

## **EVALUACIÓN DE LA REDUCIBILIDAD DE LA CALAMINA PROVENIENTE DE UNA SIDERÚRGICA DE LA REGIÓN, POR REDUCCIÓN CON MONÓXIDO DE CARBONO**

*Adriana Esguerra<sup>1\*</sup>, Oscar Vanegas<sup>1</sup>, Modesto Fajardo<sup>2</sup>, William Barona<sup>1\*\*</sup>, Héctor Sánchez<sup>1</sup>*

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

**EVALUACIÓN DE LA REDUCIBILIDAD DE LA CALAMINA PROVENIENTE DE UNA**

## SIDERÚRGICA DE LA REGIÓN, POR REDUCCIÓN CON MONÓXIDO DE CARBONO

Adriana Esguerra<sup>1\*</sup>, Oscar Vanegas<sup>1</sup>, Modesto Fajardo<sup>2</sup>, William Barona<sup>1\*\*</sup>, Héctor Sánchez<sup>1</sup>

1: Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia

2: Dpto. de Física, Facultad de Ciencia, Universidad del Tolima. Tolima, Colombia

\* E-mail: adriarce@univalle.edu.co

\*\* E-mail: willbam55@yahoo.com

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET

Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

---

### Resumen

En este trabajo se presenta la reducibilidad de una calamina proveniente de una empresa siderúrgica de la región. La calamina fue molida y caracterizada por espectrometría Mössbauer y difracción de rayos-X. Los parámetros Mössbauer de los óxidos muestran Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y Wustita ( $\text{FeO}$ ). La Wustita corresponde a 60.46% y la Magnetita a 39.54%. La reducción de la calamina se llevó a cabo con monóxido de carbono en atmósfera de nitrógeno. Para hacer la reducción se diseñó un reactor de flujo continuo. La reducción se llevó a cabo a 820 y 900°C y 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3 y 4 horas. Con este proceso se encontró que la reducción de la calamina se ve influenciada por el tamaño de partícula, la rata de calentamiento y el tiempo de sostenimiento previo a la reducción. En estas condiciones se consiguió la reducción en un 96.31%.

**Palabras Claves:** reducibilidad de calamina, monóxido de carbono, espectrometría Mössbauer.

### Abstract

The *reductibility* of calamine from a local steel industry is present in this work. The calamine was milled and characterized by Mössbauer spectrometry and X- ray diffraction. The Mössbauer parameters of the oxides show magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and wustite ( $\text{FeO}$ ). The wustite corresponds to 60.46% and magnetite to 39.54%. The calamine reduction was carried out with carbon monoxide in atmosphere nitrogen. To be able to do the reduction a continuous flux reactor was designed. The reduction was conducted at 820 and 900°C during 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3 and 4 hours. With this procedure it was founded that the calamine reduction was influenced by the particle size, the heating rate, the temperature and the holding time at this temperature. A reduction of 96.31% was obtained under suitable conditions.

**Keywords:** *reductibility of calamine, carbon monoxide, Mössbauer spectrometry.*

---

## 1. INTRODUCCIÓN

La calamina o cascarilla de óxido es un residuo importante de las siderúrgicas y de las empresas laminadoras de acero; se producen entre 20 y 30 kg de calamina por ton de acero. Estos óxidos de hierro se pueden reducir para ser utilizados como materia prima en la metalurgia de polvos. En este trabajo se obtuvieron polvos de hierro a partir de cascarilla de óxido de hierro proveniente de una siderúrgica de la región mediante reducción con monóxido de carbono.

La reducción del óxido de hierro en polvo se lleva a cabo por reacciones termoquímicas con los gases reductores [1].

Las reacciones químicas que ocurren en el proceso

metalúrgico de reducción de óxido de hierro se pueden explicar en términos termodinámicos. Generalmente, cuando la temperatura se incrementa al trabajar con óxidos metálicos, los valores negativos absolutos de la energía de Gibbs de formación se hacen más pequeños, lo cual hace al óxido inestable y fácilmente reducible [2].

Los mecanismos de estas reacciones han sido revisados en detalle por Turkdogan et al [3].

El comportamiento durante la reducción depende de la temperatura, por consideraciones tanto termodinámicas como cinéticas. En la Figura 1 se muestran las curvas de Chaudron, en ella están las posibles reacciones teóricas que se pueden producir a diversas temperaturas entre los óxidos de hierro

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeO con diferentes proporciones de CO y CO<sub>2</sub>. Estas curvas señalan las proporciones de CO que se deben rebasar para que se pueda producir a diversas temperaturas la reducción de los diferentes óxidos de hierro.

A temperaturas superiores a 555 °C, la reducción de los óxidos de hierro por la acción de mezclas de CO y de CO<sub>2</sub> se realiza en tres etapas sucesivas:

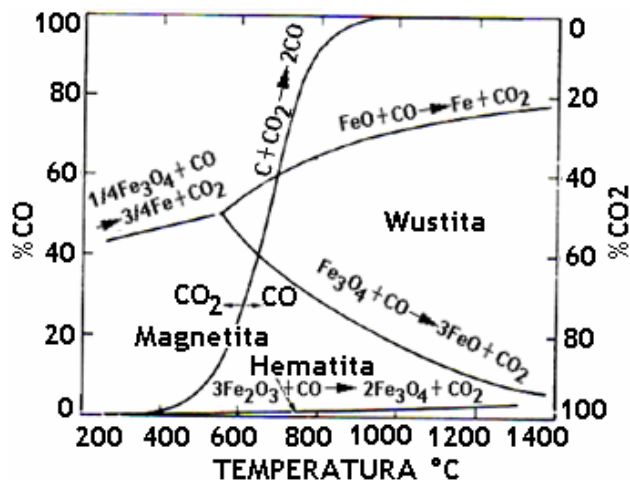
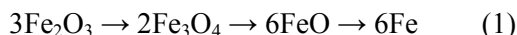


Figura 1. Diagrama de Chaudron [4]

La reducción de los óxidos de hierro con CO se puede llevar a cabo sólo a temperaturas mayores de 700 °C [4]. El proceso de reducción es inicialmente controlado por la superficie de la partícula de óxido, posteriormente el mecanismo es difusivo [5]. La energía de activación del proceso depende de la presión, temperatura, morfología del óxido y naturaleza del agente reductor [6].

Algunos autores también sugieren que la reactividad de los sólidos es influenciada por sus imperfecciones, pero realmente no se han realizado estudios que muestren el comportamiento de las dislocaciones en los óxidos de hierro en función de la temperatura [7].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Caracterización de la materia prima

La calamina fue sometida a secado por 3 horas a 84°C y posteriormente se redujo de tamaño en un molino de bolas. Se realizaron moliendas a 10 y 20 horas respectivamente.

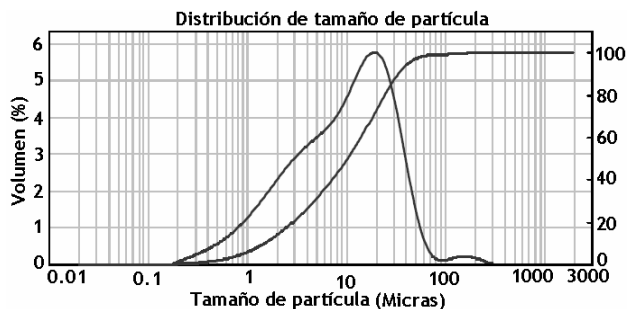


Figura 2. Distribución granulométrica de calamina con 10 horas de molienda en molino de bolas.

En la Figura 2 se presenta la distribución granulométrica de la calamina con 10 horas de molienda. El 10% de las partículas tiene tamaño máximo de 1.537 µm, el 50% de 10.515 µm y el 90% de 33.962 µm; con una superficie específica de 1.46 m<sup>2</sup>/g. La muestra de calamina con 20 horas de molienda presentó la siguiente distribución granulométrica: el 10% de la muestra tiene tamaño máximo de 1.724 µm, el 50% de 8.367 µm y el 90% de 28.830 µm, con una superficie específica de 1.52 m<sup>2</sup>/g

En la Figura 3 se muestra el espectro Mössbauer ajustado de la calamina; el ajuste se realizó con el programa Mosfit [8]. El espectro Mössbauer se ajustó con dos sitios ferromagnéticos y un sitio paramagnético; los dos sitios ferromagnéticos corresponden al óxido ferroso ferrico Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetita) y el sitio paramagnético al óxido ferroso FeO (Wustita). Del ajuste se deduce que la calamina está compuesta de 38.52 % de Magnetita y 61.48 % de Wustita. Un barrido realizado con la sonda EDX del Microscopio Electrónico de Barrido muestra que la muestra tiene algunas trazas de Silicio y Calcio.

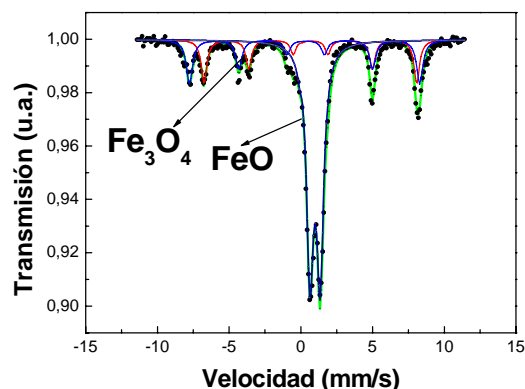


Figura 3. Espectro Mössbauer ajustado de la calamina.

Los parámetros hiperfinos Mössbauer de la calamina se muestran en la Tabla 1.

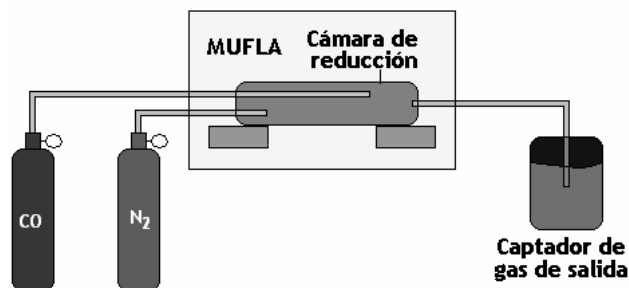
**Tabla 1.** Parámetros hiperfinos Mössbauer de la calamina

SITIO	IS (mm/s)	SQ (mm/s)	CA (mm/s)	FASE
SI	0.780	-0.029	458.184	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
S2	0.324	-0.044	494.192	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
D	0.967	0.708		FeO

## 2.2 Diseño de la cámara de reducción

La reducción de la calamina se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo. Este lleva en su interior un tubo aspersor de gas, con el fin de formar un lecho fluido y propiciar de esta manera la reacción sólido-gas.

En la Figura 4 se presenta el montaje experimental, este consta de un horno de resistencias, en el cual se calienta la cámara de reacción y se lleva a cabo el proceso de reducción; la conexión de entrada de gases de proceso y un captador de los gases de salida.



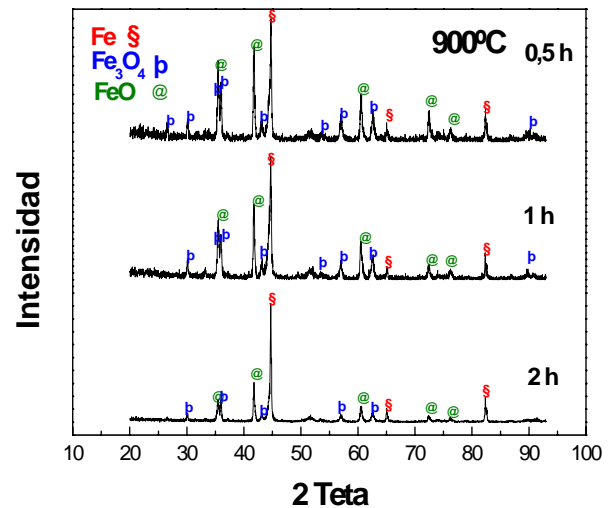
**Figura 4.** Montaje experimental.

## 2.3 Caracterización de los polvos obtenidos

La reducción de la calamina se realizó con CO y gas de arrastre N<sub>2</sub> con flujo de 5 ml/h a 820 y 900 °C y 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 y 5 horas de proceso. Los productos de la reducción se caracterizaron por espectrometría Mössbauer, Difracción de rayos X y Microscopía Óptica. Se estudió la morfología con Microscopía Electrónica de Barrido.

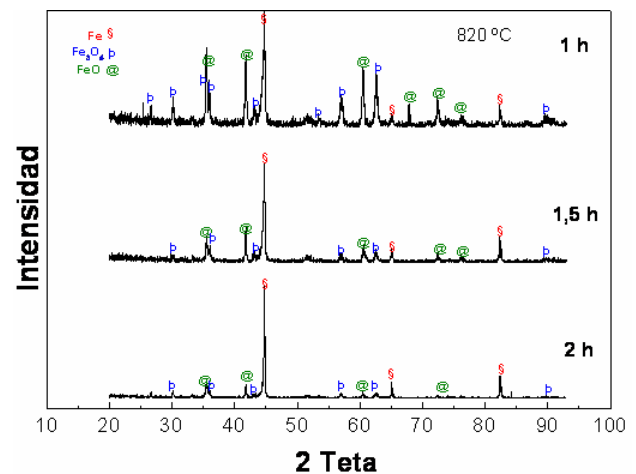
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 5 se presentan los difractogramas de rayos X los polvos de la reducción de calamina a 900 °C a 0.5, 1.5 y 2 horas de reducción. En esta figura se observa la evolución de la reducción de los óxidos, los picos característicos de estos disminuyen con el tiempo de proceso y el del Fe se hace más intenso.



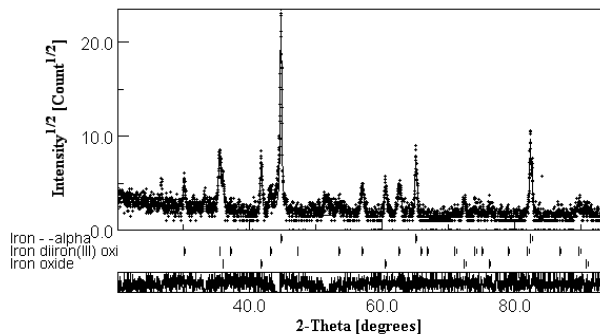
**Figura 5.** Muestra molida a 10 horas y reducida a 0.5, 1.5 y 2 horas a 900 °C.

En la figura 6 se muestran los difractogramas de rayos X a 820 °C



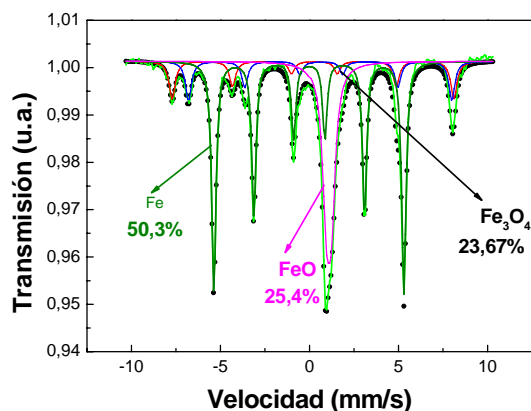
**Figura 6.** Muestra molida a 10 horas y reducida a 1, 1.5 y 2 horas a 820 °C

A 820 °C se observa, como en el caso anterior, que los picos característicos de los óxidos disminuyen en intensidad a medida que se aumenta el tiempo de reducción. En la Figura 7 se presenta el difractograma de una muestra de calamina reducida a 820 °C y 2 horas de proceso ajustado con el programa MAUD. Se señalan en la parte inferior las fases presentes en la muestra, que corresponden a los óxidos de hierro FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el Fe que se ha formado por reducción a partir de estos.



**Figura 7.** Difractograma de Rayos X ajustado con el programa MAUD de una muestra de calamina a 820 °C Y 2 h. de proceso

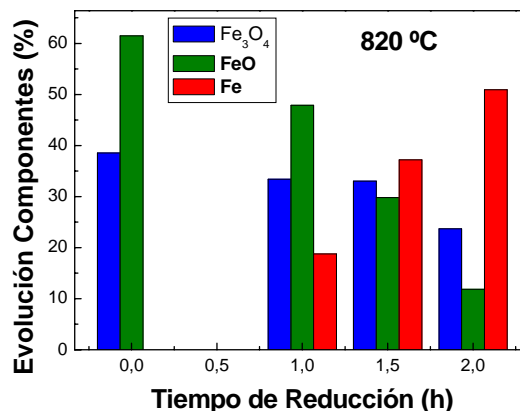
En la Figura 8 se presenta el espectro Mössbauer ajustado para la muestra de calamina a 820 °C y 2 h. de proceso, El ajuste se realizó con el programa MOSFIT [8].



**Figura 8.** Espectro Mössbauer ajustado de calamina reducida a 820 °C y 2 h de proceso.

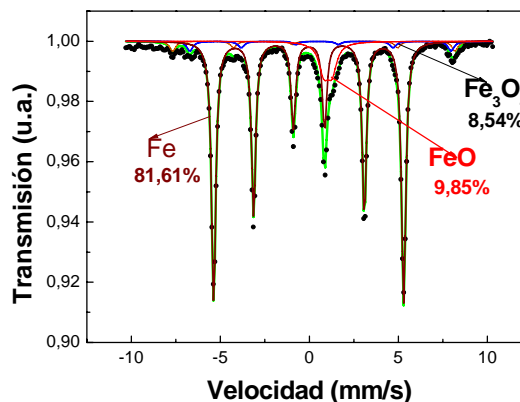
El espectro Mössbauer se ajustó con tres sitios ferromagnéticos y un sitio paramagnético; uno de los sitios ferromagnéticos tiene un campo magnético hiperfino de 32.93 T y corresponde al hierro que se formó a partir de sus óxidos, los dos sitios ferromagnéticos restantes corresponden al óxido ferroso ferrico  $Fe_3O_4$  (Magnetita) y el sitio paramagnético al óxido ferroso  $FeO$  (Wustita). El ajuste reporta que la muestra contiene 50. % de Fe, 25,4 % de  $FeO$  y 23,67 % de  $Fe_3O_4$ .

En la Figura 9 se reporta la evolución del proceso de reducción de la calamina 820 °C y tiempos de reducción de 0,5 – 1.0 y 2.0 horas de proceso, los datos se tomaron del ajuste de los espectros Mössbauer de estas muestras.



**Figura 9.** Evolución de la reducción de la calamina a 820 °C.

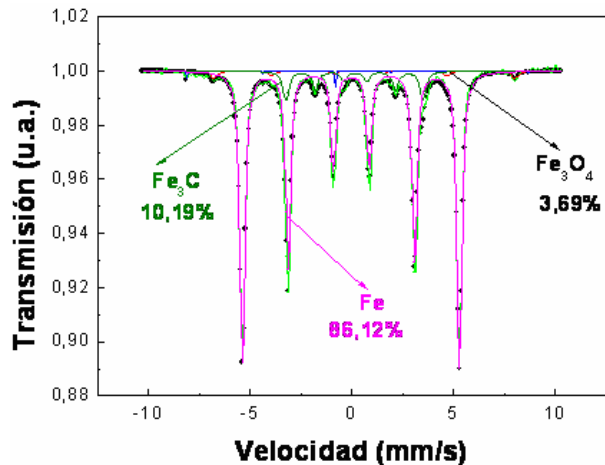
Con la reducción de la calamina a 900 °C se consigue un mayor porcentaje de producción de hierro para los mismos tiempos de proceso que a 800 °C. En la Figura 10 se presenta el espectro Mössbauer ajustado para una muestra de calamina reducida 900 °C y 3 horas de proceso.



**Figura 10.** Espectro Mössbauer ajustado de calamina reducida a 900 °C y 3 h de proceso.

A estas condiciones de proceso la muestra contiene 81,61 % de hierro.

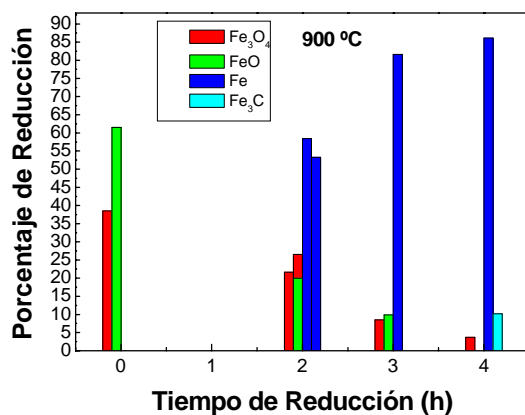
La calamina se redujo también a 900 °C y 4 horas. En la Figura 11 se presenta el espectro Mössbauer ajustado para una muestra de 4 horas de reducción.



**Figura 11.** Espectro Mössbauer ajustado de calamina reducida a 900 °C y 4 h.

En este proceso se obtuvo 86.12% de hierro, 10.19% de cementita, además, queda un remanente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sin reducir. Es importante destacar de este proceso que la wustita ( $\text{FeO}$ ) se redujo completamente, por otra parte, se formó cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), esta es una fase ferromagnética, con un campo hiperfino de 20.7 T, este valor concuerda con los datos reportados en la literatura [9, 10, 11].

En la Figura 12 se reporta la evolución del proceso de reducción de la calamina 900 °C y tiempos de reducción de 2.0 – 3.0 y 4.0 horas de proceso, los datos se tomaron del ajuste de los espectros Mössbauer de estas muestras.



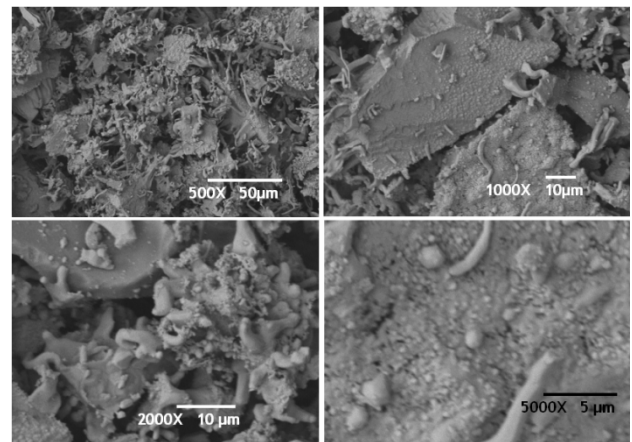
**Figura 12.** Evolución de la reducción de la calamina a 900 °C.

Es importante destacar que la reducción con 2 horas de proceso se realizó con dos granulometrías de calamina diferentes, en ambos casos la calamina se

calentó primero de 25 a 500 °C a 100 °C/min, y desde 500 a 900 °C a 5 °C/min; además, la muestra se sostuvo a 900 °C durante 30 minutos antes de iniciar el proceso de reducción. La calamina con mayor tamaño de partícula contenía después de la reducción 53.29 % de hierro; la muestra de calamina más fina contenía 58.41 % de hierro después de la reducción. Las reducciones a 3 y 4 horas de proceso se llevaron a cabo con calamina fina, además, en ambos casos, la calamina se calentó primero de 25 a 630 °C a 3 °C/min, desde 630 a 820 °C a 2 °C/min y desde 820 a 900 °C a 1 °C/min. las muestras se sostuvieron a 900 °C durante 60 minutos antes de iniciar el proceso de reducción.

Los altos porcentajes de hierro logrados en la reducción en las condiciones anteriores, muestran que la energía de activación del proceso de reducción química está íntimamente ligada a la velocidad de calentamiento de la muestra; mientras menor sea esta, más tiempo se le dará al material de almacenar energía térmica y homogenizar la temperatura en cada partícula de óxido, lo cual aumenta la difusividad del gas reductor dentro de esta. Este proceso se favorece también con menor tamaño de partícula como se demuestra con los resultados anteriores.

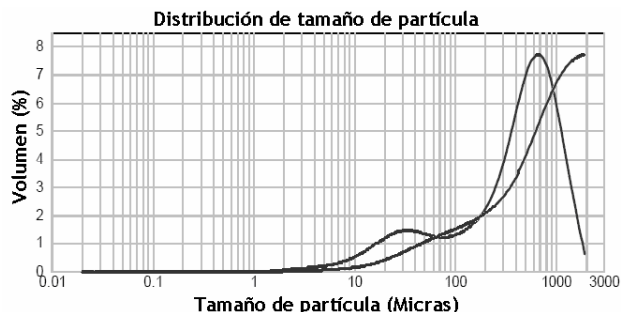
En la Figura 13 se muestra la morfología de las partículas que se obtuvieron a 900 °C y 2 horas de proceso. Las micrografías se tomaron con microscopio electrónico de barrido a 500, 1000, 2000 y 5000 aumentos.



**Figura 13.** Micrografías MEB a 500, 1000, 2000 y 5000X para calamina reducida 900 °C y 2 h.

El aspecto morfológico de las muestras obtenidas del proceso de reducción es coherente por lo reportado por Pineau et al [7], quien redujo hematita con una atmósfera de 10%  $\text{CO}$  + 90%  $\text{N}_2$ . Este

estudio morfológico de las muestras reducidas muestra aglomeración de los productos de reacción, lo cual es corroborado por la granulometría láser realizada a la muestra. En la Figura 14 se presenta la distribución granulométrica de esta muestra.



**Figura 14.** Distribución granulométrica del producto de reducción de calamina fina realizado a 900 °C y 2 h.

El 10% de las partículas tienen tamaño máximo de 31.838  $\mu\text{m}$ , el 50% de la muestra tiene tamaño máximo de 469.853  $\mu\text{m}$  y el 90% de muestra tiene 1127.655  $\mu\text{m}$ .

#### 4. CONCLUSIONES

- La reducción isotérmica de la cascarilla de óxido de hierro se favorece a temperaturas altas, tiempos prolongados y menor tamaño de partícula.
- Después de 4 horas de proceso térmico de reducción a 900 °C la calamina sólo contiene 3.69 % de magnetita, es decir, este óxido se redujo a hierro en 90.42 %, la wustita original se redujo a hierro en el 100 %. El hierro y la cementita representan juntas el 96.31 % del material después de la reducción.
- La rata de calentamiento de la calamina es un factor determinante del proceso de reducción. Un calentamiento lento genera menores gradientes de temperatura en el interior de cada partícula, creando mejores condiciones para la difusión del gas en su interior. Esta deducción es un aporte importante de esta investigación en los procesos de reducción gaseosa.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los laboratorios de: Microscopía Electrónica de Barrido de la Universidad de Antioquia, Difracción de rayos X de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Tunja y Espectrometría Mössbauer de la Universidad del Valle; a la Siderúrgica del pacífico *SIDOC*.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Randall M. *Powder Metallurgy Science*. 2da ed. Editorial MPIF, 1984, p. 58
- [2] Brian D. *An introduction to iron and steel procesing*. En: KAWASAKI STEEL 21ST Century Foundation [en línea]. 20-jul-2008. Disponible en internet: < <http://www.jfe-21st-cf.or.jp/index2.html>>
- [3] Piotrowskia K, Mondalb T, “Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wüstite”. En: Chemical Engineering Journal, Vol. 131, 1 July 2007, Pages 73-82
- [4] Gonzales L. “Termodinámica de la reducción de los óxidos de hierro con óxido de carbono”. En: Página del Centro de Investigaciones Siderúrgicas [en línea]. Disponible en internet: <<http://revistas.mes.edu.cu:9900/EDUNIV/03-Revistas-Cientificas/Rev.Cubana-de-Quimica/2003/3/14403312.pdf>>
- [5] Piotrowskia K, Mondalb T, “Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process”. En: International journal of Hydrogen Energy, **30** (2005) 1543-1554
- [6] Pourghahramani P, “Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate”. En: International Journal of Mineral Processing, Vol. 82, March 2007, Pages 96-105
- [7] Pineau A, Kanari N. “Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub> Part I: Low temperature reduction of hematite”. En: Thermochemica acta, Vol. 447, August 2006, Pages 89-100
- [8] F. Varret, J. Teillet, Unpublished MOSFIT program, Université du Maine, France.
- [9] S. J. Campbell, G. M. Wang, A. Calka, W. A. Kaczmarek. *Materials Science and Engineering* A226-228, pp.75-79 (1997)
- [10] *Ceramics International* 23, pp. 39-44 (1997)
- [11] H.W. Zhang, R. Gopalan, T. Mukai, K. Hono. *Scripta Materialia* 53, pp. 863–868 (2005)