

Análisis termodinámico del proceso de endurecimiento de pelet de mineral de hierro

Thermodynamic analysis of the
hardening process on iron ore pellet

M.C. Violeta Macías Rodríguez*, Dr. Jesús Emilio Camporredondo Saucedo**,
Dra. María de Jesús Soria Aguilar**

*Egresada de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Facultad de Metalurgia,
Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57 km 5, Monclova, Coahuila, C.P 25700, México.
** Profesor de tiempo completo de la Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila,
Carr. 57 km 5, Monclova, Coahuila, C.P 25700, México.
Contacto E-mail: emiliocamporredondo@uadec.edu.mx

RESUMEN

El presente estudio está enfocado en la dilucidación de la fenomenología fisicoquímica de la etapa de endurecido de pelet de mineral de hierro. Empleando el método de minimización de energía libre de Gibbs se desarrolló un diagrama de equilibrio propio del endurecido del pelet, el cual muestra la evolución de las fases en equilibrio en función de la historia térmica, el sistema inicial está dado mediante el análisis químico del pelet verde, antes de ser introducido en el horno. Esta parte del estudio se validó mediante resultados de difracción de Rayos X.

Se analizó el proceso industrial de peletización mediante un balance de materia y energía que integra mediciones de flujos de los materiales de alimentación, análisis químicos del mineral, caudales máxicos de aditivos, flujo de gas para combustión, aire inyectado a quemadores, flujo y análisis químico de gases de chimenea. El balance de materia y energía del endurecido de pelet permite determinar la energía requerida por la fusión parcial del mineral de hierro en combinación con la disociación de aditivos como la caliza y dolomita, la energía necesaria para la eliminación de humedad, los calores sensibles arrastrados por las corrientes de salida y las pérdidas de calor a través de las paredes del horno.

Palabras clave: Endurecimiento de pelet, mineral de hierro, transformaciones de fases.

ABSTRACT

The present study is focused on the energetic evaluation and in the elucidation of the physicochemical phenomenon of the stage of hardened of pellet, using the method of minimization of free energy of Gibbs was developed a equilibrium diagram of the pellet induration process, which shows the evolution of the phases in balance depending on the thermal history, the initial system is given by means of the chemical analysis of the green pellet, before being introduced in the oven. This report of the study was validated by means of results of diffraction of X-rays.

The industrial-scale process for pellets production was analyzed based on a heat and material balance that includes measurements of flows of raw materials, chemical analysis of the iron ore, additives, gas flow for combustion, air injected to burners, flue gases analysis. The heat and material balance of pellet induration process allows the determination of the energy needed by the incipient melting of the iron ore in combination with the additives as the limestone one and dolomite, the energy necessary for the elimination of moisture, the specific heats dragged by the currents of exit and the heat losses across the walls of the oven.

Key words: Pellet induration, iron ore, phase transformation.

Introducción

Los pelets de mineral de hierro son producidos industrialmente a partir de finos de mineral de hierro concentrado desde la década de los 60's con el objetivo de alimentar a los altos hornos y recientemente los hornos de reducción directa. En la producción de pelet de finos de mineral de hierro concentrado (hematita -Fe₂O₃, o magnetita -Fe₃O₄) son agregados algunos aditivos tales como la caliza, dolomita y bentonita con agua en los discos de boleó o en la pulpa para producir bolas verdes con un diámetro de 9 a 16 mm. Estas bolas verdes son introducidas al horno para su cocimiento sobre un carro formando una cama empacada en donde los pelets son secados y calentados llevándolos a una fusión incipiente, con la finalidad de generar las propiedades mecánicas adecuadas para su uso en proceso de alto horno[1,2].

La alimentación al proceso es continua, en donde el cocimiento ocurre a temperaturas entre 1300 y 1350 °C, el enfriamiento ocurren en dos diferentes zonas del horno.

El proceso de cocimiento, o endurecido por calentamiento, produce aglomerados de tamaño suficiente para ser alimentados en el alto horno y lo suficientemente fuertes para soportar las elevadas cargas dentro del alto horno.

En los años 70's, fue desarrollo del cocimiento del pelet mediante la simulación de procesos. Con los avances de la tecnología computarizada en los años 80's se desarrolló un número importante de modelos de cocimiento de pelets. Inicialmente, el desarrollo de los modelos de cocimiento se dirigió especialmente a los procesos de alimentación continua Lurgi[3,4].

Actualmente en ninguno de los modelos de cocimiento de pelets de mineral de hierro se han tomado en cuenta la fusión incipiente de óxidos complejos, responsables del endurecimiento del pelet cocido. Para determinar la importancia de la fusión parcial y la formación de la fase fundida es indispensable desarrollar un balance de materia y energía para el cocimiento a partir de las propiedades termodinámicas de las silicoferritas de calcio (SFC) utilizando técnicas ampliamente validadas. Las SFC son fases formadas en la fusión incipiente del pelet[5-7].

Metodología y resultados

Los diagramas de equilibrio representan las fases pre-valetientes de un sistema bajo condiciones dadas de concentración y temperatura, a una determinada presión. La presencia y proporción de las fases termodinámicamente estables evolucionan en función de la temperatura, por lo que este tipo de representaciones de los sistemas constituye una herramienta valiosa para el análisis de la transformación de la materia en los procesos.

El diagrama de equilibrio correspondiente al proceso de endurecido, se construyó el software HSC Chemistry for Windows, versión 5.1 de Outokumpu Research. Los cálculos se realizaron empleando concentraciones y proporciones de las especies en el sistema iguales a los valores operativos, enlistados en la Tabla1. Para construir los diagramas se utilizó el módulo Equilibrium Composition. El algoritmo interno del software resuelve el Método de minimización de energía libre de Gibbs.

Tabla 1. Especificaciones de materiales y parámetros operativos del proceso de endurecido de pelet

PELET VERDE		PELET PRODUCTO		GAS COQUE		GAS DE CHIMENEA	
Especie	%, peso	Especies	%, peso	Especie	Concentración		cmol/mol
C	1.0	SiO ₂	3.5	H ₂	59 % vol.	SO ₂	0.015
H ₂ O	9.43	Al ₂ O ₃	0.83	CH ₄	25 % vol.	O ₂	19.012
SiO ₂	3.46	CaO	3.21	CnHm	2.8 % vol.	CO ₂	1.294
Al ₂ O ₃	1.04	MgO	1.39	CO	5 % vol.	N ₂	79.224
CaO	4.12	Fe ₂ O ₃	72.25	CO ₂ + N ₂	7 % vol.	NO	0.453
MgO	1.25	FeO	0.38	O ₂	0.5 % vol.	CO	0.001
CaCO ₃ *MgCO ₃	5.53	P ₂ O ₅	0.060	NH ₃	6.8 gr/m ³		
P ₂ O ₅	0.18	S	0.012	H ₂ S	8 gr/m ³		
S	0.085	TiO ₂	0.54	CO ₂	40 gr/m ³		
MnO	0.199	Na ₂ O	0.08	HCN	1.5 gr/m ³		
TiO ₂	0.471	K ₂ O	0.064	BTX	33 gr/m ³		
Fe ₂ O ₃	63.706	ZnO	0.015	Alquitrán	96 gr/m ³		
FeO	13.066	C	0.027				
Na ₂ O	0.088						
K ₂ O	0.100						
ZnO	0.019						

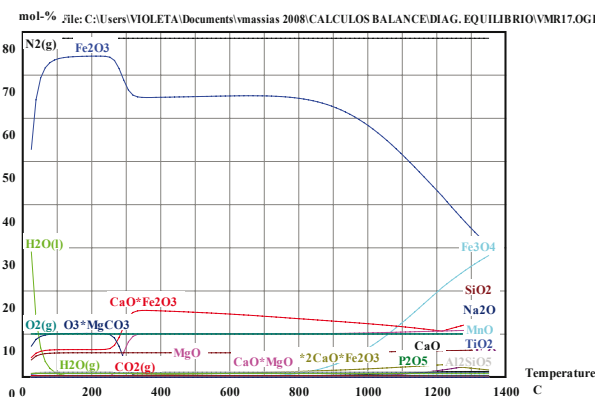
Espacio del horno (origen entrada del horno) comprendido entre:		Temperatura predominante (°C)	Zona del horno
Inicio (m)	Fin (m)		
0	16	57.9	Secado
16	24	422	
24	34	539	
34	46	1151	
46	56	1260	Cocimiento
56	64	1265	
64	76	1146	
76	80	1032	Enfriamiento
80	92	1032	
92	104	1032	
104	116	179	

Otros Parámetros operativos del horno

Velocidad de la máquina 34.5 mm/s
 Caudal de Alimentación de pelet verde 531 Ton/h
 Longitud efectiva 116 m

El diagrama principal construido a partir de los parámetros operativos se ilustra en la Figura 1, en el podemos observar la variaciones de los componentes en equilibrio termodinámico en función de la temperatura, a 1 atm de presión.

Figura 1. Diagrama de evolución de la composición del pelet verde en función de la temperatura.

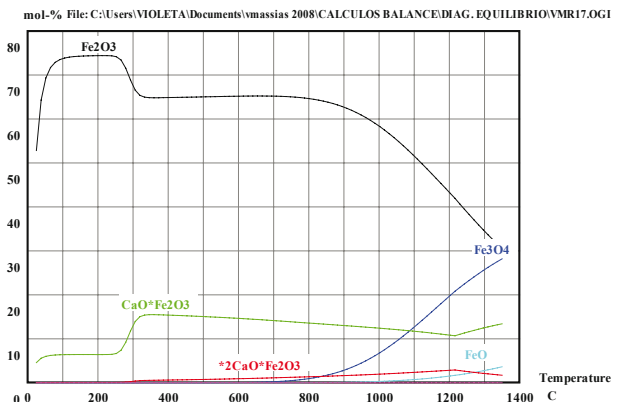


El sistema especificado considera los componentes de la atmósfera gaseosa generados por la combustión de gas coque con aire en exceso. La respuesta del sistema al cambio de temperatura incluye la formación de compuestos de las familias de silicoaluminatos de calcio, ferrosilicatos de calcio, ferritas dicálcicas, ferrosilicoaluminato de calcio, entre los que destacan los siguientes compuestos: CaO*Fe2O3, *2CaO*Fe2O3 y Al2SiO5. También en este diagrama podemos observar claramente un incremento en contenido de Fe2O3, correspondiente a la etapa de calentamiento en una at-

mósfera oxidante que ocurre de acuerdo a la reacción siguiente: $2Fe_3O_4 + \frac{1}{2} O_2 = 3 Fe_2O_3$, con la consecuente disminución en la concentración de Fe3O4.

En la Figura 2 se presenta el diagrama simplificado del sistema, en el que sólo se representa la evolución química de los óxidos de hierro y de las ferritas de calcio, el comportamiento de las especies involucradas concuerda con los resultados reportados por Firth y James [8], quienes mediante estudios experimentales en el laboratorio encontraron una evolución de las fases del sistema similares a las del proceso industrial, tal y como se muestran en el diagrama dado en la Figura 2.

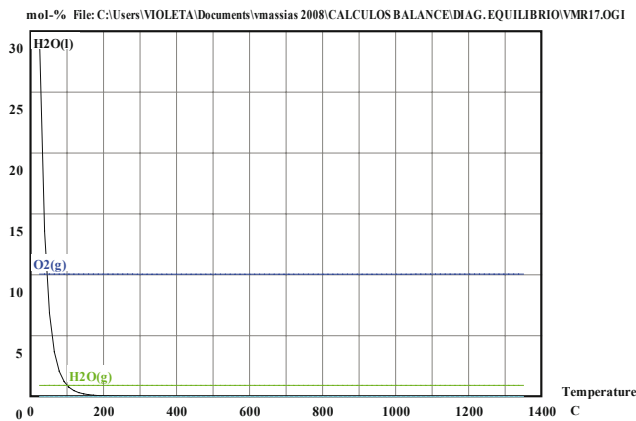
Figura 2. Evolución de la concentración molar de los compuestos de hierro en función de la temperatura.



El secado y la eliminación de agua químicamente combinada son etapas del proceso muy importantes, ya que estos eventos influyen significativamente sobre

la calidad del pelet producto. La Figura 3 constituye el diagrama de equilibrio del agua en el sistema en función de la temperatura. Es notorio que la temperatura a la que ocurre el secado completo del pelet verde es de 230 °C. Evidentemente el H₂O en fase gaseosa inicialmente presente corresponde al vapor de agua generado como producto de combustión del gas coque, el agua asociada a la humedad del pelet disminuye gradualmente por evaporación, conforme se incrementa la temperatura. Es importante enfatizar la importancia del proceso de evaporación del agua sobre la porosidad del pelet y en consecuencia el incremento de la reducibilidad, lo cual finalmente queda de manifiesto en una mayor calidad del producto.

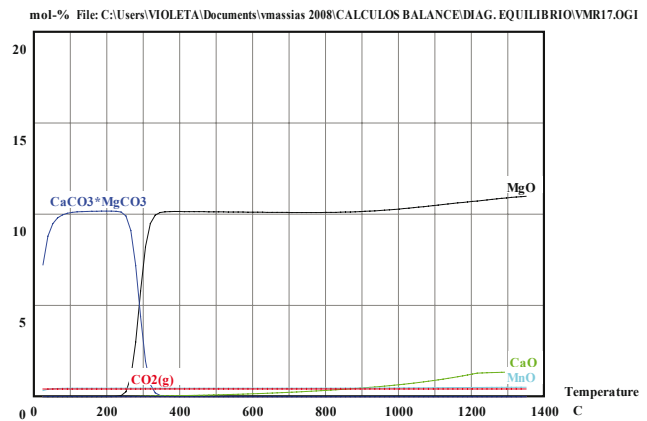
Figura 3. Comportamiento del H₂O (humedad del pelet verde) con respecto a la temperatura.



El proceso de evaporación ocurre con el calentamiento de los pelets y ocurren al menos tres etapas, la difusión a través de la capa límite, difusión a través de las porosidades y la evaporación [9]. La evaporación ocurre en la superficie del pelet [10,11] hasta disminuir a una humedad crítica, por lo que el agua fluye continuamente hacia la superficie del pelet debido a las fuerzas capilares que mantienen la superficie saturada con agua, cuando el contenido de humedad disminuye a un nivel crítico se forma una coraza seca en la superficie del pelet, el valor crítico de la humedad depende de la naturaleza fisicoquímica de la mezcla.

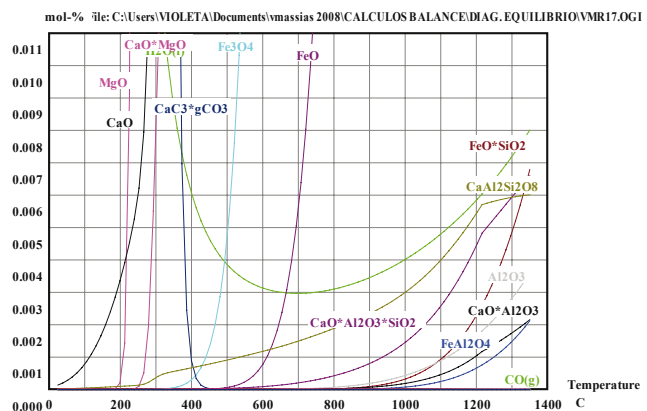
La dolomita es un fundente que se adiciona, en concentraciones de 3 a 5 % para mejorar las propiedades químicas y físicas del pelet verde y del pelet producto. La Figura 4 representa el diagrama de equilibrio de la descomposición del CaCO₃*MgCO₃ en función de la temperatura, se observa claramente la descomposición total a 650 °C. El CO₂ generado por descomposición en carbonatos es incorporado a la corriente de gases del horno.

Figura 4. Disociación del carbonato de calcio y magnesio (dolomita)



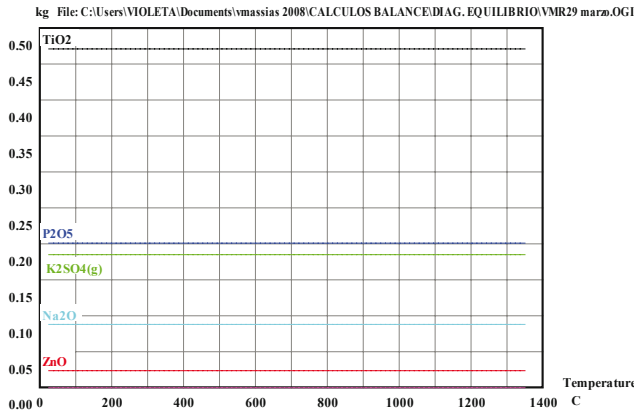
Con el objetivo de generar calor en el seno del pelet se agrega carbón en un rango de concentraciones de 0.7 a 1.3 %, esto permite reducir el tiempo de permanencia en el interior del horno de endurecido, además favorece a la formación de ferritas responsables del endurecimiento del pelet producto, entre las que destacan la familia de los ferrosilicoaluminatos de calcio, mostrada en el diagrama de equilibrio de la Figura 5. La combustión del carbón produce micro porosidades similares a los canales que surgen por la evaporación del agua, favoreciendo la reducibilidad del pelet.

Figura 5. Evolución de SFAC (especies la familia de los FerroSilicoAluminatos de Calcio) en función de la temperatura.



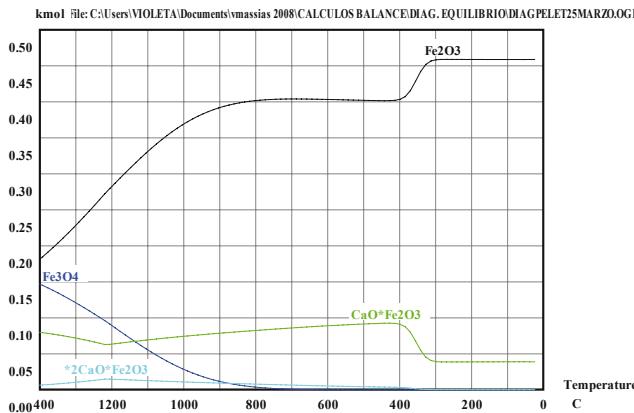
La presencia de óxidos de sodio, potasio y zinc en el mineral de hierro es indeseable debido a los efectos nocivos en el proceso de alto horno. En el diagrama de la Figura 6 se observa que bajo las condiciones prevalecientes en el horno de endurecido, sus concentraciones permanecen casi inalteradas, se observa que la estabilidad termodinámica bajo condiciones de procesamiento induce a una ligera disminución en el contenido de K₂O que corresponde a la formación de K₂SO₄. Este componente no participa en la formación de otros óxidos complejos.

Figura 6. Sistema ZnO-K2SO4-Na2O en función de la temperatura.



La Figura 7 muestra las fracciones molares en equilibrio de la hematita y la magnetita contenida en el sistema, así como de las especies relacionadas químicamente en estos compuestos. El análisis se realiza durante el enfriamiento del pelet cocido. Podemos ver que bajo condiciones de enfriamiento la magnetita se oxida completamente a hematita debido al potencial oxidante de la atmósfera, sin embargo, los resultados de DR-X indican que esto no sucede, lo cual es atribuido a la velocidad del enfriamiento y a algunos otros factores cinéticos como son la difusión del oxígeno hacia la superficie de los granos de magnetita y a través de la capa de producto formada. En consecuencia, el pelet producto presenta una concentración de magnetita cercana al 15 % ya que el sistema se desarrolla sin alcanzar el equilibrio.

Figura 7. Evolución del equilibrio de los óxidos de Fe3O4 y Fe2O3 en función de la temperatura.



Comparación de los diagrama de equilibrio con transacciones reales del sistema

La comparación de los diagramas de equilibrio con las especies obtenidas en el pelet producido, permiten determinar la proximidad de las condiciones en las que el sistema se desarrolla, con respecto a las condiciones

de equilibrio. En el presente estudio se realizó mediante un comparativo con los resultados obtenidos por análisis por Difracción de Rayos X y Espectrometría de Absorción Atómica.

Cada una de las muestras recibidas se obtuvieron sus patrones de Difracción correspondientes en el rango de 3 a 70°2θ los cuales al ser interpretados revelaron la presencia de las especies minerales que a continuación se indican en la Tabla 2..

Tabla 2. Composición mineralógica semicuantitativa de pelets, obtenida por Difracción de Rayos X.

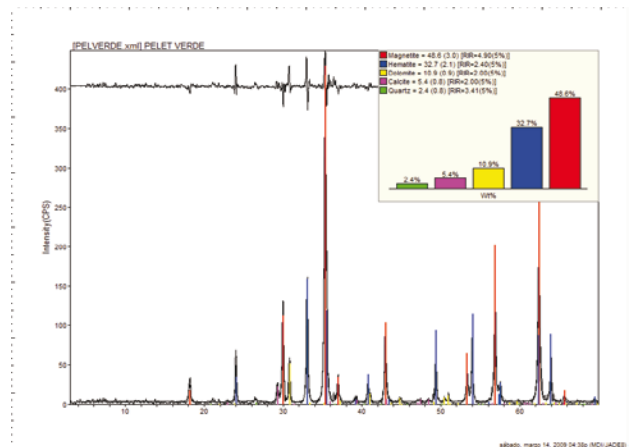
MUESTRA	ESPECIES ENCONTRADAS				
	Magnetita Fe ₃ O ₄	Hematita Fe ₂ O ₃	Cuarzo SiO ₂	Calcita CaCO ₃	Dolomita CaMg(CO ₃) ₂
Pelet Verde	45%	30%	2%	5%	11%
Pelet Producto	15%	84%			

Nota: Los % indicados en esta tabla deberán ser considerados sólo como un estimado de la concentración real de cada fase.

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DR-X), revelan claramente que la hematita y magnetita son las especies predominantes en ambas muestras, siendo en el pelet verde donde se observa mayor proporción de ésta especie. El análisis por DR-X no revela presencia de material amorfo en concentraciones apreciables.

El difractograma de una muestra de pelet verde mostrado en la Figura 8, revela la presencia de magnetita, hematita y sílica, principalmente.

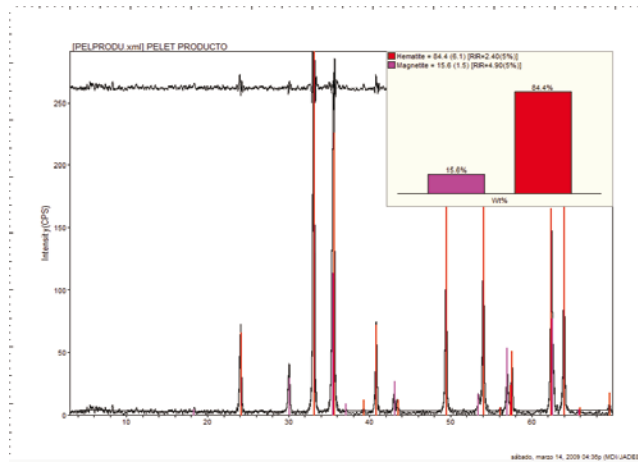
Figura 8. Difractograma de una muestra de pelet verde.



De primordial importancia en este estudio es el análisis del pelet producido, en el difractograma de la Figura 9 se muestran los resultados, es evidente el incremento de hematita hasta una concentración del 85 % y la

disminución de la magnetita a un valor del 15%, este cambio es atribuido a la reacción de oxidación de magnetita a hematita.

Figura 9. Difractograma de una muestra de pelet cocido (producto).



Las Figuras 10 y 11 muestran la comparación entre las concentraciones calculadas empleando el software HSC Chemistry for Windows y las determinadas por el análisis de DR-X para magnetita y hematita respectivamente, la concordancia es bastante buena, con lo que podemos concluir que este tipo de análisis constituye una herramienta poderosa para el estudio de procesos productivos reales.

Figura 10. Comparación de las concentraciones finales de magnetita en el pelet verde y pelet producto, obtenidas por cálculo de equilibrio y por análisis de la muestra.

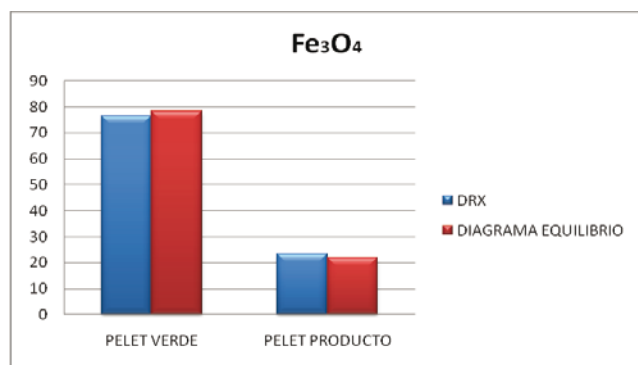
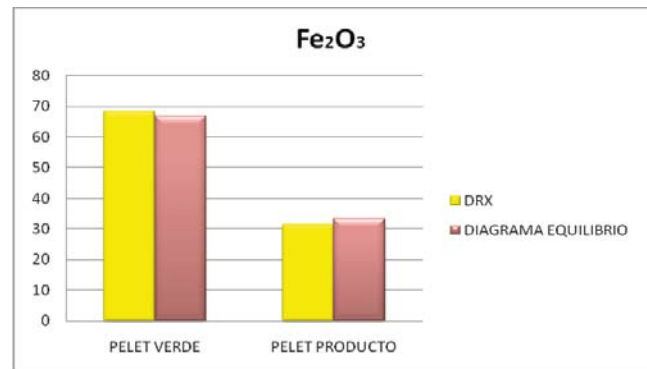


Figura 11. Comparación de las concentraciones finales de hematita en el pelet verde y pelet producto, obtenidas por cálculo de equilibrio y por análisis de la muestra.



El análisis de Difracción de Rayos X tiene como principio la difracción de los rayos incidentes por los planos cristalográficos de las fases que conforman un material, por lo que mediante esta técnica no es posible detectar material amorfo. Esta es la razón por la cual en el difractograma del pelet cocido sólo aparecen la hematita y la magnetita, especies que quedan químicamente puras, mientras que los componentes de la ganga del mineral y de los fundentes se combinan químicamente a partir de reacciones favorecidas por la alta temperatura, la cual alcanza valores en los que ocurre la fusión incipiente de estos compuestos, a saber: silicoaluminatos de calcio, ferrosilicatos de calcio, ferritas dicálcicas, ferrosilicoaluminato de calcio, etc.

La importancia de la fusión incipiente radica en que da origen la fase escoria, la cual funciona como un aglomerante, de los granos de mineral de hierro, mucho más resistente que las ligas por hidrólisis que mantienen aglutinado al pelet verde.

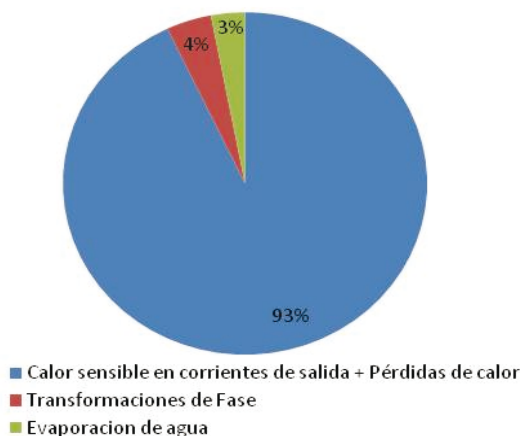
Estudios previos señalan que los componentes de la ganga, los aglutinantes, fundentes y óxidos de hierro que constituyen el mineral se enlazan químicamente durante el proceso de endurecido generando compuestos de menor punto de fusión que los compuestos puros iniciales. Durante el proceso se alcanzan temperaturas muy cercanas a la de fusión de dichos compuestos, lo cual, combinado con un enfriamiento rápido, ~ 22 oC/min, evita la cristalización de las grandes cadenas de óxidos complejos formadas. Debido a la gran extensión molecular de los compuestos en cuestión la cinética de cristalización es muy lenta, por lo que el producto del proceso es una fase vítrea actuando como aglomerante de los finos de mineral de hierro.

Balance de materia y energía

La energía relacionada a las transformaciones de fase se calculó mediante la realización de un balance de materia y energía en el módulo Heat and Material Balance del HSC Chemistry For Windows, especificando los caudales y las composiciones químicas de las corrientes de entrada y las de salida se obtuvieron de las composiciones al equilibrio calculadas con el módulo Equilibrium Composition, ver Tabla 1.

En la Figura 12 se muestra gráficamente la proporción de energía relacionada a las transformaciones propias del mineral. Durante el proceso de endurecimiento del pelet ocurre la oxidación parcial de magnetita a hematita mediante una reacción exotérmica que favorece el incremento de temperatura y la fusión incipiente de los componentes que forman parte de la ganga y de los fundentes generando fases vítreas que actúan como aglomerantes de alta resistencia.

Figura 12. Distribución de uso de energía en el proceso de endurecido



La cantidad de energía asociada a las transformaciones de fase es mínima con respecto a la energía utilizada para el proceso, que se usa en la evaporación del agua, pérdidas a través de las paredes del horno, calor sensible arrastrado por la corriente gaseosa.

La energía utilizada en el proceso determinada a partir de los parámetros operativos fue de un total de 497.7 MJ / tonelada de pelet producido, solamente el 4% de la energía total suministrada al proceso es utilizada para las reacciones de formación de óxidos complejos, responsables de la aglomeración y endurecimiento.

El contenido de humedad juega un papel substancial en la formación del pelet verde, en base al cálculo desarrollado la eliminación de la humedad contenida requiere de un 3% de la energía total utilizada en el proceso de endurecido.

Conclusiones

El uso del HSC Chemistry for Windows es una herramienta valiosa para el análisis y predicción de los cambios que experimentan los sistemas químicos en función de las condiciones a que son sometidos. Aplicado sobre el sistema bajo estudio, las predicciones de la evolución química de la mezcla constitutiva del pelet fueron validadas mediante análisis químicos y de difracción de Rayos X, encontrándose una excelente concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones computacionales, así como con estudios previamente reportados en la literatura. Adicionalmente el balance de materia y energía permite conocer cuantitativamente los requerimientos de energía para las reacciones de sinterización, así como la distribución del calor arrastrado como calor sensible en los gases de salida, el producto sólido y las pérdidas a través de las paredes.

En síntesis el uso de software para el análisis de procesos representa una alternativa económica, rápida y muy confiable para la predicción de los cambios químicos en los sistemas. La comparación entre los resultados de Difracción de Rayos X entre pelet verde y pelet producto con los diagramas de equilibrio termodinámico indican que el sistema se comporta parcialmente reversible por efecto del historial térmico, es decir, el producto final se encuentra en un estado de equilibrio metaestable limitado por la cinética del proceso.

Durante el proceso de endurecimiento del pelet ocurre la oxidación parcial de magnetita a hematita mediante una reacción exotérmica que favorece el incremento de temperatura y la fusión incipiente de los componentes que forman parte de la ganga y de los fundentes generando fases vítreas que actúan como aglomerantes de alta resistencia.

Los álcalis son muy estables bajo las condiciones de operación, permaneciendo inalterados durante el proceso de endurecimiento del pelet.

La cantidad de energía asociada a las transformaciones de fase es mínima con respecto a la energía utilizada para el proceso, que se usa en la evaporación del agua, pérdidas a través de las paredes del horno, calor sensible arrastrado por la corriente gaseosa. La energía utilizada en el proceso determinada a partir de los parámetros operativos fue de 497.7 MJ/tonelada de pelet producido, y un 4% es utilizado en el endurecido del pelet. La eliminación de la humedad contenida requiere de un 3% de la energía total utilizada en el proceso de endurecido.

Referencias Bibliográficas

- N. M. Carreón, R. Martínez y R. Mata. Proceso peletización, (internet), vinculo: <http://Intranet.gan/boveda/peletizadora>, Altos Hornos de México, Monclova, México 2008.
- Manual operativo planta Peletizadora. Area húmeda. Altos Hornos de México, Monclova, noviembre 2008.
- Manual operativo planta Peletizadora. Area seca. Noviembre 2008. Altos Hornos de México, Monclova, noviembre 2008.
- Grupo de siderurgia, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. "Diseño y construcción de un horno rotatorio a nivel de planta piloto para la obtención de pre-reducidos a partir de minerales de hierro nacionales, en Acerías Paz del Río S.A." , Reporte Técnico, 2003.
- Álvaro H. Forero, Sandra C. Díaz, "Beneficio de una magnetita para producción de pelets utilizados en procesos de reducción directa". Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.
- N.A. Hasenack, P.A.M. Lebelle, J.J. Kooy, Induration process for pellets on a moving stand, in: Congress Proceedings Mathematical Process Models in Iron and Steelmaking, Metal Society, London (1975), pp. 6–16.
- M. Cross, Applications of Mathematical and Physical Models in the Iron and Steel Industry, ISS-AIME, Warrendale, PA, (1982), pp. 101
- Andrew Robert Firth and James Robert Manuel, Thermal Implications of Phase Transformations during Induration of Iron Ore Pellets Produced from Hematite, ISIJ International, Vol. 45 (2005), No. 11, pp. 1561–1566.
- R. W. Young, M. Cross, R. D. Gibson, Ironmaking and Steelmaking 6 (1) (1979), pp. 1-13.
- K. Meyer, Pelletizing of Iron Ores, Springer, Berlin, 1980.
- S. K. Sadrnezhaad. A. Ferdowsi, H. Payab, Mathematical model for a straight grate iron ore pellet induration process of industrial scale, Computational material Science, 44-2008, pp. 296-302.