgico Cubano. CD Metánica 2010.
6. Ortiz, J., "Reporte Técnico sobre el Catalog 180".Bethlehem Steel Export Corporation 1946. Centro de Investigaciones Siderúrgicas de Nicaro. 1- 12, 2010.
7. Ortiz, J., "Objetivos Estratégicos Grupo Industrial de la Siderurgia ACINOX ". GESIME. La Habana. 2013.
8. Ortiz, J., Llópez,J., "Regularidades cinéticas de la reducción con hidrógeno de la laterita ferruginosa". Revista Minería y Geología. 30(1) 51- 61, 2014.

9. Ortiz, J., Llópez, J(a)., "Regularidades cinéticas de la reducción con carbón de la laterita ferruginosa". Revista Minería y Geología. 30(2) 41-51, 2014.
10. Ortiz, J., "Reducción carbotérmica de la laterita ferruginosa". Ponencia presentada en el Congreso Metalúrgico. Evento Cubaindustrias. 2014.
11. Ortiz, J., "Objetivos Estratégicos". Órgano Superior de Dirección. OSDE GESIME - Grupo Empresarial Sideromecánico. La Habana. 2015.
12. Ortiz, J., Pons, J., Llópez, J., Proceso de solicitud de patente N⁰7/15 para la producción de arrabio con níquel a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí. OCPI, 2015.

Como coautor

13. Carthy, G; Ortiz, J., y otros., "Procedimiento para la obtención de concentrado de cromita a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal". OCPI. Certificado de Invención N⁰23316. 2008.
14. Cores, A., Formoso, A., Larrea, M., Ortiz, J., "Regularidades cinéticas del proceso de reducción conjunta de óxidos de hierro y níquel". Ironmaking Steelmaking. Inglaterra. 16(6) 446-448, 1989.
15. Leovina, V., Ortiz, J., y otros., "Reducción de mezclas de hierro y níquel en calentamiento lineal". Revista MISIS, UDK 669.046.46, Moscú, 26-30. 1985.
16. López, F., Nieto, J., Ortiz, J., "Determinación de los parámetros energéticos en un proceso de molienda de escombros lateríticos". Revista Metalurgia. Madrid, 24(4). 255- 259, 1988.

17. Isidro, A., Ortiz, J., y otros., "Proceso de obtención de acero a partir de un mineral de hierro residuo de la producción de níquel". Revista VIII Congreso Internacional de Metalurgia Oviedo España. 1(1) 199- 205, 1988.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AENOR- UNE – EN ISO 9001. Edición 2012.
2. Achar, B.N., y otros., Kinetic of solids. Proc. Int. Clay Conference, Jerusalem, 1966.
3. Acero Latinoamericano., Número. 537. "Sobre la formación de fayalita".1(537) 32- 39, 2013.
4. Baozhong Ma, y otros., "Screening and Reduction roasting of limonitic laterite and ammonia carbonate leaching of nickel cobalt to produce a high grade iron concentrate". Minerals Engineering. 50 (51) 106-113, 2013.
5. Bedolla, E., León, C.A., Aguilar, E., "Aplicación de técnicas no isotérmicas en la reducción de tres minerales de hierro de grado comercial". Revista Metalurgia. Madrid. 33 (4) 239-249,1997.
6. Bethlehem Steel Export Corporation Catalog 180.New York.16 - 20.1946.
7. Billiton, B., Precio del acero con relación a las materias primas. Mckinsey Global Institute, Marzo 2008.
8. Bo Li., y otros., "The Reduction of nickel from low grade nickel laterite ore using a solid state deoxidisation method". Minerals Engineering, 24(1) 1556- 1562, 2011.
9. Boletin Notimetales Grupo Acinox., Precios del arrabio con níquel. Abril, 2013.
10. Carman R., "Nickel pig iron - ¿A long term solution?", 3RDEuronickel Conference, Helsinki, 2012.

11. Carthy G., Ortiz J., y otros., "Procedimiento para la obtención de concentrado de cromita a partir de las colas de la tecnología carbonato amoniacal". OCPI. Certificado de Invención N^o23316, 2008.
12. CIS 2005., "Informe sobre el aprovechamiento integral de las lateritas para usos siderúrgicos, revisión Proyecto 101". Centro de Investigaciones Siderúrgicas, 2005.
13. Conejo, A., "Revisión y evaluación de procesos alternativos al horno alto". Revista de Metalurgia. Madrid. 36(3) 420-434, 2000.
14. Cores, A., Formoso, A., Larrea, M., Ortiz, J., "Regularidades cinéticas del proceso de reducción conjunta de óxidos de hierro y níquel". Ironmaking Steelmaking. Inglaterra. 16(6) 446-448, 1989.
15. Días, C, Mojena L., "Informe sobre el estudio mineralógico por microsondas de las fracciones granulométricas del escombro laterítico de Pinares de Mayarí". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1-50, 1989.
16. Degin Zhu Yu., Tiejun Chun., "La cristalización comportamiento de la ferrita de calcio durante la sinterización". TMS. 2^{do} Simposio anual sobre alta temperatura, 2011.
17. Ding Y., y otros., "Reduction Characteristics and Kinetics of Bayanobo Complex Iron Ore Carbon Bearing Pellets". Journal of Iron and Steels Research International. 20 (5), 28-33, 2012.
18. Esquerro, A., Varona, W., "Cinética de reducción de una cascarilla de óxido de hierro con mezcla gaseosa CO-H₂". IBEROMET XI - X CONAMET. Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia. 5 de Noviembre. Viña del Mar, CHILE, 2010

19. Ferreiro, Y., y otros., "Tratamiento previo de los escombros lateríticos del yacimiento Atlántico de Moa como paso inicial de una nueva tecnología en perspectivas". Revista Tecnología Química. XXVI (1) 6-10, 2006.
20. 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. 1(1)1-45, 2010.
21. Ferreiro, Y (a)., "Obtención de metalizados de hierro a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel de Nicaro Cuba". Revista Minería y Geología. 28(1) 62- 65, 2012.
22. Ferreiro, Y. (b)., "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". 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking. ICSTI. Brasil, 2012.
23. Ferreiro, Y., y otros., "Solicitud de patente de invención procedimiento para obtención de lupias de arrabio", 2013.
24. Ferreiro, Y., y otros., "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.
25. Ferreiro, Y., "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. Moa, 2015.

26. Ferreira, S., "Influencia de la temperatura y los aditivos en el contenido de los iones de hierro durante la piroconsolidación de pellets". Iron making Steelmaking. Inglaterra. 3(22) 244-246, 1994.
27. Filipov, C., Teoría de los procesos metalúrgicos. Editorial Metalurgia, Moscú, 12-16, 1967.
28. Frades, G., Elaboración de una tecnología para la metalización de los productos del beneficio de las colas de Moa con el objetivo de su utilización. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias. Instituto del Acero y las Aleaciones. Moscú, 1988.
29. García, L., Zamora, J., Mojena, L., "Informe sobre la preparación pre metalúrgica de los escombros lateríticos de los yacimientos Pinares de Mayarí y Martí para su fusión. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid, 1-42, 1989.
30. Guerasimov, Y., Curso de Química Física. Cuarta edición. Editorial Mir, Moscú, 47- 48, 1977.
31. Guliaev A., Metalografía 1. Segunda edición. Editorial MIR. Moscú, 1978.
32. Gordon, Y., y otros., "Methodology and results of ironmaking technology". Selection for specific site conditions. Conference of ITMK3 family, Kiev, Ukraine, 2009.
33. Isidro, A., Ortiz, J., y otros., "Proceso de obtención de acero a partir de un mineral de hierro residuo de la producción de níquel". Revista VIII Congreso Internacional de Metalurgia Oviedo. 1(1) 199- 205, 1988.
34. 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>.

35. GEO-0-105. Informe geológico., "Sobre las labores de exploración geológica del yacimiento de hierro y níquel de Nicaro efectuadas desde 1939 hasta 1961 con cálculos de reservas". Nicaro. 2-20, 1962.
36. International Energy Agency., Precios del carbón, 2014.
37. Jerez, A., y otros., "A method for the kinetic analysis of non-isothermal decomposition reactions of solids. Thermochemical Acta.113 – 115, 1987.
38. Jiang Xinfang., Ferroníquel (NPI) Production from laterite Nickel ore China. Editorial Tsingshan. China, 2013.
39. Klaus, A; y otros., Diseño y análisis de experimentos. Editorial YonWilleSons. Estados Unidos, 2005.
40. Kobe Steel LTD., "Worlds first commercial ITKM plant successfully begins production". www.Kobelco.co.jp, 2011.
41. Leovina, V., Ortiz, J., y otros., "Reducción de mezclas de hierro y níquel en calentamiento lineal". Revista MISIS Moscú. UDK 669.046.46, 26-30, 1985.
42. López, F., Nieto, J., Ortiz., "Determinación de los parámetros energéticos en un proceso de molienda de escombros lateríticos". Revista Metalurgia. Madrid, 24(4).255- 259, 1988.
43. Madias, J., "Producción de hierro primario". Revista Acero Latinoamericano. 533 (1) 40-42, 2012.

44. Man, Y., y otros., "Influence of temperature and time on reduction behavior in iron ore coal composite pellets" Journal homepage, www.elsevier.com/locate/powtec, 2014.
45. Mikko, A., y otros., "Characterization of iron oxide thin films". Surfa and interface Analysis. 36(1)104-106, 2004.
46. Mojena, L., Widodo, S., García, L., "Proceso de obtención de Lupias Mejorado (PLM) a partir de los desechos sólidos de la producción de níquel (Colas de Nicaro)". XI Congreso Internacional de Reciclaje. Ministerio de la Industria Sideromecánica. Centro de Investigaciones Metalúrgicas. La Habana, 2011.
47. Metalbulletin, december, 2013.
48. Metalbulletin, December, 2014.
49. MINITEC- Instituto de Mini tecnologías de Brasil., "Sobre el costo de un mini alto horno de 150 mil t/año para arrabio en Brasil", 2013.
50. Moldenke, R., Bethlehem Mayarí Pig Iron. Editorial Bethlehem. Estados Unidos, 102-103, 1923.
51. Nacer, O., "Informe Características y aplicaciones del acero Mayarí, Centro Coordinador para el norte de Oriente y Nuevitas, Archivo Biblioteca., Centro de Investigaciones Siderúrgicas de Nicaro. 1-5,1976.
52. Nogueira, A; Mourao, M., "Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets". Materials Research. ISSN 1516- 1439. Sao Carlos. 13(2) 392-395, 2010.
53. O'Connor, F., W. Cheung. M. Valix., "Reduction roasting of limonite ores: effect of hydroxylation". Journal of mineral processing. 80(1) 88-99, 2006.

54. Ortiz, J., Vladimir, A., Vacilevna V., "Análisis termomagnético de fases a productos de la reducción conjunta de óxidos de hierro y níquel". Revista Minería y Geología. 1(1) 35- 40, 1987.
55. Ortiz, J y otros., "Regularidades cinéticas en el proceso de reducción conjunta de óxidos de níquel y de hierro en condiciones no isotérmicas". Revista Metalurgia. Madrid. 24(6) 367-37,1988.
56. Ortiz J., Matos, J., "Investigaciones pre metalúrgicas de los escombros lateríticos de Pinares y Martí para su fusión". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid, 1- 22, 1988.
57. Ortiz, J., "Reducción carbotérmica y obtención de arrabio a partir de minerales lateríticos cubanos", Congreso Metalúrgico Cubano. CD Metánica, 2009.
58. Ortiz, J (a)., "Proceso de reducción de un mineral laterítico hasta la obtención de arrabio ". Congreso Metalúrgico Cubano. CD Metánica, 2010.
59. Ortiz, J., "Reporte Técnico sobre el Catalog 180. Bethlehem Steel Export Corporation 1946", Centro de Investigaciones Siderúrgicas de Nicaro. 1- 12, 2010.
60. Ortiz, J., "Objetivos Estratégicos Grupo Industrial de la Siderurgia ACINOX", GESIME, La Habana, 2013.
61. Ortiz J., Llópiz J., "Regularidades cinéticas de la reducción con hidrógeno de la laterita ferruginosa". Revista Minería y Geología. 30(1) 51- 61, 2014.

62. Ortiz J., Llópiz J (a)., "Regularidades cinéticas de la reducción con carbón de la laterita ferruginosa. Revista Minería y Geología. 30 (2) 41-51, 2014.
63. Ortiz, J., "Reducción carbotérmica de la laterita ferruginosa". Ponencia presentada en el Congreso Metalúrgico, Evento Cubaindustrias, 2014.
64. Ortiz, J., "Objetivos Estratégicos". Órgano Superior de Dirección. OSDE. GESIME .Grupo Empresarial Sideromecánico. La Habana, 2015.
65. Ortiz, J., Pons, J., Llópiz, J., Solicitud de patente para la producción de arrabio con níquel a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí. OCPI, 2015.
66. Prakash, S., "Non-isothermal kinetics of iron ore reduction". Ironmaking Steelmaking. Inglaterra. 21(3) 237-243, 1994.
67. Pons, J., Andrade, S., Gutiérrez, D., "Estudio preliminar de los escombros lateríticos con fines siderúrgicos". Parte I. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, 1995.
68. Pons, J., "Producción de Níquel Pig Iron (NPI) en China". Reporte Técnico. Moa, 1-14, 2013.
69. Ramírez, M., Utilización de los escombros lateríticos de Zona A, yacimiento Moa occidental en el proceso de descarburización del acero ACI HK-40. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias. Moa, 2010.
70. Reyes L., "Pasaporte de la muestra N^o 2 de escombros lateríticos de Mina Martí". Archivo Laboratorio CIS, 1987.

71. Rodríguez, A., y otros., "Reevaluación de los recursos y reservas de Pinares Este y Nicaro". Ministerio de la Industria Básica. Empresa Geólogo Minera Oriente, 1987.
72. Ross, H.U; Adams, D., Marshall, T., "Physical chemistry. In: Direct Reduced Iron Technology and Economics of Production Use, Chapter 3". AIME, USA, 9-48, 1980.
73. Romero, M., Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria niquelífera. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas. Ciudad de La Habana, 1991.
74. Romero, M., Llópez, J., "Expresiones analíticas para los modelos cinéticos para la reducción a temperatura programada de la ecuación generalizada de Kissinger. Revista Minería y Geología. 3(4) 78-86, 2004.
75. Romero, M., Llópez, J., "Investigación cinética del carbonato básico de níquel industrial purificado. Revista Minería y Geología. XXI (4) 78-86, 2005.
76. SMM- Shanghai Metals Market. Jan 11. V (11), 2013.
77. Srb, J., Ruzickova, Z., Developments in Mineral Processing Pelletization of Fines. V-7. ELSEVIER. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 310-311, 1988.
78. Santos, R; Jones, J; Vieira, J., "Hot metal strategies for the EAF industry". Steel Technology. February. 31-37, 2009.

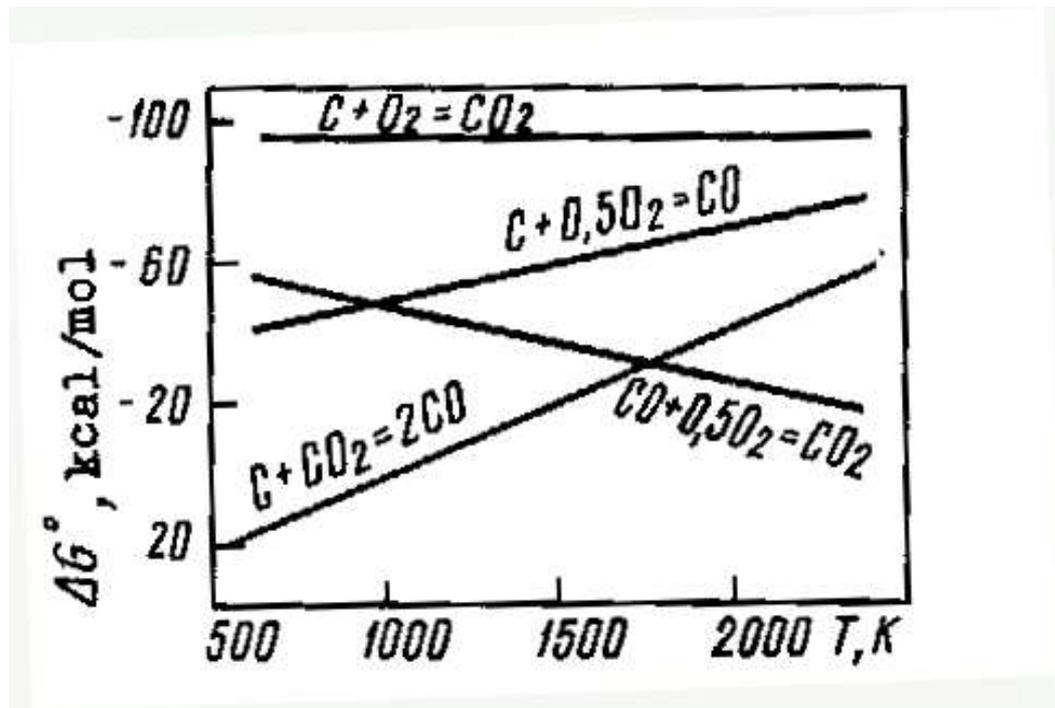
79. Sanchez, E; Criado, A; Perez, A., "Kissinger Kinetic Analysis of data obtained under different heating schedules". Journal of thermal Analysis and calorimetry. 94(2) 427-432, 2008.
80. Serov, G., Métodos fisicoquímicos de investigaciones de procesos metalúrgicos, Instituto de Acero y Aleaciones, Editorial MISIS Moscú, 14-16, 1978.
81. Siemens-vai.com/CPT., "Nueva tecnología de peletización en tambor", 2013.
82. Sohn, Y., Milton, E., Cinética de los procesos de la metalurgia Extractiva, Editorial Trillas, 25-26. 1986.
83. Suwardjo, W., "Beneficio y posibilidades de utilización siderúrgicas escombros de minerales lateríticos cubanos". Boletín ICT, SIME Habana. 1(1) 12-16, 1982.
84. Suwardjo, W., Tecnología de calcinación de pellets calcinados de de Moa. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias. Instituto del acero y las Aleaciones. Moscú, 1983
85. Steel Statistical Yearbook, 2012.
86. Steel Business Briefing, 2014.
87. Trotman J., "Solución parcial al déficit de chatarra ferrosa en Cuba". Congreso Metalúrgico Cubano. CD Metánica, 2010.
88. Valix, M., W. Cheung., "Isothermal reduction kinetics at 900-1100 °C of NiFeO₄ sintered at 1000 - 1200 °C". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73(1) 123-129, 2005.
89. Vanikou, A., y otros., Teoría de los procesos piro metalúrgicos, Editorial Vneshtorizdat, Moscú, 497 -498, 1981.

90. Yang, X, y otros., "Reducción de pellets de un mineral de hierro con contenidos de carbón en condiciones no isotérmicas". Acta Chemical Metallurgia, China, 13(5)1059-1067, 2010.
91. Yusfin, I., y otros., Teoría de la metalización de minerales de hierro. Editorial Metalurgia, Moscú, 83-94, 1982.
92. Wang, P., "The technical economy of laterite nickel ore", Hanking Group. China, 2013.
93. Warren, B., "Producción de lupias de ferroníquel en horno rotatorio", Buró de Minas, Reporte de Investigación 5638.1.19, Washington. 1960.
94. World Coal Association. "Coal Statistics", 2011.
95. World Direct "Reduction Statistics", 2013.
96. Zhau, Z., y otros., "Effects of CaO on precipitation morphology of metallic iron in reduction of oxides under CO atmosphere", Journal of Iron and Steels Research, International, 20(7) 16-24, 2013.
97. Zhucheng, H., y otros., " Mechanisms of strength decrease in the initial reduction of iron ore oxide pellets". Journal homepage, www.elsevier.com/locate/powtec, 2012.

ANEXOS

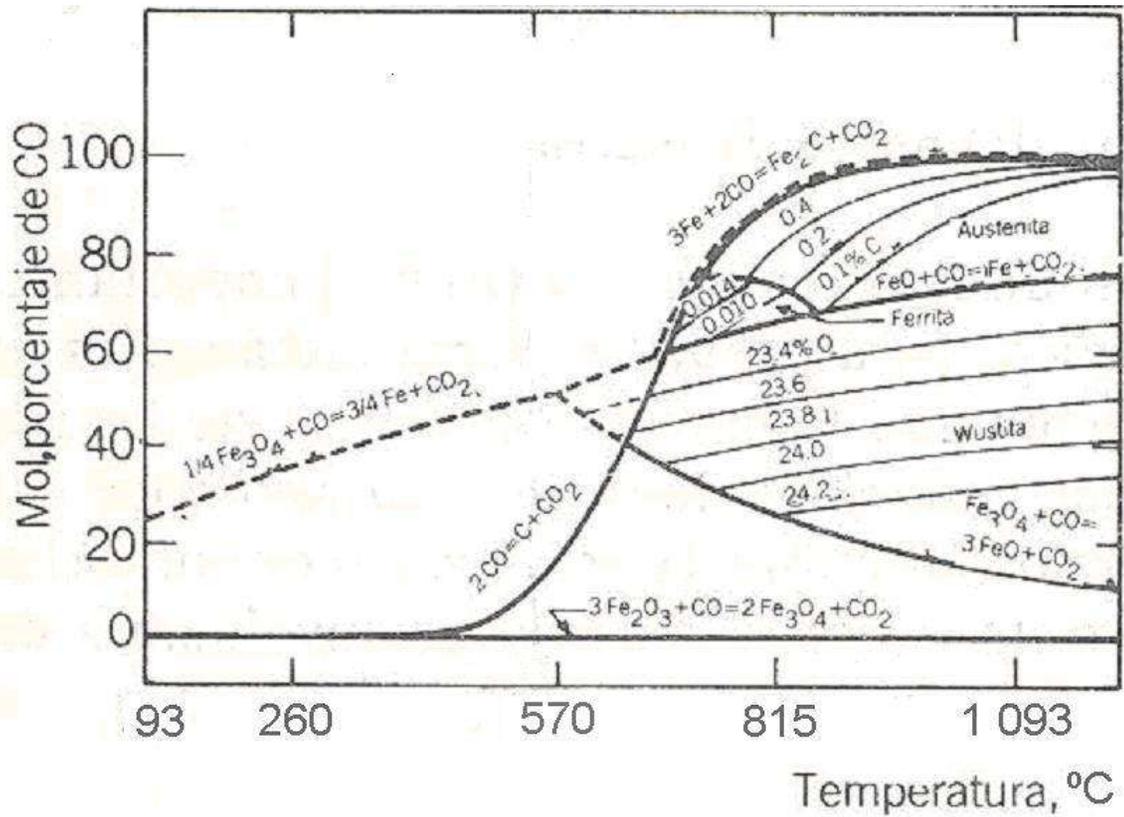
Anexo 1

Dependencia de la energía libre con relación a la temperatura de la reacción de interacción del oxígeno con el carbono. (Sonh, 1986).



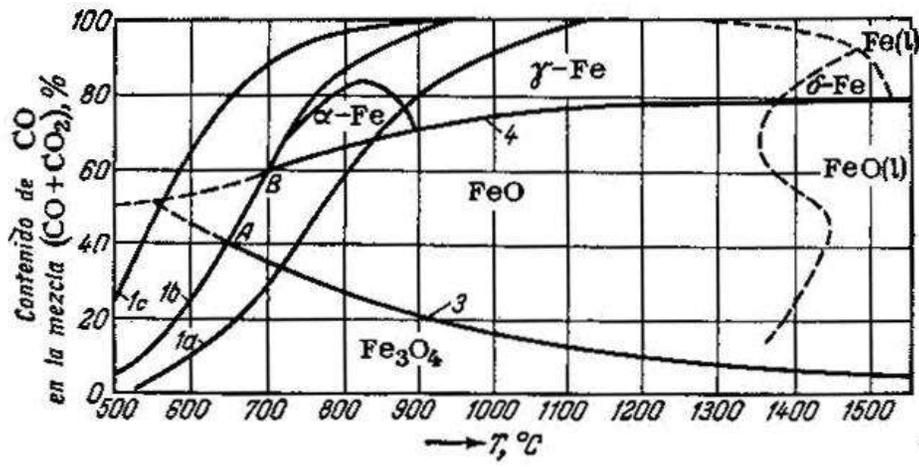
Anexo 2

Diagrama de equilibrio para la reducción de los óxidos de hierro con monóxido de carbono. (Sohn, 1986).



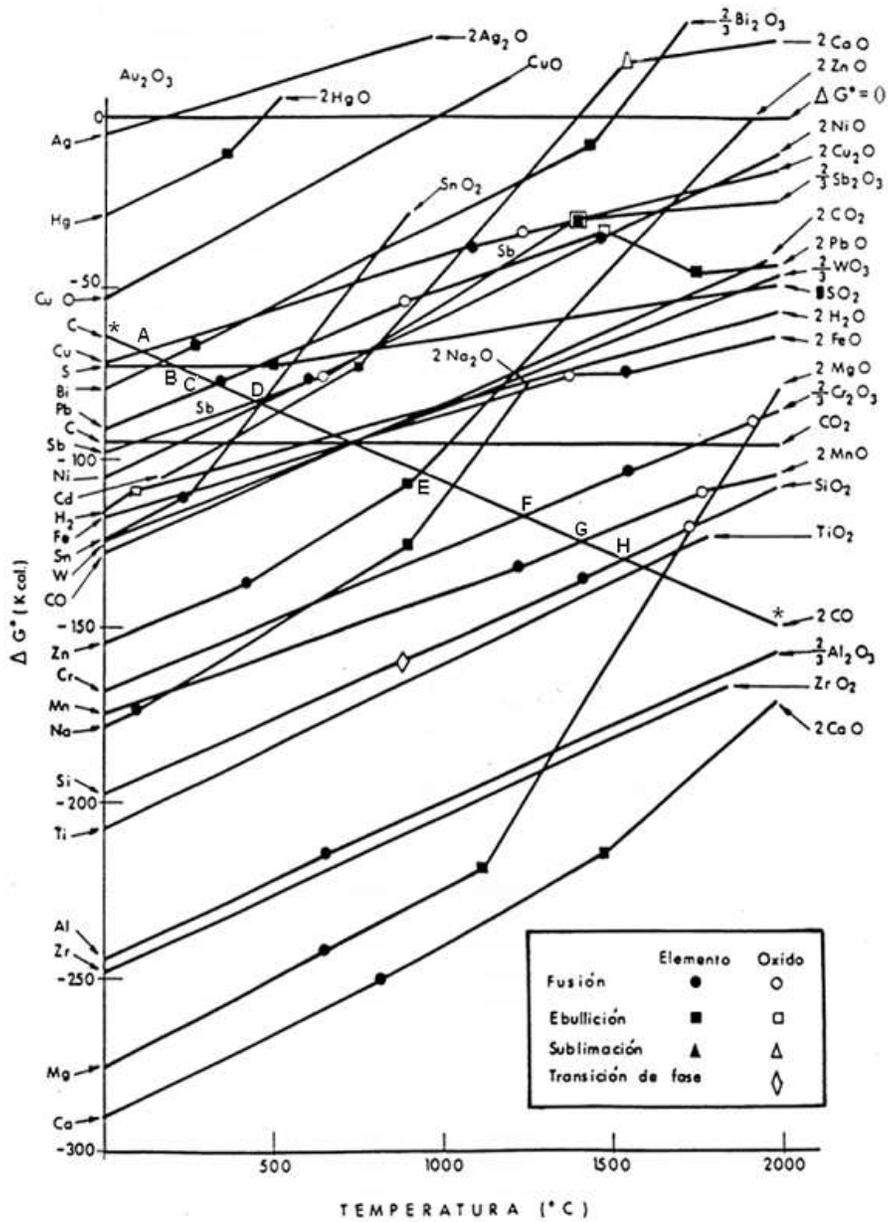
Anexo 3

Equilibrio de los óxidos de carbono con los óxidos de hierro. (Guerasimov, 1977).



Anexo 4

Diagrama de Ellingham. Valores de energía libre para la formación de distintos óxidos. (Vaniukou, 1981).



Anexo 6

Tabla 1 Análisis de la varianza para la variable grado reducción del hierro.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A: Temp.	1,2049	1	1,2049	218,44	0,0000
B: Basicidad	0,124137	1	0,124137	22,51	0,0003
AA	0,00364301	1	0,00364301	0,66	0,4300
AB	0,000904429	1	0,000904429	0,16	0,6916
BB	0,012351	1	0,012351	2,24	0,1568
Error Total	0,0772221	14	0,00551586		
Total (corr.)	1,45485	19			

R-cuadrado = 94,6921 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 92,7964 por ciento

Error Estándar de Est. = 0,0742689

Error absoluto de la media = 0,0529722

Estadístico Durbin -Watson = 2,25812 (P= 0,2975)

Tabla 2. Resultados del análisis de regresión múltiple

Variable dependiente: Grado de reducción del hierro

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	P-Valor
-----------	------------	----------------	---------------	---------

Anexo 6 (continuación)

CONSTANTE	-2,7922	0,214676	-13,0065	0,0000
Basicidad	0,285935	0,0582994	4,90459	0,0001
Temperatura	0,00230455	0,00015589	14,7835	0,0000

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F
--------	-------------------	----	----------------	------------

Modelo	1,36044	2	0,680219	122,48
Residuo	0,0944104	17	0,00555355	

Total (Corr.) 1,45485 19

R-cuadrado = 93,5106 porcentaje

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 92,7472 porcentaje

Error estándar de est. = 0,0745222

Estadístico de Durbin-Watson = 1,75345 (P=0,3156)

A partir de la tabla 2 se obtiene la ecuación de regresión del modelo ajustado:

Grado reducción = -2,7922 + 0,285935*Basicidad +
0,00230455*Temperatura

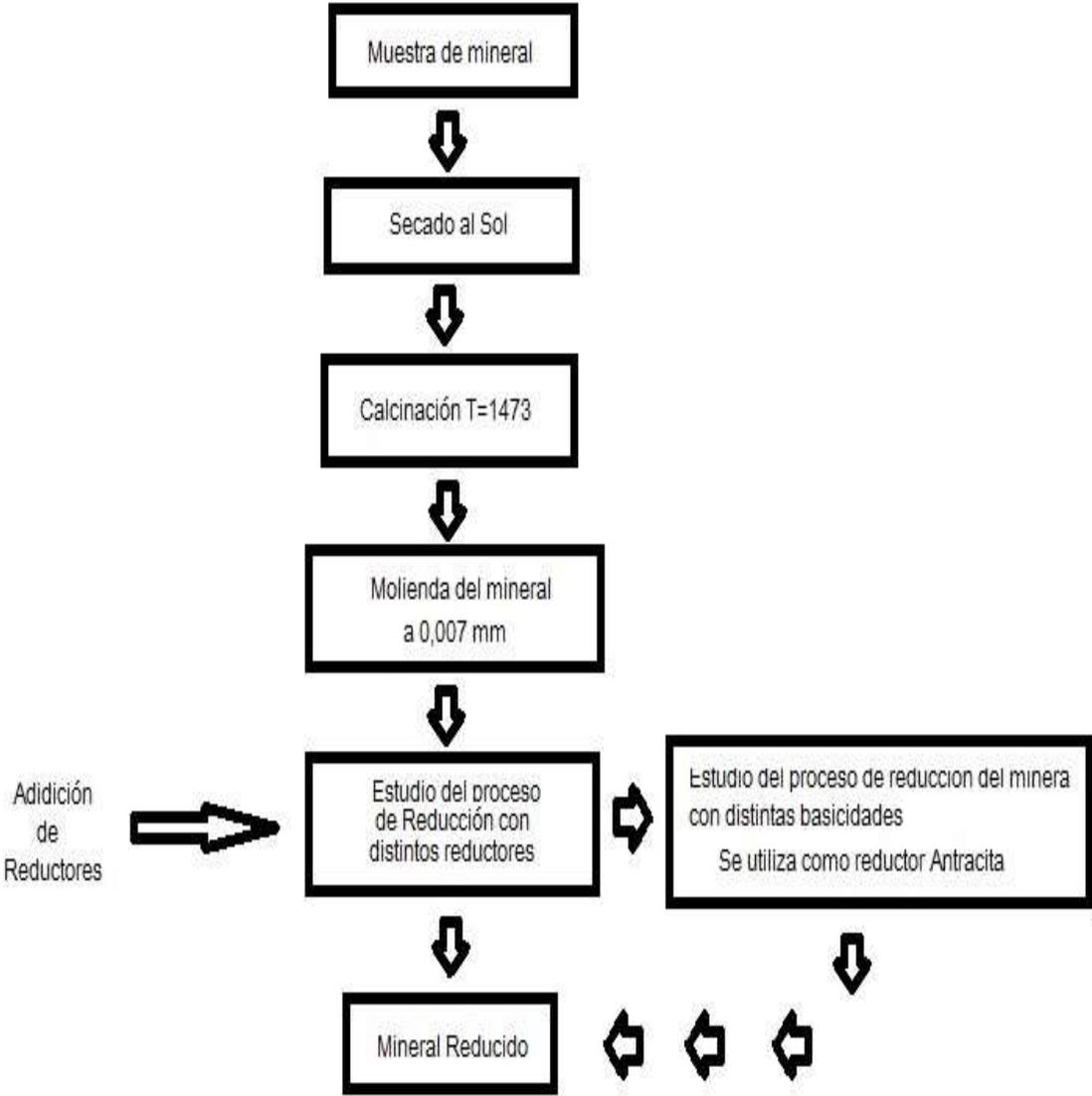


Diagrama para la Investigación del proceso de reducción por el método termogravimétrico.

Anexo 8

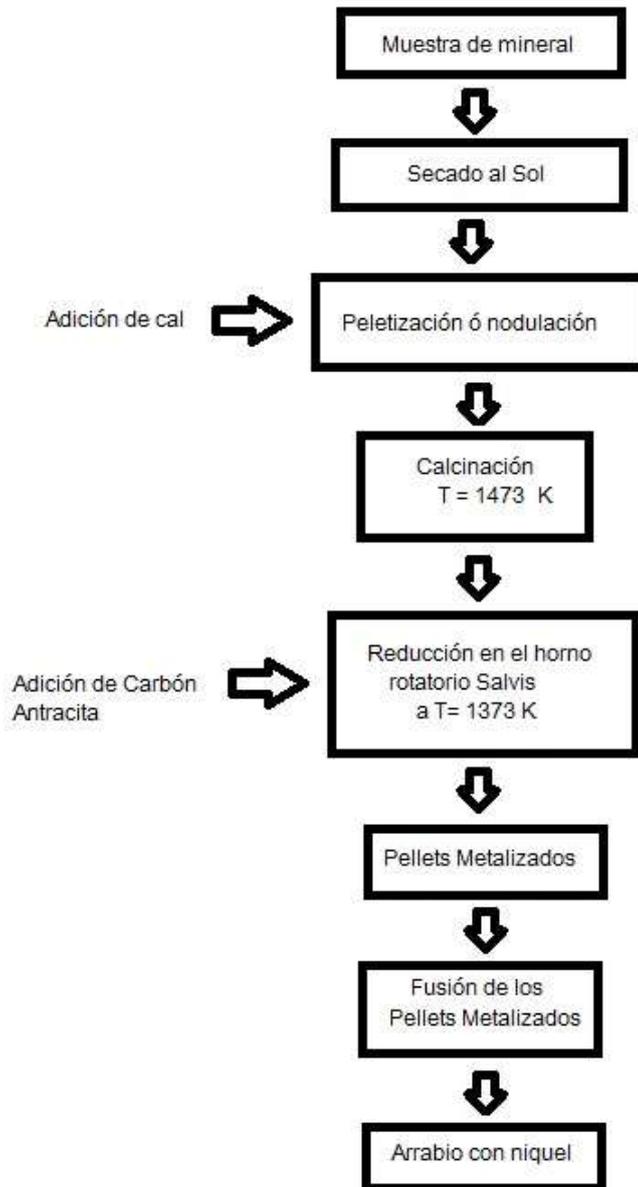


Diagrama del proceso de investigación en el horno rotatorio de laboratorio Salvis.

Anexo 9

Resultados de la determinación de los parámetros cinéticos

N	α	$d\alpha/dT$	T	1/T	-E/RT	$e^{-E/RT}$	E
1	0.0008	0.00046	983	0.0010	-5.954	0.002	48638,5962
2	0.0122	0.000191	1018	0.00098	-5.749	0.0031	48638,5962
3	0.0142	0.000087	1053	0.00094	-5.558	0.0038	48638,5962
4	0.0183	0.000234	1088	0.00091	-5.379	0.0046	48638,5962
5	0.0306	0.00035	1123	0.00089	-5.212	0.0054	48638,5962
6	0.0428	0.000466	1158	0.00086	-5.054	0.0063	48638,5962
7	0.0632	0.000816	1193	0.00083	-4.906	0.0074	48638,5962
8	0.00999	0.001457	1228	0.00081	-4.766	0.0085	48638,5962
9	0.1652	0.003731	1263	0.00079	-4.634	0.0097	48638,5962
10	0.3611	0.005013	1298	0.00077	-4.509	0.011	48638,5962
11	0.5161	0.004313	1333	0.00075	-4.390	0.012	48638,5962
12	0.663	0.003149	1368	0.00073	-4.278	0.013	48638,5962
13	0.7365	0.001981	1403	0.00071	-4.171	0.0154	48638,5962
14	0.8017	0.001621	1438	0.00069	-4.070	0.0170	48638,5962
15	0.85	0.001042	1473	0.00067	-3.973	0.0188	48638,5962

Anexo 9 (continuación)

Resultados de la determinación de los parámetros cinéticos (continuación).

N	y	A	x	c = y- Ax
1	0.00046	2.5 E-06	2.00 E-06	4.60E-04
2	0.00019	2.5 E-06	3.88 E-05	1.90E-04
3	0.000087	2.5 E-06	5.47E-05	8.70E-05
4	0.000234	2.5 E-06	7.61E-05	2.34E-04
5	0.00035	2.5 E-06	1.67E-04	3.50E-04
6	0.000466	2.5 E-06	2.73E-04	4.66E-04
7	0.000816	2.5 E-06	4.68E-04	8.16E-04
8	0.001457	2.5 E-06	8.50E-04	1.46E-03
9	0.003731	2.5 E-06	1.60E-03	3.73E-03
10	0.005013	2.5 E-06	4.01E-03	5.01E-03
11	0.004313	2.5 E-06	6.40E-03	4.31E-03
12	0.003149	2.5 E-06	8.62E-03	3.15E-03
13	0.001981	2.5 E-06	1.10E-02	1.98E-03
14	0.001621	2.5 E-06	1.36E-02	1.62E-03
15	0.001042	2.5 E-06	1.53E-02	1.04E-03

Anexo 10

Expresiones analíticas para determinar el modelo cinético. (Romero, 2004).

No	Modelo	f(α)
1	N2	$\alpha^{1/2}$
2	N3	$\alpha^{1/3}$
3	NL	α
4	N4	$\alpha^{3/4}$
5	N5	$\alpha^{2/3}$
6	PT	$\alpha(1-\alpha)$
7	R-S	$\alpha^{2/3}(1-\alpha)^{2/3}$
8	G1	$(1-\alpha)$
9	G2	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
10	G3	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$
11	G4	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$
12	G5	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{4/5}$
13	G6	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
14	G7	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/5}$
15	G8	$(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$
16	R	1
17	R1	$(1-\alpha)^{1/3}$
18	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$
19	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$
20	D	α^{-1}
21	D1	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$
22	D2	$(1-\alpha)^{2/3} (1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
23	D3	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
24	D4	$(1-\alpha)^{2/3} ((1+\alpha^{1/3}-1)^{-1})$
25	D5	$(1-\alpha)^{4/3} (1-\alpha^{1/3}-1)^{-1}$
26	S	$(1-\alpha)^2$
27	T	$(1-\alpha)^3$

Anexo 11

Registro de los resultados por las expresiones de Achar y Jerez para la determinación del modelo cinético.

Resultados del Método de Jerez						

No. de Pares (T,α):15		t(0.05,13):2.160				
No	Modelo	Intercepto	E/R	r	Err.Std.Est	Pexp

1	N2	-18.5468	-10016.9012	0.6214	108.23	8.62
2	N3	-21.7908	-9527.4538	0.6204	105.95	8.14
3	NL	-8.8147	-11485.2431	0.6454	119.61	9.26
4	F-T	-9.8147	-11485.2431	0.6454	119.61	9.26
5	B1	-29.2788	-8548.5592	0.5860	103.99	6.80
6	R-S	-15.9694	-10506.3485	0.6389	111.31	8.97
7	R	-28.2788	-8548.5592	0.5860	103.99	6.80
8	G3	-16.0082	-10508.2093	0.6370	111.31	8.97
9	B4	-14.3494	-10753.1658	0.6415	113.13	9.09
10	G2	-19.3258	-10018.2968	0.6315	108.23	8.62
11	R2	-28.7788	-8548.5592	0.5860	103.99	6.80
12	R3	-28.9454	-8548.5592	0.5860	103.99	6.80
13	R1	-28.6121	-8548.5592	0.5860	103.99	6.80
14	D	-47.7428	-5611.8752	0.3840	118.71	2.25
15	G7	-17.3332	-10312.2443	0.6364	109.98	8.85
16	G5	-13.3541	-10900.1394	0.6428	114.30	9.15
17	D1	-48.1846	-5609.0839	0.3838	118.73	2.25
18	D2	-48.6913	-5609.4043	0.3838	118.73	2.25
19	D3	-48.3580	-5609.4043	0.3838	118.73	2.25
20	D4	-47.2333	-5634.3586	0.3858	118.55	2.27
21	JANDER	-48.3580	-5609.4043	0.3838	118.73	2.25
22	D5	-49.6913	-5609.4043	0.3838	118.73	2.25
23	G6	-22.6435	-9528.3843	0.6205	105.95	8.14
24	G8	-24.3023	-9283.4280	0.6135	105.13	7.85
* - indica intercepto no significativo para el 95% de confianza.						
Resultados del Método de Achar						

No. de Pares (T,α):16		t(0.05,14):2.160				
No	Modelo	ln(A) ± i.c.	A	E/R ± i.c.	r	Err.Std.Est

1	N2	-8.779±65.946	1.9E-0004	-817.53±650.92	0.1772	9.3E-0001
2	N3	-3.329±64.521	8.1E-0004	860.97±640.87	-0.1891	9.1E-0001
3	NL	-11.127±73.065	2.5E-0006	-5853.02±704.88	0.7856	1.0E+0000
4	F-T	-7.107±73.065	1.4E-0004	-2711.56±654.37	0.5106	9.3E-0001
5	B1	1.589±63.294	6.2E-0001	7359.42±533.01	-0.8925	7.6E-0001
6	R-S	-8.548±67.873	6.5E-0004	-401.72±604.87	0.0948	8.6E-0001
7	R	-2.431±63.294	1.5E-0002	4217.96±633.91	-0.6901	9.0E-0001
8	G3	-5.370±67.870	7.8E-0004	-260.50±599.94	0.0621	8.6E-0001
9	G4	-6.240±69.009	3.3E-0004	-1212.99±612.88	0.2729	8.7E-0001
10	G2	-3.631±65.943	4.4E-0003	1644.48±576.78	-0.3783	8.2E-0001
11	R2	-0.421±63.294	1.1E-0001	5788.69±566.25	-0.8260	8.1E-0001
12	R3	0.249±63.294	2.1E-0001	6312.27±550.90	-0.8541	7.9E-0001
13	R1	-1.091±63.294	5.6E-0002	5265.11±585.44	-0.7901	8.4E-0001
14	D	6.265±72.505	8.8E+0001	14288.94±715.48	-0.9440	1.0E+0000
15	G7	-4.675±67.041	1.6E-0003	501.49±590.22	-0.4209	8.4E-0001
16	G5	-6.762±69.745	1.9E-0004	-1784.49±621.05	0.3808	8.9E-0001
17	D1	8.009±72.518	5.0E+0002	15647.84±655.46	-0.9598	9.4E-0001
18	D2	8.950±72.517	1.3E+0003	17242.65±598.94	-0.9719	8.6E-0001
19	D3	7.610±72.517	3.4E+0002	16195.49±631.80	-0.9649	9.0E-0001
20	D4	3.627±72.405	6.3E+0000	13110.04±736.44	-0.9307	1.1E+0000
21	JANDER	7.205±72.517	2.2E+0002	16195.49±631.80	-0.9649	9.0E-0001
22	D5	12.970±72.517	7.2E+0004	20384.10±597.08	-0.9797	8.5E-0001
23	G6	-1.891±64.518	2.5E-0002	3549.46±557.63	-0.6740	8.0E-0001
24	G8	-1.021±64.005	6.0E-0002	4501.95±549.70	-0.7612	7.8E-0001

Anexo 12

Insumos para la producción de una tonelada de prerreducidos a partir de los escombros lateríticos de Mina Martí.

Insumo	U/m	Precios , usd/t	Insumo por t, prerreducido	usd/t
Mineral	t	30.00	2.00	60.00
Cal	t	35.00	0.20	7.00
Fuel oíl	t	651.20	0.02	13.10
Antracita	t	150.00	0.30	45.00
Electricidad	Kw/h	0.10	82.00	8.20
Agua	m ³	0.01	10.14	0.10
L. refractarios	m ³	700.00	0.008	5.60
F. de trabajo	(1)	2.50	0.25	0.70
Mantenimiento				10.00
Depreciación				8.00
Otros				12.00
Total				169.70

Nota: (1) - horas hombres.

Anexo 13

Costos de producción de una tonelada de arrabio con níquel (NPI) en un mini alto horno.

Parámetro	U/m	Unidades x t, metal	Costo (\$) x t	Importe (\$) x t
Coque	t	0.400	163.00	65.00
Carbón antracita	t	0.120	100.00	12.00
Prerreducidos.	t	1.30	160.7	208.9
Fundentes	t	0.128		12.8
Materias primas				298.70
Fuel	t	7.68	7.00	53.76
Oxígeno	m ³	104.90	0.04	4.20
Aire	m ³	1.08	2.60	2.80
Vapor para estufas	m ³	0.02	5.50	0.11
Energía eléctrica	kwh	60.00	0.05	3.00
Agua	m ³	0.70	0.65	0.46
Mantenimiento	usd/t	0.02	130.435	2.61
Consumibles				66.94
Otros gastos				38.68
Costos por tonelada de arrabio.				404.32

Nota: El precio del coque y la antracita se consideran promedio, se importa a granel, trimestralmente.