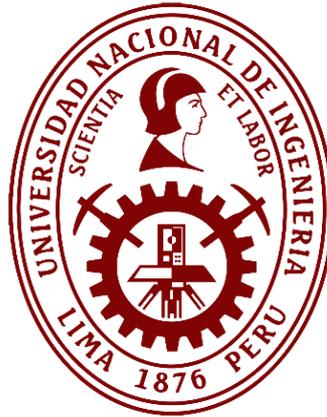


**Universidad Nacional de Ingeniería**  
**Facultad de Ingeniería Geológica Minera y Metalúrgica**



TESIS

**Estudio comparativo de la reducción carbotérmica de cascarillas  
de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico  
usando carbón antracítico y vegetal**

Para obtener el Título Profesional de Ingeniero Metalurgista

Elaborado por

Cristian Saul Rodriguez Ramos

 [0000-0001-6889-7641](https://orcid.org/0000-0001-6889-7641)

Asesora

Dra. Mery Cecilia Gómez Marroquín

 [0000-0003-3722-5708](https://orcid.org/0000-0003-3722-5708)

LIMA – PERÚ

2023

---

Citar/How to cite	Rodriguez Ramos [1]
Referencia/Reference	[1] C. Rodriguez Ramos, “ <i>Estudio comparativo de la reducción carbotérmica de cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón antracítico y vegetal</i> ”. [Tesis de pregrado]. Lima (Perù): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

---



---

Citar/How to cite	(Rodriguez, 2023)
Referencia/Reference	Rodriguez, C. (2023). <i>Estudio comparativo de la reducción carbotérmica de cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón antracítico y vegetal</i> . [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

---

## **Dedicatoria**

A mi madre Rocío, por el apoyo y cariño que me brindó durante mi formación profesional,  
a quien le debo todo lo que soy ahora. Mi amor y gratitud para ella.

A mi padrino Michael por su apoyo, consejos, orientación, guía y constancia durante mi  
etapa universitaria y profesional, al cual sigo sus pasos para cada día ser mejor.

A mis abuelos Máximo y Hulda por su apoyo incondicional en mi día a día.

A mis tíos Misael, Gabriel, Yanela, Melisa, Javier, Silvana y Vanessa por sus constantes  
palabras de aliento y motivación durante toda mi carrera universitaria.

A mi enamorada, Ana Lucía, quien estuvo conmigo siempre apoyándome,  
escuchándome y ayudándome para superarme.

## **Agradecimientos**

A mi Alma Mater a la Universidad Nacional de Ingeniería-UNI, emblemática casa de estudios que durante sus 176 años de fundación ha sido y viene siendo, estandarte de la ciencia y tecnología del país.

A los docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la FIGMM-UNI por haberme aportado sólidos conocimientos durante mi etapa estudiantil en esta apasionante carrera.

Al Vicerrectorado de Investigación UNI, por el apoyo brindado con la subvención económica para la elaboración de este trabajo de investigación ganado vía “Concurso de subvención a estudiantes para el desarrollo de un trabajo de investigación conducente a su tesis”, denominado: Reducción carbotérmica de granulados provenientes de sedimentos antiguos de convertidor Linz Donawitz-LD usando cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico.

A mi asesora la Dra. Mery Gómez, por su enorme contribución a esta tesis, como líder y gestora del proyecto de investigación FIGMM 2022: Reducción carbotérmica de granulados provenientes de sedimentos antiguos de convertidor Linz Donawitz-LD usando cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico, que sin su apoyo y mentoría no hubiera sido posible concretar esta investigación.

Al Ing. Leoncio Quiñones: docente FIGMM y Gerente General de MEFICO SRL, por la donación de la muestra de cascarilla de acero y carbón antracítico, así como la gestión de las visitas guiadas proporcionados para el desarrollo de este trabajo de tesis.

A los distinguidos miembros del jurado evaluador Dr. Santiago Valverde y Dr. Alberto Landauro.

Al Dr. Jimmy Rosales y Dr. Pedro Toribio por sus consejos, orientación y motivación.

Al Ing. Michael Olivares por su apoyo y facilidades para afrontar los grandes retos que supuso la elaboración de la tesis.

A los Dr. Roberto Avillez y Dra. Sonia Letichevsky del Laboratorio de Caracterización y Difracción de Rayos X del DEQM PUC-Rio, Brasil por la realización de los ensayos de DRX

a través del método de Rietveld de la cascarilla de acero MEFICO SRL.

Al Dr. José Carlos D'Abreu, jefe del Laboratorio de Altas Temperaturas del Grupo de Siderurgia DEQM PUC-Rio por ayuda en las pruebas de reactividad frente al dióxido de carbono realizados en los dos tipos de carbono utilizados.

Al Dr. Clemente Luyo, jefe del Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la FC UNI, por los ensayos SEM-MEB y mapeo elemental realizados en las cascarillas de acero MEFICO SRL.

A la Lic. Vanessa Brañes por su apoyo en la revisión de la redacción de esta tesis.

A los colegas Cristhian Reyes y David Yaringaño, por su ayuda en la parte experimental del trabajo de tesis (pruebas de reducción carbotérmica).

## Resumen

El presente trabajo de investigación realizó una comparación entre la reducción carbotérmica de cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón antracítico y carbón vegetal. La metodología de trabajo fue coleccionar, homogenizar y preparar mecánicamente muestras de cascarillas de acero de MEFICO SRL, así como, dos tipos de carbones: antracítico y vegetal. Seguidamente, se realizaron análisis químicos, DRX, FTIR, MEB y algunas determinaciones físicas como: análisis granulométrico, densidad real y aparente, y cubicación de solo las muestras de cascarilla de acero. Los carbones fueron analizados térmicamente (análisis inmediato de carbones y reactividad al dióxido de carbono). Se estableció un diseño de experimentos usando el método factorial  $2^3$ , para interpretar las interacciones lineales, de dos y de tres términos de los factores: peso de cascarillas de piezas de acero entre el peso de carbones: carbón antracítico y vegetal ( $WCA/Wca$  y  $WCA/WCV$ ); temperatura y tiempo de reducción carbotérmica sobre el % Reducción carbotérmica usando el programa estadístico MINITAB versión 2021, para finalmente estimar parámetros cinéticos de reducción carbotérmica usando los clásicos modelos de reducción de minerales de hierro (MRQI(se), MRQI (sc) y MNA (n/p)). Las cascarillas de acero procedentes de la manufactura de acero al manganeso de MEFICO SRL, contienen hierro (Fe) 74.85%, y manganeso (Mn) 11.69%. Este hierro está en la forma de wustita ( $FeO$ ), 65.18%; seguido del óxido de cromo y manganeso o cromato de manganeso ( $MnCr_2O_4$ ) con 21.11% y sulfato de manganeso ( $MnSO_4$ ) con 4.96%. Por otra parte, los agentes reductores: carbón antracítico y vegetal mostraron reactividades frente al dióxido de carbono de 91 y 96 %, respectivamente, asimismo, el carbón vegetal (CV) presentó un mayor contenido de Carbón Fijo, menor tenor de Cenizas y mayor % Materias Volátiles en comparación con el carbón antracítico (ca), lo cual hizo viable este estudio comparativo de reducción carbotérmica de cascarillas de acero. Para la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico se obtuvo un máximo porcentaje de reducción de 64% para un  $WCA/Wca$  igual a 0.33, a

1100°C y 60 min. Las interacciones de los factores lineales sobre el %Red.,  $\alpha$ , fueron: (A) WAWca resultaron negativas y poco significativas, en cuanto a los efectos positivos: (B) Temperatura, K, este tuvo una contribución positiva y muy alta o significativa y (C) Tiempo, min (1.5) fue la menos significativa. Este análisis puede organizarse así: B >>>> C > A. El mejor modelo de estimación de parámetro cinéticos para este proceso fue el MRQI (sc) obteniéndose una  $E_a$  y A iguales a 38.82 kJ/mol y 2.97 mHz respectivamente, y una correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.9999. En el caso de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal un máximo porcentaje de reducción fue alcanzado a 72.51%, para WCA/WCV igual a 0.33, a 1100°C y 60 min. Las interacciones lineales de los tres factores sobre el %Red.,  $\alpha$ , se describen como sigue. A: WAWCV resultó negativo, con relación a los efectos positivos, C: Tiempo, min, este tuvo una contribución positiva y alta, y B: Temperatura, K fue la menos significativa. Este análisis se resume así: C > B > A. El mejor modelo de estimación de parámetro cinéticos para este proceso fue el MNA (n/p) obteniéndose una  $E_a$  y A iguales 28.89 kJ/mol y 5.54 mHz respectivamente y una correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.9927. También, pudo comprobarse que, a mayor temperatura y tiempo de reducción, tanto el % Reducción ( $\alpha$ ) y la velocidad de reacción también se incrementan, mientras que los WCA/Wca y WCA/WCV tienen una relación inversa.

Palabras Clave - Reducción carbotérmica, Biomosas, Cascarillas de piezas de acero fundido, Carbón antracítico y vegetal, Modelos cinéticos, Estimación de parámetros cinéticos.

## Abstract

The present research work carried out a comparison between the carbothermal reduction of steel casting scale produced in the heat treatment using anthracite and charcoal. The work methodology was to collect, homogenize and mechanically prepare steel scale samples from MEFICO SRL, as well as two types of coals: anthracite and charcoal. Then, chemical analysis, XRD, FTIR, SEM and some physical determinations were carried out, such as: granulometric analysis, real and apparent density and cubing of only the steel husk samples. The coals were thermally analyzed (immediate carbon analysis (proximate analysis) and reactivity to carbon dioxide). A design of experiments was established using the 23 factorial method, to interpret the linear, two- and three-term interactions of the factors: weight of steel pieces husks between the weight of coals: anthracitic and charcoal (WCA/Wca and WCA/WCV); temperature and time of carbothermal reduction on %Carbothermal reduction using the statistical program MINITAB version 2021, to finally estimate kinetic parameters of carbothermal reduction using the classical iron ore reduction models (MRQI(se), MRQI (sc) and MNA (n/p)). The steel scales from the manganese steel manufacturing of MEFICO SRL, contain iron (Fe) 74.85%, and manganese (Mn) 11.69%. This iron is in the form of wustite (FeO), 65.18%; followed by chromium manganese oxide or manganese chromate ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) with 21.11% and manganese sulfate ( $\text{MnSO}_4$ ) with 4.96%. On the other hand, the reducing agents: anthracitic and vegetable coal showed reactivities against carbon dioxide of 91 and 96 %, respectively, likewise, vegetable coal (CV) presented a higher content of fixed carbon, lower ash content and higher % of volatile matter compared to anthracitic coal (ca), which made this comparative study of carbothermal reduction of steel scale viable. For the carbothermal reduction of steel scale using anthracite coal, a maximum reduction percentage of 64% was obtained for WCA/Wca equal to 0.33, at 1100°C and 60 min. The interactions of the linear factors on the %Red,  $\alpha$ , are: A: WA/Wca resulted negative and insignificant, as for the positive effects: (B) Temperature, K, this had a positive and very high or significant contribution and (C) Time,

min (1.5) was the least significant. This analysis could be organized as follows: B >>>> C > A. The best kinetic parameter estimation model for this process was the MRQI (sc) obtaining an  $E_a$  and A equal to 38.82 kJ/mol and 2.97 mHz respectively, and a linear correlation ( $R^2$ ) of 0.9999. In the case of the carbothermal reduction of steel scale using charcoal a maximum reduction percentage was reached at 72.51%, for WCA/WCV equal to 0.33, at 1100°C and 60 min. The linear interactions of the three factors on the %Red,  $\alpha$ , were described as follows. A: WA/WCV which was negative, as for the positive effects, C: Time, min, this had a positive and high contribution, and B: Temperature, K was the least significant. This analysis can be summarized as follows: C > B > A. The best kinetic parameter estimation model for this process was the MNA (n/p) obtaining an equal  $E_a$  and A 28.89 kJ/mol and 5.54 mHz respectively and a linear correlation ( $R^2$ ) of 0.9927. Also, it could be verified that, at higher temperature and reduction time, both the % Reduction ( $\alpha$ ) and the reaction rate also increase, while the WCA/Wca and WCA/WCV have an inverse relationship.

Keywords - Carbothermal reduction, Biomasses, Steel castings scale, Anthracite and charcoal, Kinetic models, Kinetic parameter estimation.

## Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen .....	vi
Abstract .....	viii
Capítulo I. Parte Introductoria del Trabajo.....	1
1.1. Descripción del Problema de Investigación .....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.2.1. Objetivo General .....	3
1.2.2. Objetivos Específicos .....	3
1.3. Hipótesis.....	3
1.3.1. Hipótesis General.....	3
1.3.2. Hipótesis Específicas .....	4
1.4. Antecedentes Investigativos .....	4
Capítulo II. Marco Teórico y Conceptual .....	12
2.1. Marco Teórico.....	12
2.1.1. Residuos Siderúrgicos .....	12
2.1.2. Escoria de Acería.....	13
2.1.3. Cascarillas de Acero .....	16
2.1.4. Agentes reductores .....	16
2.1.4.1. Coque Metalúrgico.....	16
2.1.4.2. Otros tipos de Carbones. ....	17
2.1.4.3. Biomosas. ....	18
2.1.5. Minerales de Hierro.....	18
2.1.6. Termodinámica de Reducción de Óxidos de Hierro .....	19
2.1.7. Cinética de Reducción Carbotérmica de Óxidos de Hierro.....	21
2.1.7.1. Modelo de Reacción Química de Interface con Simetría Esférica - MRQI (se)..	22
2.1.7.2. Modelo de Reacción Química de Interface con Simetría Cilíndrica-MRQI (sc)..	23
2.1.7.3. Modelo de Reacción Nucleación Aleatoria un Núcleo por Partícula - MNA (n/p)..	23
2.1.8. Método Factorial .....	23
Capítulo III. Desarrollo del Trabajo de Investigación .....	25
3.1. Procedencia de Muestras de Cascarillas de Acero .....	25
3.2. Preparación Mecánica de las Muestras .....	27
3.2.1. Cascarilla de Acero .....	27
3.2.2. Carbón Antracítico .....	29

3.2.3.	Carbón Vegetal .....	29
3.3.	Caracterización de Materiales .....	30
3.3.1.	Cascarilla de Acero .....	30
3.3.1.1.	Análisis Químico por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva -EFDRX.....	30
3.3.1.2.	Análisis Químico por Difracción de Rayos X – DRX.....	30
3.3.1.3.	Análisis del contenido de Fe y Mn.....	31
3.3.1.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/SEM).....	31
3.3.1.5.	Análisis Granulométrico.....	31
3.3.1.6.	Densidad Aparente .....	32
3.3.1.7.	Densidad Real .....	33
3.3.2.	Caracterización Térmica de Carbones .....	34
3.3.2.1.	Análisis Inmediato de Carbonos.....	34
3.3.2.2.	Determinación de la Humedad.....	34
3.3.2.3.	Determinación de Material Volátil.....	35
3.3.2.4.	Determinación de Cenizas .....	35
3.3.2.5.	Determinación de Carbón Fijo.....	35
3.3.2.6.	Reactividad de Carbones frente al flujo de CO <sub>2</sub> .....	36
3.3.3.	Caracterización de Carbones .....	38
3.3.3.1.	Análisis Químico por Difracción de Rayos X-DRX.....	38
3.3.3.2.	Análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier-FTIR–ATR	38
3.3.3.3.	Análisis del Contenido de Carbono, Nitrógeno y Azufre.....	38
3.3.3.4.	Análisis del Contenido de Hierro, Cobre y Zinc.....	38
3.4.	Establecimiento de un Diseño de Experimentos .....	38
3.4.1.	Preparación de Muestras de Cascarillas de Acero con Carbón Antracítico para la Reducción Carbotérmica .....	39
3.4.2.	Preparación de Muestras de Cascarillas de Acero con Carbón Vegetal para la Reducción Carbotérmica .....	42
Capítulo IV. Análisis y Discusión de Resultados .....		43
4.1.	Caracterización de la Cascarilla de Acero .....	43
4.1.1.	Análisis Químico por Espectrometría de Rayos X - EFDRX .....	43
4.1.2.	Análisis Químico por Difracción de Rayos X-DRX.....	44
4.1.3.	Análisis del Contenido de Fe y Mn .....	46
4.1.4.	Microscopía Electrónica de Barrido – SEM/MEB.....	47
4.1.5.	Análisis Granulométrico .....	51
4.1.6.	Densidad Aparente .....	51
4.1.7.	Densidad Real .....	51

4.2.	Caracterización Térmica de Carbones.....	52
4.3.	Caracterización de Carbones .....	53
4.3.1.	Análisis Químico por Difracción de Rayos X-DRX.....	53
4.3.2.	Análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier-FTIR-ATR..	53
4.3.3.	Análisis del Contenido de Carbono, Nitrógeno y Azufre .....	55
4.3.4.	Análisis del Contenido de Hierro, Cobre y Zinc .....	56
4.4.	Pruebas de Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero .....	56
4.4.1.	Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Antracítico	57
4.4.1.1.	Análisis de la Influencia de Factores en el % de Reducción Carbotérmica usando Carbón Antracítico. ....	58
4.4.1.2.	Estimación de Parámetros Cinéticos de la Reducción Carbotérmica usando Carbón Antracítico. ....	64
4.4.1.3.	Esbozo de las Curvas de la Reducción Carbotérmica usando Carbón Antracítico.....	68
4.4.2.	Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Vegetal... .	70
4.4.2.1.	Análisis de la Influencia de Factores en el % de Reducción Carbotérmica usando Carbón Vegetal.....	71
4.4.2.2.	Estimación de Parámetros Cinéticos de Reducción Carbotérmica usando Carbón Vegetal.....	77
4.4.2.3.	Esbozo de las Curvas de Reducción Carbotérmica usando Carbón Vegetal... .	82
4.4.3.	Comparación de la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero entre el Carbón Antracítico y Vegetal .....	84
	Conclusiones .....	85
	Recomendaciones .....	88
	Referencias Bibliográficas .....	89
	Anexos .....	1

## Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1: Clasificación de los residuos siderúrgicos.....	12
Tabla 2: Composición Química de la Escoria BOF.....	15
Tabla 3: Reactividad del carbono frente al CO <sub>2</sub> .....	36
Tabla 4: Diseño de experimentos de ocho combinaciones de variables independientes.	39
Tabla 5: Diseño de experimentos para cascarilla de acero con carbón antracítico.....	40
Tabla 6: Diseño de experimentos para cascarilla de acero con carbón vegetal.....	42
Tabla 7: Resultados del análisis químico elemental por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	43
Tabla 8: Resultados del análisis de composición química por Difracción de Rayos X.....	44
Tabla 9: Resultados del análisis de contenido de Fe y Mn por Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	46
Tabla 10: Análisis granulométrico de la cascarilla de acero.....	51
Tabla 11: Resultado de la densidad aparente de la cascarilla de acero.....	51
Tabla 12: Cálculo de la densidad real de la cascarilla de acero.....	52
Tabla 13: Análisis inmediato de carbonos y de reactividad frente al CO <sub>2</sub> del carbón antracítico y vegetal.....	52
Tabla 14: Frecuencias de absorción del espectro infrarrojo para el análisis FTIR-ATR del carbón vegetal.....	54
Tabla 15. Resultado del análisis del contenido de C, N y S.....	55
Tabla 16: Resultado del análisis de contenido de Fe, Cu y Zn.....	56
Tabla 17: Resultados de las pruebas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón antracítico.....	57
Tabla 18: Coeficientes codificados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.....	58
Tabla 19: Análisis de varianza de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.....	59

Tabla 20: Resultados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico para la estimación de parámetros cinéticos.....	65
Tabla 21: Estimación de los parámetros cinéticos de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.....	68
Tabla 22: Resultados de las pruebas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	70
Tabla 23: Coeficientes codificados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	72
Tabla 24: Análisis de varianza de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	72
Tabla 25: Resultados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal para la estimación de parámetros cinéticos.....	78
Tabla 26: Estimación de los parámetros cinéticos de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	81

## Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1: Proceso de producción de escoria.....	14
Figura 2: Diagrama de Ellingham.....	21
Figura 3: Área de tratamiento térmico de MEFICO SRL.....	25
Figura 4: Cascarillas de acero recubriendo a las piezas fundidas.....	26
Figura 5: Cascarillas de acero en la poza de almacenamiento.....	27
Figura 6: Cuarteo y molienda de la cascarilla de acero.....	28
Figura 7: Etapas de reducción de tamaño de partícula del carbón antracítico.....	29
Figura 8: Carbón vegetal Shihuahuaco 100% -10m.....	30
Figura 9: Análisis granulométrico de la cascarilla de acero.....	32
Figura 10: Densidad aparente de la cascarilla de acero.....	33
Figura 11: Gravedad específica de la cascarilla de acero.....	34
Figura 12: Etapas de la elaboración de pastillas de muestras de carbón para ensayos de reactividad frente al flujo del CO <sub>2</sub> .....	37
Figura 13: Preparación de muestras de cascarilla de acero con carbón antracítico.....	41
Figura 14: Difractograma de la cascarilla de acero (a).....	45
Figura 15: Difractograma de la cascarilla de acero (b).....	45
Figura 16. Imágenes SEM/MEB de las microestructuras de la cascarilla de acero.....	47
Figura 17. EDS de (a) 11 espectros puntuales y (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) y (j) mapeos elementales.....	49
Figura 18: Difractograma del carbón vegetal.....	53
Figura 19: Análisis FTIR-ATR del carbón vegetal.....	54
Figura 20. Curvas del área del porcentaje de C, Ni y S en el carbón vegetal.....	56
Figura 21: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico (%Red; $\alpha = 0.05$ ).....	60
Figura 22: Gráfica de efectos principales para la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.....	62

Figura 23: Gráfica de cubos (medias ajustadas) de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.....	63
Figura 24: Gráfica de superficie de % Reducción vs. Temperatura, K; WCA/Wca de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.....	64
Figura 25: Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón antracítico según el MRQI (se).....	66
Figura 26: Ajuste de la Ecuación de Arrhenius para la estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón antracítico según el MRQI (sc).....	67
Figura 27: Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón antracítico según el MNA (n/p).....	67
Figura 28: Curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según el MRQI (se).....	69
Figura 29: Curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según el MRQI (sc).....	69
Figura 30: Curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según el MNA (n/p).....	70
Figura 31: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal (%Red; $\alpha = 0.05$ ).....	74
Figura 32: Gráfica de efectos principales de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	75
Figura 33: Gráfica de cubos (medias ajustadas) de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	76
Figura 34: Gráfica de superficie de % Red vs. Temperatura, k; WCA/WCV de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal.....	77
Figura 35: Ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón vegetal según el MRQI (se).....	80
Figura 36: Ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón vegetal según el MRQI (sc).....	80

Figura 37: Ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la $E_a$ de la RC de la cascarilla de acero usando carbón vegetal según el MNA (n/p).....	81
Figura 38: Curvas de reducción de cascarilla de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según el MRQI (se).....	82
Figura 39: Curvas de reducción de cascarilla de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según el MRQI (sc).....	83
Figura 40: Curvas de reducción de cascarilla de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según el MNA (n/p).....	83
Figura 41: Comparativo de curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico y carbón vegetal, ajustadas según el MRQI (se).....	84

## **Capítulo I. Parte introductoria del trabajo**

### **1.1. Descripción del Problema de Investigación**

El Perú es un país minero con los más altos índices de producción metálica en el mundo siendo uno de los primeros productores de distintos metales tales como: oro, plata, plomo, cobre, zinc, hierro, molibdeno, estaño, etc. Posee también muchos pasivos ambientales debidamente cerrados a través de plan de cierre de mina y otros que aún están garantizados a través de fideicomisos de sus PAMAs y otros sistemas de gestión ambiental. Entre estos pasivos se tiene: relaveras, desmonteras, rípios de lixiviación, lodos y escorias de fundición, residuos siderúrgicos, etc. Entre los residuos siderúrgicos más conocidos se tiene: escorias y polvos de hornos eléctricos de arco y básico de oxígeno, lamas de convertidor Linz Donawitz-LD, finos de coquería, escorias de alto horno, etc.

A nivel mundial la cantidad de residuos generados por la industria siderúrgica son alarmantes (80 kg residuos/tonelada acero producido), así como, los polvos/lamas y particulados que son descargados a través de los sistemas de salida de gases tanto de Hornos Eléctricos a Arco (EAF) como de Convertidor LD u Horno Básico de Oxígeno (FOB) a una razón promedio de 10 a 20 kg de polvos/lamas por tonelada de acero producido. De la misma forma los residuos en la forma de escorias y otras cantidades significativas de residuos también son generados en las diferentes etapas de la cadena de producción del hierro y el acero, desde la reducción del mineral de hierro, pasando por etapas intermediarias (obtención del hierro arrabio y del hierro esponja), el refinado, hasta la conformación mecánica del acero, por ejemplo el tratamiento térmico (etapa final), deben ser urgentemente tratados, reusados y/o beneficiados para evitar una explotación innecesaria de esta materia prima (mineral de hierro y carbono). Por otro lado, la fundición

y afino primarios producen metales directamente a partir de concentrados de mineral, mientras que la fundición y afino secundarios los producen a partir de chatarra y residuos de procesos. La chatarra está formada por fragmentos y piezas de componentes metálicos, barras, virutas de torno, chapas y alambre que están fuera de especificación o desgastados, pero pueden reciclarse.

En cuanto a gestión de residuos siderúrgicos se trate, en el Perú se tiene muy poca información de esto, solo se sabe de las actividades de aprovechamiento de residuos de las compañías siderúrgicas integradas a través de las memorias anuales que se presentaron hasta el 2015. Según el Decreto Legislativo N.º 1278, que aprobó la ley de gestión integral de residuos sólidos, a los diez días del mes de mayo del año dos mil veinte, específicamente en su artículo 9 – Aprovechamiento de material de descarte proveniente de actividades productivas, extractivas y de servicio , que dice a la letra: “Se considera material de descarte a todo subproducto, merma u otro de similar naturaleza, que constituya un insumo directamente aprovechable para la misma actividad u otras, puede ser recolectado y transferido bajo cualquier modalidad, desde su lugar de generación hasta el lugar de su aprovechamiento, sin la obligación de contratar a una empresa operadora de residuos sólidos. En el caso de que el material de descarte se utilice en otra actividad este puede ser entregado gratuitamente, intercambiado o comercializado”. Un ejemplo de ello son las compañías siderúrgicas que al cambiar los giros de negocio frente a las nuevas necesidades del mercado nacional han paralizado varias etapas o reactores de su sistema de producción, por lo tanto, los residuos generados en estos reactores se han constituido como antiguos sedimentos, los cuales ahora están siendo almacenados durante muchos años ocupando espacios significativos, en otros casos ya se realizaron ventas masivas de estos residuos a diversos países del mundo sin realizar una caracterización y tratamiento previo de los mismos para su reutilización. Este también fue el caso de los botaderos de Huanchán, que contenían residuos con alta cantidad en ferritas de zinc y metales nobles como el indio y otros. Este botadero pertenecía al complejo metalúrgico de La Oroya (Junín). Algunas de las compañías siderúrgicas peruanas también han visto por

conveniente vender o desechar estos residuos en lugar de tratarlos en su propio sistema de producción o reciclarlos en otras industrias o actividades, como es el caso de las cascarillas de piezas de acero fundido obtenidas en el tratamiento térmico de la Empresa Industrial Metalurgia del Hierro y Cobre - MEFICO SRL.

¿Será la reducción de cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón antracítico y carbón vegetal una alternativa para reaprovechar este tipo de residuo siderúrgico?

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo General**

- Estudiar comparativamente la reducción carbotérmica de cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón antracítico y carbón vegetal.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- Determinar la influencia de: la proporción en peso de la cascarilla de acero y el carbón antracítico (WCA/Wca), temperatura y tiempo de reducción sobre el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico
- Determinar la influencia de: la proporción en peso de la cascarilla de acero y el carbón vegetal (WCA/WCV), temperatura y tiempo de reducción sobre el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal.

## **1.3. Hipótesis**

### **1.3.1. Hipótesis General**

- La reducción carbotérmica aprovechará las cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón antracítico.
- La reducción carbotérmica aprovechará las cascarillas de piezas de acero fundido producidas en el tratamiento térmico usando carbón vegetal.

### **1.3.2. Hipótesis Específicas**

- Un incremento/disminución de la temperatura de reducción permitirá incrementar el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.
- Un incremento/disminución de la temperatura de reducción permitirá incrementar el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal.
- Un incremento/disminución del tiempo de reducción permitirá incrementar el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.
- Un incremento/disminución del tiempo de reducción permitirá incrementar el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal.
- Un incremento/disminución de la proporción en peso cascarilla de acero y Carbón Antracítico (WCA/ca) permitirá incrementar el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico.
- Un incremento/disminución de la proporción en peso cascarilla de acero y Carbón Vegetal (WCA/CV) permitirá incrementar el % reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal.

### **1.4. Antecedentes Investigativos**

Hou et al. (2015) evaluaron la cinética intrínseca del óxido de hierro reducido por monóxido de carbono mediante un método de medición de la concentración en línea de gases de escape que yacía en un lecho isotérmico diferencial micro empacado. Bajo condiciones de alejamiento de la influencia de la difusión del gas y de la transferencia de calor, y de masa en la interface gas-sólido, las reacciones de reducción: (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}$ , y (3)  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}$  denotaron claramente reacciones únicas y distinguibles una de otra, y la energía de activación pertinente se calculó a partir de la primera reacción:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Las energías de activación aparente ( $E_a$ ) observadas fueron de: 75.4, 74.4 y 84.0 kJ/mol, respectivamente. Por lo tanto, el cambio del área superficial en el proceso de reacción debido a la pérdida de oxígeno podría calcularse fácilmente combinándolo con los parámetros pre-exponenciales de las ecuaciones de

Arrhenius. En conclusión, estos parámetros cinéticos fueron verificados por los datos experimentales para el proceso de mineral reducido por monóxido de carbono en un lecho empacado.

Ponugoti et al. (2022) señalaron que la reducción del mineral de hierro es fundamental en el proceso de fabricación del hierro y el acero. La cinética de la reacción fue estudiada usando modelos clásicos basados en el mecanismo de control de la interface, de nucleación o de difusión. Los autores presentaron un enfoque diferente en el que las ecuaciones físicas de gobierno de la fase sólida que se insertaban simultáneamente con las de transporte de la fase gaseosa. Se calculó la velocidad de reacción utilizando el modelo de núcleo reaccionado y se estimaron los parámetros del término cinético mediante un algoritmo genético. Se validó el modelo a partir de datos recogidos en experimentos termogravimétricos que fueron realizados con pellets de mineral de hierro en polvo. Las muestras reducidas se sometieron a un análisis MEB/SEM para observar los cambios microestructurales que se produjeron como resultado del tratamiento a altas temperaturas. Además, se analizó la aplicabilidad de los modelos clásicos para describir los distintos procesos de reducción.

Chen et al. (2015) investigaron la cinética de la reducción de finos de mineral de hierro brasileño en un lecho micro fluidizado, el cual consistió en un analizador cinético desarrollado para interfaces gas-sólido, donde los efectos de la difusión externa e interna se redujeron significativamente modificando las condiciones de operación. El gas reductor utilizado consistió en una mezcla de CO y N<sub>2</sub>, y la temperatura osciló entre 973 y 1123 K. Se determinaron parámetros cinéticos a través del método del grado de iso-reducción, así como por el método de correspondencia de modelos comparando con los datos disponibles en la bibliografía. Además, se estableció un modelo de reducción de finos de mineral de hierro en función de la velocidad diferencial por segmentos, y la etapa de reducción de Fe<sub>x</sub>O para Fe se consideró la etapa límite o mecanismo de control más probable durante la reducción de finos de mineral de hierro.

Gómez (2008), aseveró que con la finalidad de estudiar a cinética de reducción de óxidos de hierro, fueron realizados ensayos usando muestras de mineral de hierro de SAMACO en atmosferas de CO puro (100% CO) y mezclas formadas por: 75%CO-25%CO<sub>2</sub> y 50%CO-50%CO<sub>2</sub>. Esto tuvo lugar en un horno eléctrico tubular marca COMBUSTOL usando las temperaturas de 1073, 1173, 1223, 1273 y 1373K y los tiempos de reducción fueron de 8.00, 32.25, 56.50, 80.75 y 105.00 min. Los modelos cinéticos que mejor ajustaron los mecanismos de reducción fueron el modelo de reacción química de interface-simetría esférica (MRQI-se), seguido del modelo exponencial de reacción continua (MERC), representados por:  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$  e  $-\ln(1 - \alpha) = kt$ , respectivamente. El modelo mejor se ajustó a la reducción de minerales de hierro fue el MRQI-SE. Los parámetros cinéticos obtenidos fueron energías de activación aparente (Ea) y constantes pre-exponenciales de Arrhenius (A), como sigue: (a) 100%CO: Ea de 55.72 kJ/mol y A= 0.6807 min<sup>-1</sup>, (b) 75% CO – 25% CO<sub>2</sub>: Ea = 39.04 kJ/mol y A= 0.0554 min<sup>-1</sup>, y (c) 50% CO-50% CO<sub>2</sub>: Ea = 40.40 kJ/mol y A = 0.0541 min<sup>-1</sup>.

Asimismo, Gómez et al (2021), realizaron la reducción carbotérmica utilizando lodos de acero Linz Donawitz-LD brasileños gruesos (Muestra A) y finos (Muestra B) usando una muestra de coque metalúrgico antracítico (AMC) peruano de 82.5% de carbono fijo. Se pesaron especímenes de 1g de muestra A y B previamente mezclados con AMC según Fe/C:1/2. La muestra A/AMC y B/AMC, el tiempo de reducción y la temperatura de reducción se identificaron como factores o variables independientes y las conversiones ( $\alpha$ ) o % de Reducción la variable dependiente. Valores de relaciones ponderales de muestra A/AMC y B/AMC de 3/7 y 7/3, temperaturas de reducción de 600 y 900°C y tiempos de reducción de 30 y 60 minutos, correspondientes tanto a su nivel mínimo como máximo de fluctuación respectivamente. Se usaron 2 diseños de experimentos basados en el método factorial 2<sup>3</sup>; uno para cada muestra (A y B); utilizando un software estadístico brasileño llamado COLMEIA – que usó el algoritmo Snedecor F para evaluar los efectos simples, dobles y múltiples de los factores sobre las conversiones ( $\alpha$ ) o % Reducción. Se realizaron ensayos de reducción carbotérmica con la relación de peso

óptima (muestra A/AMC: 3/7 y B/AMC: 3/7), temperaturas de reducción: 600, 700, 800 y 900°C y tiempos de reducción: 20, 30, 40, 50 y 60 minutos para estimar la constante de velocidad de reacción específica  $k$ , la energía de activación aparente  $E_a$  y el factor de frecuencia pre-exponencial Arrhenius - A. Los modelos cinéticos que mejor se ajustaron a las conversiones ( $\alpha$ ) o % Reducción a las curvas de reducción carbotérmica de ambas muestras (A y B) fueron: Modelo de Reacción Química de Frontera por simetría esférica (BCRM-ss): y el modelo de reacción continua exponencial simple (MSECR). Los parámetros cinéticos obtenidos fueron: (1) Muestra A:  $E_a = 7,45 - 8,08$  kJ/mol y  $A = 0,009 - 0,032$  Hz para una correlación lineal que está entre 0,8241 y 0,8276 y (2) Muestra B:  $E_a = 19.36 - 21.94$  kJ/mol y  $A = 0.05 - 0.21$  Hz para una correlación lineal que está entre 0.9758 y 0.9777.

Por otro lado, Piotrowski et. al. (2004) sostuvieron que el  $Fe_2O_3$  es un agente de transferencia de oxígeno adecuado para convertir el CO, presente en el gas de síntesis, en  $CO_2$  para su posterior separación del  $H_2$ . Sin embargo, el  $H_2$  también reacciona con el óxido de hierro,  $Fe_xO_y$  para formar  $H_2O$ . Con el fin de evaluar las reacciones para el enriquecimiento de  $H_2$ , se llevaron a cabo pruebas cinéticas de reducción de  $Fe_2O_3$  a FeO en presencia de constituyentes del gas de síntesis. Los parámetros cinéticos de la reacción se estimaron a partir de datos termogravimétricos. Se aplicó el método de Hancock y Sharp para comparar la cinética de las reacciones isotérmicas en estado sólido, basado en la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami-Erofe'ev que describieron los procesos de nucleación y crecimiento. Los resultados experimentales indicaron que la reducción fue inicialmente un proceso controlado por la superficie, pero una vez que se formó una fina capa de óxidos de hierro inferiores (magnetita y wustita) en la superficie, disminuyó la energía de activación,  $E_a$  y el mecanismo de control se tornó por difusión. Se concluyó que esta etapa inicial del proceso de reacción podría interpretarse como una reacción controlada tanto por el límite de fase o interface como por la nucleación y el crecimiento bidimensional (transformación de las redes cristalográficas de óxido superior en redes de óxido inferior) en la interface gas/óxido de hierro. Se realizó una comparación de los cursos de la reacción

para ambos agentes reductores ( $H_2$  y  $CO$ ) independientemente. Se observó que la velocidad de reacción aumentó con la temperatura y con el contenido de  $H_2$  del gas de entrada. También, se estimaron y compararon los valores de  $E_a$ .

Ubando et. al. (2020) indicaron que la reducción de los óxidos de hierro se produce mediante la aplicación de calor al sistema, para lo que se necesita una fuente de carbono conocida como agente reductor. Para una combustión química en bucle utilizando hierro y biomazas de microalgas torrefactadas, como reductores, fue necesario determinar un conjunto de datos termodinámicos y cinéticos. Por lo tanto, utilizando la ley de Arrhenius, se obtuvo un conjunto de datos cinéticos empleando el modelo de tres reacciones químicas: el de primer orden (C1), el de orden de reacción 1.5 (C1.5) y el de segundo orden (C2). La reducción del óxido de hierro de hematita ( $Fe_2O_3$ ) a hierro metálico ( $Fe$ ) se subdividió en tres fases: fase 1 ( $Fe_2O_3 / Fe_3O_4$ ) a 365 y 555 °C, fase 2 ( $Fe_3O_4 / FeO$ ) que va de 595 a 799 °C, y la fase 3 ( $FeO / Fe$ ) en el rango de 800 a 1200 °C. Se consideraron dos tipos de microalgas torrefactas (*Chlamydomonas sp. JSC4* y *Chlorella vulgaris ESP-31*) como agentes reductores. El conjunto de datos cinéticos obtenidos incluyó energía de activación ( $E_a$ ), el factor preexponencial ( $A$ ) y la velocidad de reacción ( $k$ ), mientras que el conjunto de datos termodinámicos consideró el cambio en la entalpía ( $\Delta H$ ), el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y el cambio de entropía ( $\Delta S$ ). Estos parámetros termodinámicos y cinéticos fueron esenciales para comprender los mecanismos de reacción del proceso de reducción de los óxidos de hierro permitiendo la optimización y mejora del proceso. Debido a que la bibliografía de la época carecía de datos cinéticos y termodinámicos sobre la reducción de óxidos de hierro utilizando dos microalgas torrefactadas como reductores, este trabajo proporcionó estas informaciones que fueron útiles para el diseño de reactores para el proceso de combustión química en bucle utilizando hierro y biomazas de microalgas torrefactadas, como agentes reductores, ya mencionado.

Pineau et. al. (2007) estudiaron la reducción de  $Fe_3O_4$  por  $H_2$  en el intervalo de temperaturas de 210-950°C. Como material de partida fueron utilizados dos muestras de

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , una producida a 600 y otra a 1200°C, designadas como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (600) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1200), respectivamente. La reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (600) por  $\text{H}_2$  se caracterizó por una energía de activación aparente,  $E_a$  de 200, 71 y 44 kJ/mol a intervalos de temperatura de:  $T < 250$  °C,  $250$  °C  $< T < 390$  °C y  $T > 390$  °C, respectivamente. Un importante cambio de  $E_a$  a 250 °C podría atribuirse a la eliminación del grupo hidroxilo y/o defectos puntuales de la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esto se confirmó durante la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1200), mientras que la transición a  $T \approx 390$  °C se debió probablemente a la sinterización de los productos de reacción, como lo reveló el estudio microscópico vía MEB/SEM. Los experimentos de reducción *in situ* por DRX confirmaron la formación de wustita, FeO estequiométrica entre 390 y 570 °C. A temperaturas más altas la wustita no estequiométrica fue un producto intermedio de la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Fe. Las modificaciones físicas y químicas de los productos de reducción a unos 400 °C, habían sido confirmadas por la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (600) por CO y de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1200) por  $\text{H}_2$ . Fue observado una velocidad de reacción mínima durante la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1200) a unos 760 °C. La modelización matemática de los datos experimentales sugirió que la velocidad de reacción estuvo controlada por la difusión y las observaciones MEB/SEM confirmaron la sinterización de los productos de reacción. Por último, la velocidad de reducción del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con  $\text{H}_2$  fue sistemáticamente superior a la obtenida con CO en el intervalo de temperaturas explorado.

Wang et al. (2017) estudiaron la cinética de reducción de la arena de hierro cruda y preoxidada con hidrógeno mediante una combinación de la técnica de análisis termogravimétrico y caracterización microestructural. El rango de temperaturas fue de 1073 a 1273 K (800 a 1000 °C) y presión parcial de  $\text{H}_2$  de 0.1-1.0 atm. Se observó que la reacción fue de primer orden con respecto al  $p_{\text{H}_2}$  a 1173 K (900 °C). La reacción de reducción fue considerablemente más rápida en la arena de hierro preoxidada, debido a la presencia de micro fisuras en las partículas. Se cuantificó el grado de reducción en función del tiempo a diferentes temperaturas y los resultados se analizaron utilizando modelos cinéticos convencionales. Los resultados indicaron que, en el caso de la arena de hierro bruta, la velocidad de reducción estaba limitada en primer lugar por la nucleación y el

crecimiento de productos y, posteriormente, por una reacción química de primer orden. Por último, el mecanismo de reacción estuvo controlado por la difusión tridimensional de los reactivos. La energía de activación aparente de la reducción aumentó de -50 a 105 kJ/mol cuando el grado de conversión pasó de 0.2 a 0.6. Por otro lado, la energía de activación para la arena de hierro preoxidada permaneció estable en 67.2 kJ/mol durante todo el proceso, siendo gobernado por un mecanismo de control de reacción química de primer orden. La etapa de difusión no parecía estar limitada por la velocidad del proceso de reducción de la arenisca de hierro preoxidada debido a las microgrietas formadas en esta zona.

Tang & Huang, (2022) señalaron que la producción de acero con carbón representa aproximadamente el 8% de las emisiones mundiales de carbono. El "acero verde" es un nuevo gran concepto propuesto recientemente para fabricar acero a partir de minerales de hierro utilizando "hidrógeno verde" derivado de fuentes renovables para conseguir una emisión de carbono cero. La cinética y los pasos que limitan la velocidad de reducción del mineral de hierro a hierro con  $H_2$  como agente reductor son de vital importancia para el éxito de esta nueva tecnología. Mientras que la reducción de  $Fe_2O_3$  en Fe por el  $H_2$  sigue múltiples pasos, las investigaciones anteriores sobre este tema tratan principalmente de la cinética general promediada, dando poca información sobre los pasos elementales y limitantes de la velocidad. Se presentó un estudio diseñado específicamente para obtener constantes cinéticas de velocidad de reducción de un paso: (1) de  $Fe_3O_4$  a Fe y (2) de FeO a Fe. Guiados por la termodinámica, primero se mostró, cómo crear *in situ* las fases de óxido de partida deseables, es decir,  $Fe_3O_4$  y FeO, con un control preciso de la relación de presiones parciales de  $H_2O$  y  $H_2$ . A continuación, se mostraron datos de contenido de  $H_2O$  en bruto en función del tiempo recogidos por un espectrómetro de masas y los datos de reducción procesados para extraer constantes cinéticas de velocidad. Encontramos que la cinética de las dos reacciones de reducción de un solo paso siguió perfectamente el modelo de transformación de fase de Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

Pineau et. al. (2005) aseveraron que investigaron la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{H}_2$  en el rango de temperaturas de 220-680 °C. Su objetivo fue examinar los procesos de control de velocidad de reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{H}_2$  en un rango de temperatura más amplio y bajo posible. Esto contribuyó a los esfuerzos del mundo por disminuir la emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. La reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con  $\text{H}_2$  se caracterizó por exhibir una energía de activación aparente -  $E_a$  de 76 kJ/mol. La  $E_a$  de la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}$  es de 88 y 39 kJ/mol para temperaturas inferiores y superiores a 420 °C, respectivamente. El modelado matemático de los datos experimentales sugirió que la velocidad de reacción estuvo controlada por el crecimiento bidimensional y tridimensional de los núcleos y por la reacción en el límite de fase o interfaces a temperaturas inferiores y superiores a 420 °C, respectivamente. El estudio morfológico confirmó la formación de una capa compacta de hierro generada durante la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por  $\text{H}_2$  a temperaturas superiores a 420 °C. También mostró la ausencia de dicha capa en caso de utilizar  $\text{CO}$ . Parece que el recocido de los defectos de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  alrededor de 420 °C fue responsable de la disminución de  $E_a$ . La velocidad de reducción del óxido de hierro con hidrógeno fue sistemáticamente superior a la obtenida con  $\text{CO}$ .

## Capítulo II. Marco teórico y conceptual

### 2.1. Marco Teórico

#### 2.1.1. Residuos Siderúrgicos

La industria siderúrgica genera, junto a sus productos originales, una gran cantidad de residuos que han de ser valorizados para hacerlos compatibles con el desarrollo sostenible. Dichos residuos se producen en diferentes escenarios de la cadena productiva, y se diferencian según su estado en residuos sólidos, líquidos y gaseosos (Díaz, 2017).

Los residuos siderúrgicos son un tipo especial de subproductos generados en las actividades siderúrgicas y que pueden tener potencial valor económico si es que son tratados adecuadamente (Gómez, 2008).

La Tabla 1, muestra una clasificación de los residuos siderúrgicos.

**Tabla 1**

*Clasificación de los residuos siderúrgicos*

Residuos Siderúrgicos	
Sólidos	Minerales
	Lodos, polvos y escorias de alto horno
	Lodos, polvos y escorias de acería
	Polvos de la planta de sinterizado
	Polvos de los electrofiltros y captadores
	Metálicos
	Escarpa, cascarilla y viruta
Químicos	
Sulfato ferroso, amónico y óxidos férricos	
Líquidos	
Grasas, aceites, ácidos, cianuros, etc	
Gaseosos	
Gases de alto horno, gas de LD y EAF, gas de coquización	

Fuente: (E. Elías Castells, Reciclaje de residuos industriales, 2000)

### **2.1.2. Escoria de Acería**

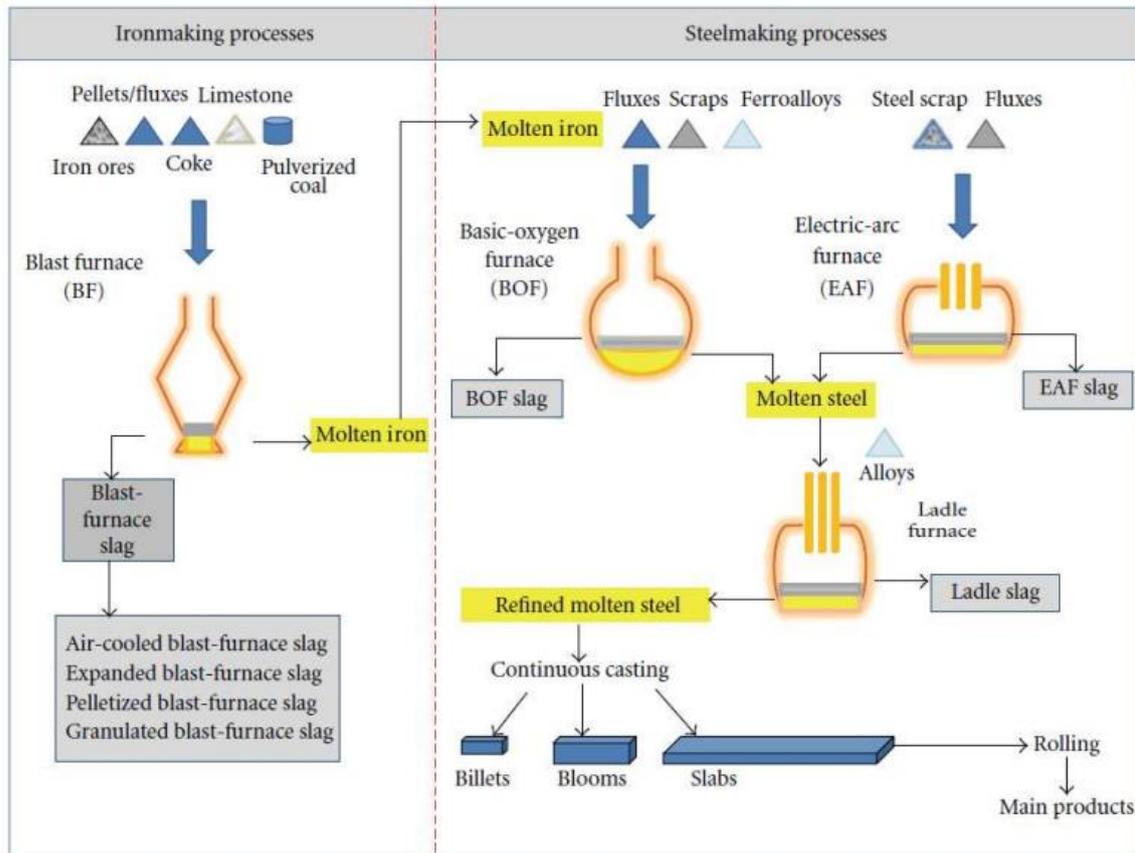
Las escorias, residuos sólidos compuestos por sílice, óxidos de calcio, óxidos de magnesio y óxidos de aluminio y hierro, son los más importantes en cuanto a volúmenes generados. En el proceso siderúrgico se generan, como se puede observar en la Figura 1, tres tipos principales de escoria: la escoria de horno alto (escoria BF), la escoria generada en el convertidor de acero mediante el proceso *Basic Oxygen Furnace* o Linz-Donawitz (escoria de acería, BOF o LD) y, la escoria alternativa procedente del horno de arco eléctrico, en inglés *Electric Arc Furnace* (escoria EAF) (Díaz, 2017).

En cuanto a la producción de estos residuos, por cada tonelada de acero, se producen en media unos 200 kg de escoria de horno eléctrico (EAF) y 400 kg de escorias de horno alto (BF) y convertidor (BOF). Dichos residuos suponen, a nivel mundial, más de 400 millones de toneladas al año. En el caso de Europa, se estima que la producción anual de escorias (tanto de hierro como de acero) ascendió a 45 millones de toneladas (Díaz, 2017).

De todas las escorias citadas, el principal problema detectado es con la escoria BOF, ya que representa el mayor volumen de residuo no valorizado debido a sus características físicas y químicas. Se trata de un material inerte, que por lo tanto se conduce a vertedero de residuos no peligrosos, pero su alto volumen da relevancia al problema (Díaz, 2017).

**Figura 1**

*Proceso de producción de escoria*



Fuente: (I. Z. Yildirim y M. Prezzi, «Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag», 2011).

La Acería de Oxígeno Básico (AOB), también conocida como siderurgia Linz-Donawitz, es un método primario de producción en el que una mezcla de carbón y hierro fundido se convierte en acero. Soplando oxígeno a través del arrabio, el fundido disminuye el contenido de carbono de la aleación y se convierte en acero con poco carbono. El proceso se conoce como básico porque se agregan fundentes de quemado de cal o dolomita, que son bases químicas para promover la eliminación de impurezas y proteger el revestimiento del convertidor. (Basic Oxygen Steelmaking Simulation, 2014).

La escoria de acería LD, también conocida como escoria BOF, por sus siglas en inglés (*Basic Oxygen Furnace*), se origina en el proceso de afino del arrabio obtenido en el horno alto, debido a la eliminación de impurezas existentes por oxidación ya sea en su totalidad o en parte (Vizán et al., 2011).

En el proceso Linz-Donawitz (LD) para la conversión del hierro fundido en acero procedente del horno alto, el afino se lleva a cabo inyectando oxígeno a presión en el baño que contiene las materias primas y las adiciones para la formación de escoria (fundamentalmente cal, dolomía y espató). El oxígeno se “sopla” mediante una lanza refrigerada hasta lograr eliminar del arrabio el exceso de carbono y las impurezas que lo acompañan.

El carbono se elimina por oxidación en forma de gas (CO y CO<sub>2</sub>), mientras que el resto de las impurezas remanan en forma de escoria semipastosa sobrenadando por encima del acero, lo que permite su separación para su posterior envío a un foso donde se riegan hasta alcanzar temperaturas inferiores a 50°C. Por lo tanto, la escoria tiene como misión fundamental atrapar las impurezas, principalmente fósforo y azufre. A cada carga de fundición se le añaden 75-80 kg de cal y dolomía, y se eliminan de 120 a 130 kg de escoria. (Díaz, 2017).

La composición química de este residuo es diferente a la de la escoria de horno alto. Una de sus características principales es su alto contenido en cal (45-50%), parte de la cual se encuentra en forma de cal libre, con un porcentaje que varía entre el 1 y el 20%. (Díaz, 2017). La Tabla 2 muestra la composición química de la Escoria BOF.

**Tabla 2**

*Composición Química de la Escoria BOF*

<b>Compuesto</b>	<b>%</b>
CaO	48.00
SiO <sub>2</sub>	16.00
MgO	5.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.20
Fe <sub>total</sub>	16.04
MnO	5.90
K <sub>2</sub> O	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50
Cu	0.03
Mo	0.08
B	0.17

Fuente: Centro de estudios y experimentación de obras públicas, «Actualización del catálogo de residuos reutilizables en construcción». Ministerio de fomento. Ministerio de medio ambiente, medio rural y marino., 2007.

La escoria BOF se caracteriza por ser un árido muy limpio, pesado, angular, mal pulido y muy duro. Se trata de un material de tipo granular, de color gris claro en estado seco, que presenta cierta porosidad y textura áspera.

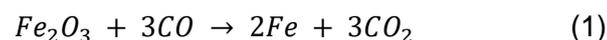
### **2.1.3. Cascarillas de Acero**

Las cascarillas de acero y de laminación, son consideradas también residuos siderúrgicos. En el caso de las primeras, estas se generan al calentar el acero o sea debido a la reacción del hierro con el oxígeno del aire, porque aparecen en la superficie de la pieza fundida en la forma de escamas de óxido de hierro después del tratamiento térmico. Como se sabe, estas cascarillas afectan la apariencia y las propiedades del acero y su producción específica alcanza unos 35-40 kg/t de acero. En el caso de las cascarillas de laminación, estas proceden del proceso de laminación en caliente del acero, y están constituidas fundamentalmente por hierro y óxidos de hierro, que involucran contenidos variables de grasas y aceites. (revisado a través del sitio web: <https://acortar.link/EOry9E>).

### **2.1.4. Agentes reductores**

Los agentes reductores son todos aquellos materiales ricos en carbono o hidrogeno y que son capaces de retirar el oxígeno a minerales oxidados.

**2.1.4.1. Coque Metalúrgico.** El coque es un combustible sólido formado por la destilación de carbón bituminoso calentado a temperaturas de 500 a 1100 °C sin contacto con el aire. El proceso de destilación implica que se eliminan el alquitrán, gases y agua. Este combustible o residuo se compone entre un 90 y un 95 % de carbono. El nitrógeno, oxígeno, azufre e hidrógeno están presentes en cantidades menores. Es poroso y de color negro a gris metálico. El coque se utiliza en grandes cantidades en altos hornos para la elaboración de hierro aprovechando las Ecuaciones (1) y (2):



Además de carbón mineral se han usado otros materiales como turba, carbón vegetal y petróleo crudo para elaborar materiales llamados coque, en este último caso se

trata de coque de petróleo. En cuanto a temperatura de producción existen dos tipos de coque: el coque de alta temperatura, formado entre los 900 y los 1100 °C, y el de baja temperatura, formado entre los 500 y los 700 °C. El coque es un combustible que se utiliza en la industria de la fundición de aluminio, acero y otros metales (Encyclopedia Britannica, Academic Edition, 2012).

**2.1.4.2. Otros tipos de Carbones.** Otros tipos de carbones son, (1) la Turba, que es el tipo de carbón que se forma en la primera etapa de la transformación de materia orgánica vegetal generalmente en zonas pantanosas en un ambiente pobre o exento de oxígeno. Es el carbón con menor contenido en carbono y menor poder calorífico en la combustión. (2) Lignito, que es un tipo de carbón muy abundante que posee mayor poder calorífico que la turba, tiene un color negro o pardo (de menor rango que el negro) y una estructura leñosa o fibrosa. Tiene una elevada humedad y materia volátil y al lignito negro se le denomina también “carbón subbituminoso”. Es de formación más reciente que la hulla y la antracita y su poder calorífico en la venta no suele pasar de las 4.000 Kcal/Kg. (3) Antracita, es un carbón duro, muy evolucionado, que tiene el mayor contenido en carbono fijo (puede alcanzar un tenor de hasta un 95%), y posee el mayor poder calorífico y el menor contenido en materias volátiles de los cuatro tipos citados. Debido a su bajo contenido en materia volátil, presenta una ignición dificultosa. Arde dando una llama azul corta y sin apenas humos. Tiene una estructura cristalina y un color negro brillante. (4) Carbón Bituminoso, es un carbón relativamente duro que contiene betún, de mejor calidad que el lignito, pero peor que la antracita. Suele ser de color negro, a veces marrón oscuro, presentando a menudo una banda bien definida de material brillante y mate. (5) Carbón vegetal, que se utilizó mucho como combustible, pues tiene más poder calorífico que la madera. A partir del carbón vegetal también se puede obtener, por calentamiento en ambiente reductor y saturado de vapor de agua, o por deshidratación química, el carbón activo, que es un carbón de elevada pureza y textura extraordinariamente porosa. Dado que la relación superficie/volumen es muy alta tiene gran capacidad de absorción y puede ser utilizado en forma granular o en polvo como elemento filtrador de aguas u otras

sustancias y gases. Es evidente que a escala humana puede considerarse que el carbón es un recurso no renovable, pues necesita millones de años para que las plantas se transformen en carbón. Es decir, no se reemplaza al ritmo que se consume, aunque hay muchas reservas (<https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/tipos-carbon.html>).

**2.1.4.3. Biomosas.** También conocida como bioenergía, es la energía obtenida de la materia orgánica constitutiva de los seres vivos, sus excretas y sus restos no vivos. La biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles. La formación de biomasa se da a partir de la energía solar, la cual se lleva a cabo por el proceso denominado fotosíntesis. Mediante la fotosíntesis, las plantas que contienen clorofila transforman el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el agua de productos minerales sin valor energético, en materiales orgánicos con alto contenido energético y que a su vez sirven de alimento para otros seres vivos. Mediante este proceso se almacena la energía solar en forma de biomasa. La energía almacenada en el proceso fotosintético puede ser posteriormente transformada en energía térmica, eléctrica o como carburantes de origen vegetal (Inventario Nacional de Energías Limpias, 2018).

Desde el punto de vista del aprovechamiento energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles, sin embargo, éste no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance global de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera es neutro. Por el contrario, en los combustibles fósiles, el carbono que se libera a la atmósfera es el que está fijo a la Tierra desde hace millones de años. (Inventario Nacional de Energías Limpias, 2018). Razón por la cual, hoy en día, las biomosas se constituyen en los agentes reductores alternativos más utilizados en la industria siderúrgica.

#### **2.1.5. Minerales de Hierro**

El hierro ocupa el cuarto lugar en abundancia sobre la corteza terrestre; tiene grandes aplicaciones por sus propiedades y relativa facilidad de obtención. Sus minerales más importantes son los óxidos y los carbonatos, el óxido férrico, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conocido como

hematita roja, el óxido férrico hidratado,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  donde “n” representa una cantidad variable de agua, forma la hematita parda y limonita. La magnetita  $Fe_3O_4$  se llama piedra imán u óxido de hierro magnético. El carbonato de hierro ( $FeCO_3$ ), que se presenta como siderita y la pirita ( $FeS_2$ ) son otras formas de mineral de hierro. (Gómez, 1994).

### **2.1.6. Termodinámica de Reducción de Óxidos de Hierro**

La termodinámica de reducción de óxidos de hierro se relaciona con el equilibrio entre sus óxidos y los agentes reductores.

Convencionalmente la constante de equilibrio para una reacción dada está expresada como el producto de las actividades de los productos dividida por las actividades de los reactantes.

Partiendo de la expresión de energía libre de Gibbs de la Ecuación (3):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{eq}) \quad (3)$$

Donde:

R: constante universal de los gases

T: temperatura absoluta

$K_{eq}$ : constante de equilibrio

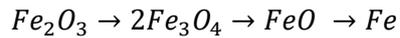
La reducción directa de óxidos de hierro por carbón sólido como tal, puede visualizarse verdaderamente en un sistema evacuado, donde el monóxido de carbono producido es removido tan rápido como se forma. La reacción entre dos fases sólidas puede empezar solamente en los puntos de contacto entre el carbono y el óxido de hierro. El contacto se interrumpe en el momento en que aparece el hierro metálico como una fase intermedia entre las otras dos. Por lo tanto, la reducción solamente procederá por la difusión de átomos de carbono a través de la capa de hierro metálico hasta la interfase óxido-metal.

La reacción de Boudouard está dada por la Ecuación (4):

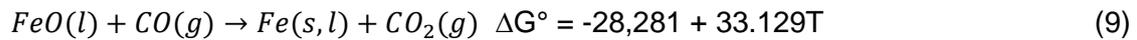
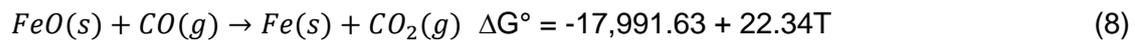
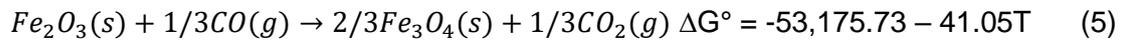


Esta reacción es una mezcla de CO y CO<sub>2</sub> y es altamente endotérmica. Se lleva a cabo por difusión de la fase gaseosa por medio de los poros en *pellets* de mineral de hierro. (Gómez, 1994).

Ahora bien, la reducción de óxidos de hierro por monóxido de carbono empieza con el óxido férrico, el óxido más estable. (Edtrom, 1953).



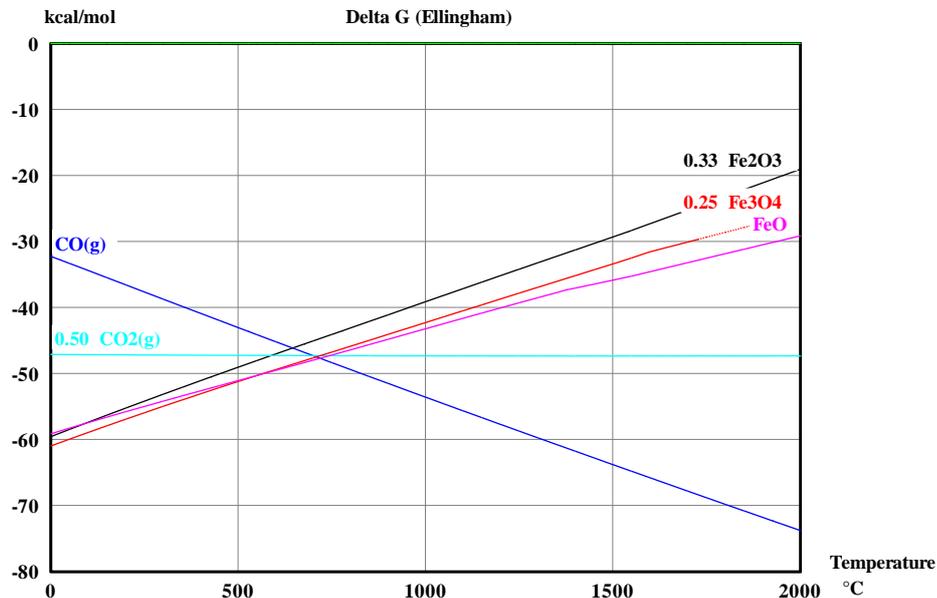
Las Ecuaciones (5), (6), (7), (8) y (9) son tres reacciones adicionales y sus respectivos  $\Delta G^\circ$ , son:



En la Figura 2 se muestra el diagrama de Ellingham (Delta G) para CO(g), CO<sub>2</sub>(g), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeO realizado con el software HSC versión 6.

**Figura 2**

*Diagrama de Ellingham*



Fuente: Elaboración propia

### **2.1.7. Cinética de Reducción Carbotérmica de Óxidos de Hierro**

A temperatura ambiente, muchas reacciones son muy lentas, lo que se ilustra mejor con el hecho de que los metales más comunes se pueden usar en presencia de aire, incluso si esos metales se transformarían en óxidos al alcanzar el equilibrio térmico. La cinética también afecta los procesos de extracción de metales y la reducción de la escala térmica de carbono de las piezas de acero. Por ejemplo, en el proceso de fabricación de acero en un horno de solera abierta, el tiempo requerido para completar el proceso de refinación es muy importante en términos de su economía. Un ejemplo típico es un alto horno para la producción de hierro, cuya alta eficiencia depende de que el coque no sea demasiado reactivo. (Rosenqvist, 1987, p. 127)

Los productos de reacción sólidos se obtienen por oxidación de metales o sulfuros metálicos en aire o reducción de óxidos metálicos con gases reductores. Estos productos forman una capa entre el sólido original y el gas de reacción. Para que la reacción proceda, el material debe pasar a través de esta capa por difusión. La difusión puede ser difusión sólida en la red cristalina o difusión de gas a través de los poros del producto de reacción. Este último suele ser el caso cuando el volumen del producto de reacción es menor que el

volumen del sólido original. Esto produce una capa porosa, como la reducción de óxidos metálicos o la oxidación de metales alcalinos. Cuando la mayoría de los demás metales se oxidan, el óxido tiene un volumen mayor que el metal base. Esto crea una capa densa y la difusión se produce a través de la red cristalina. Así, cuando el hierro o el cobre se oxidan en el aire, la difusión del oxígeno debe ser hacia el interior o la difusión del metal hacia el exterior. Los experimentos han demostrado que, en la mayoría de los casos, los átomos metálicos se difunden como iones metálicos y electrones a través de los vacíos de la red de óxido. En algunos casos, la oxidación del metal provoca la formación de cavidades internas. En ambos casos, la difusión actúa en serie con la reacción apropiada, y la reacción neta es el resultado de una combinación de velocidades de reacción y difusión y el espesor de la capa producida. Sin embargo, dentro de una cierta temperatura, debido al grosor del producto, una de las etapas es significativamente más lenta que la otra y por lo tanto controlada. Para un producto de reacción poroso con un espesor finito y bajo cierta temperatura, la difusión es más rápida y la reacción química en la interfaz de reacción es el paso de control. Esto sucede, por ejemplo, en la oxidación de metales alcalinos en el aire ya menudo también en la reducción de óxidos metálicos con gases reductores. En otros casos, la fase de difusión está controlando y las condiciones de la interfaz de reacción corresponden al equilibrio químico. La velocidad por unidad de área es entonces proporcional al gradiente de concentración y la difusión de la sustancia en la capa de producto. (Rosenqvist, 1987, p. 146).

Entre los principales modelos cinéticos de reducción de óxidos de hierro, se tiene:

**2.1.7.1. Modelo de Reacción Química de Interface con Simetría Esférica - MRQI (se).**

$$1 - (1 - kt)^3 = \alpha \quad (10)$$

Donde:

k: constante de equilibrio de velocidad específica de reacción

t: tiempo de reducción

$\alpha$ : % de reducción o conversión

### 2.1.7.2. Modelo de Reacción Química de Interface con Simetría Cilíndrica - MRQI (sc).

$$1 - (1 - kt)^2 = \alpha \quad (11)$$

Donde:

k: constante de equilibrio de velocidad específica de reacción

t: tiempo de reducción

$\alpha$ : % de reducción o conversión

### 2.1.7.3. Modelo de Reacción Nucleación Aleatoria un Núcleo por Partícula - MNA (n/p).

$$1 - \exp(-kt) = \alpha \quad (12)$$

Donde:

k: constante de equilibrio de velocidad específica de reacción

t: tiempo de reducción

$\alpha$ : % de reducción o conversión

Para obtener parámetros cinéticos, tal como la energía de activación aparente  $E_a$ , es necesario mencionar la Ecuación de Arrhenius, que relaciona este parámetro con la constante de equilibrio de velocidad específica de reacción  $k$  y la constante pre-exponencial de Arrhenius ( $A$ ). Esta fórmula está dada por la Ecuación (13).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (13)$$

Donde:

$E_a$ : Energía de activación aparente

$A$ : constante pre-exponencial de Arrhenius

$R$ : constante general de los gases ideales

$T$ : Temperatura absoluta

### 2.1.8. Método Factorial

Análisis factorial es una técnica estadística de reducción de datos usada para explicar las correlaciones entre las variables observadas en términos de un número menor de variables no observadas llamadas factores. Las variables observadas se modelan como combinaciones lineales de factores más expresiones de error. El análisis factorial se originó

en psicometría, y se usa en las ciencias del comportamiento tales como ciencias sociales, marketing, gestión de productos, investigación operativa, y otras ciencias aplicadas que tratan con grandes cantidades de datos. (Chuecon, 2008).

## Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

### 3.1. Procedencia de Muestras de Cascarillas de Acero

Se recolectó una muestra de 5 kg de cascarilla de acero procedente del tratamiento térmico de la fundición MEFICO SRL (Metalurgia del Hierro y Cobre) ubicada en la Av. Manco Cápac Manzana X, Lote 2 y 3, Anexo 22, Jicamarca, San Antonio, Huarochirí, Lima, Perú. Ver en la Figura 3, el área de tratamiento térmico ya mencionado.

#### Figura 3

*Área de tratamiento térmico de MEFICO SRL*



Fuente: Elaboración propia

Las cascarillas de acero son producidas, en la forma de costras, durante el tratamiento térmico a 1100°C por 5 h al cual están siendo sometidas las piezas fundidas de acero al manganeso. Este calentamiento se realiza para proporcionar resistencia a altas temperaturas a las mencionadas piezas. Las cascarillas de acero son el resultado de la oxidación en condiciones de alta temperatura y poseen un espesor de 3 mm, una vez que estas son depositadas en la poza de almacenamiento se humedecen y se quiebran

obteniéndose así distintos tamaños de fragmentos oxidados. La Figura 4, muestra como estas cascarillas de acero emergen de los alimentadores o recubren las piezas fundidas formando costras de diversos tamaños y formas.

**Figura 4**

*Cascarillas de acero recubriendo a las piezas*



Fuente: Elaboración propia

La producción anual de cascarillas de acero asciende 48 TMH. Las cascarillas de acero son depositadas en una poza de almacenamiento de 144 m<sup>3</sup> de capacidad. La limpieza de poza se realiza cada 6 meses mediante el uso de palas manuales para llenar big bags de aproximadamente 1 TMH, los cuales son luego retirados por medio de

montacargas para ser desechados como residuos sólidos comunes, tal como se indica en la Figura 5.

### **Figura 5**

*Cascarillas de acero en la poza de almacenamiento*



Fuente: Elaboración propia

## **3.2. Preparación Mecánica de las Muestras**

### **3.2.1. Cascarilla de Acero**

Se procedió a recolectar una muestra de aproximadamente 5 kg de cascarillas de acero directamente de la cosecha de la poza de almacenamiento de MEFICO SRL del 31 de julio de 2022. Una vez que esta fue traída al Laboratorio de Hornos y Combustibles

FIGMM, se procedió a triturarla usando guijarros y homogenizarla usando mantas y lonas. La granulometría de la muestra estaba en torno al 25% +1", tal como se muestra en la Figura 6.

Usando molinos manuales y morteros se logró reducir a aproximadamente 100% - 10m y 100% -100m respectivamente. Se reservaron muestras para análisis químico, DRX, FTIR, EFRX y determinación de algunas propiedades físicas, tales como: gravedad específica y análisis granulométrico.

### Figura 6

*Cuarteo y molienda de la cascarilla de acero*



Fuente: Elaboración propia

### 3.2.2. Carbón Antracítico

La Figura 7, muestra la secuencia de etapas de reducción de tamaños de la muestra de carbón antracítico peruano usando tanto chancadoras primarias y secundarias, como pulverizadoras y morteros para luego secarlo de esta forma determinar una humedad entre 1 y 2 %. El carbón antracítico para efectos de las experiencias reducido.

**Figura 7**

*Etapas de reducción de tamaño de partícula del carbón antracítico*



Fuente: Elaboración propia

### 3.2.3. Carbón Vegetal

Este carbón vegetal procede de un carbón tipo parrilla que se expende a granel en el mercado Shihuahuaco ubicado en Huachipa, en el distrito de Ate, Lima. Esta muestra llegó al Laboratorio de Hornos y Combustibles - FIGMM - UNI al 100% -100m, por fina cortesía de *Arsenal Gold Council – AGC*, que usan estas biomásas para aglomerar oro fino aluvial bajo el método *Coal Oil Agglomerated (COA)*. Su forma de preservación y pesado se indica en la Figura 8.

**Figura 8**

*Carbón vegetal Shihuahuaco 100% -10m*



Fuente: Elaboración propia

### **3.3. Caracterización de Materiales**

#### **3.3.1. Cascarilla de Acero**

**3.3.1.1. Análisis Químico por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva -EFDRX.** Se realizó el análisis de composición química elemental (del sodio al uranio) por el método de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X; utilizando el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva – EFDRX, marca SHIMADZU y modelo EDX 800HS. Este equipo sirvió para determinar los siguientes elementos: hierro, manganeso, silicio, cromo, aluminio, azufre, fósforo, calcio y cobre.

**3.3.1.2. Análisis Químico por Difracción de Rayos X – DRX.** Se realizó el análisis de composición química utilizando el método de la Difracción de Rayos X, considerando un balance de las fases cristalinas al 100%; en un Difractómetro de rayos X, marca PANALYTICAL y modelo EMPYREAN perteneciente a la FC UNI.

Adicionalmente se utilizó un difractómetro de la DEQM PUC-Rio Brasil, que realizó ensayos de DRX usando un difractómetro modelo D8 *Discover* de la marca *Bruker*, con

una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni y detector *Lynxeye*, operando a 40 mA y 40 kV perteneciente al Departamento de Caracterización por Difracción de Rayos X del DEQM PUC-Rio. Los patrones de difracción fueron obtenidos según el ángulo de Bragg ( $2\theta$ ) en un rango de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  con  $0.02^\circ$  de incremento. Fue empleado un discriminador de energía para reducir el efecto de la fluorescencia del hierro. La identificación de las fases cristalinas fue realizada por comparación con las fases estándares contenidas en el programa EVA de la firma Bruker. Las estructuras cristalinas de los compuestos más probables fueron tomadas del *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Los patrones de difracción experimentales fueron ajustados por el método de Rietveld con los parámetros usando el programa TOPAS de la *Bruker*.

**3.3.1.3. Análisis del contenido de Fe y Mn.** Se realizó el análisis del contenido de hierro y manganeso por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica; utilizando el Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Flama, marca SHIMADZU y modelo AA700.

**3.3.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/SEM).** Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB/SEM), FEI Quanta 650 SU8230 operando a alto vacío con 80 amperios de corriente y voltaje de 20 kV para analizar las principales morfologías presentes en las muestras de relave minero Sector A FIGMM UNI y huesos de aceitunas negras naturales, todas ellas pulverizadas a 100% -140 m. El instrumento SEM/MEB estaba equipado con un Espectrómetro de Dispersión de Energía-EDS y los resultados gráficos correspondientes se cuantificaron con el software TEAM. Este equipo pertenece al Laboratorio de investigación de la FC UNI.

**3.3.1.5. Análisis Granulométrico.** Se procedió a homogenizar y cuartear una muestra de cascarilla de acero de 8 kg recuperada de cosecha de la poza de almacenamiento MEFICO SRL del 31 de diciembre de 2022. Esto para obtener una muestra representativa de aproximadamente 1 kg que luego fue tamizada con la malla 10, según se muestra en la Figura 9.

**Figura 9**

*Análisis granulométrico de la cascarilla de acero*

Fuente:



Elaboración propia

**3.3.1.6. Densidad Aparente.** Se determinó la densidad aparente usando un vaso precipitado de 1 L y pesando muestras de cascarilla de acero 100% -10 m con volúmenes de 400, 600 y 800 mL, tal como se muestran en la Figura 10.

## Figura 10

Densidad aparente de la cascarilla de acero



Fuente: Elaboración propia

**3.3.1.7. Densidad Real.** Se determinó la densidad real ( $D_r$ ) de la muestra de cascarilla de acero de granulometría 100% -100 m utilizando el método de la fiola, cuyo procedimiento se muestra en la Figura 11.

La fórmula utilizada para este efecto se presenta en la ecuación (14)

$$D_r\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{M-P}{(S+M)-(W+P)} \quad (14)$$

Donde:

P es el peso de la fiola

M es el peso de la fiola más el peso del mineral

W es el peso de la fiola más el peso del mineral más peso del agua

S es el peso de la fiola más el peso del agua.

**Figura 11**

*Gravedad específica de la cascarilla de acero*



Fuente: Elaboración propia

### **3.3.2. Caracterización Térmica de Carbones**

El procedimiento y/o técnicas utilizadas para realizar el análisis inmediato de carbono tanto en el carbón antracítico y vegetal, consistió en cuatro partes:

**3.3.2.1. Análisis Inmediato de Carbonos.** El análisis de proximidad o inmediato de carbonos sirve para determinar el porcentaje de humedad, material volátil, cenizas y carbón fijo de las muestras. Se siguió el procedimiento y ecuaciones descritas en varios informes de proyectos del Grupo de Investigación Siderurgia FIGMM UNI.

**3.3.2.2. Determinación de la Humedad.** Los crisoles y aproximadamente 1 g de 100% -72 m de muestra se pesaron por triplicado. Las muestras se colocaron en crisoles de cerámica de 20 mL de capacidad máxima y se calentaron en un horno tipo mufla FUNDINORT SAC a 105° C - 110 °C durante 1 hora. A continuación, se extrajeron los crisoles, para luego enfriarlos en un desecador y pesarlos. La pérdida de peso entre el peso inicial de la muestra más crisol menos el peso de la muestra más el crisol después del calentamiento es el peso de la humedad. Esto se puede observar en la Ecuación (15).

$$\%Humedad = \frac{\text{Peso de la humedad}}{\text{Peso de la muestra original}} \times 100 \quad (15)$$

**3.3.2.3. Determinación de Material Volátil.** Se pesó aproximadamente 1 g de 100% -72 m de muestra por triplicado. Estas experiencias se realizaron en crisoles de cerámica de 20 mL de capacidad máxima con tapas. Cada uno de los tres crisoles se colocó en el horno tipo mufla FUNDINORT SAC previamente calentado entre 925°C a 950°C, durante siete minutos. Los crisoles de cerámica se sacaron del horno y se colocaron sobre un ladrillo refractario para que se enfriaran rápidamente. Después, se dejaron enfriar al aire libre para luego pesarlos con muestra. La pérdida de peso entre el peso inicial y los pesos después de esta experiencia, determinaron el % materia volátil más % humedad. Ver Ecuación (16).

$$\%Materia\ volátil\ y\ humedad\ secada\ al\ aire = \frac{Peso\ de\ la\ materia\ volátil\ y\ la\ humedad\ seca\ al\ aire}{Peso\ de\ la\ muestra\ original} \times 100 \quad (16)$$

El porcentaje de materia volátil se calculó a partir de la diferencia entre los resultados de la Ecuación 16 y 15, tal como se muestra en la Ecuación 17.

$$\%Materia\ volátil = \%Material\ volátil\ y\ humedad\ secada\ al\ aire - \%Humedad\ secada\ al\ aire \quad (17)$$

**3.3.2.4. Determinación de Cenizas.** Se pesó aproximadamente 1 g de 100% -72 m de muestra por triplicado. Los crisoles de cerámica de 20 ml de capacidad máxima se colocaron dentro del horno tipo mufla FUNDINORT SAC, previamente calentado a 500°C por 30 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 825 °C por otros 60 minutos. Los crisoles permanecieron dentro del horno por hasta 5 horas, para garantizar la pérdida completa del material volátil. De manera análoga, los crisoles se dejaron enfriar con muestras al aire libre para luego pesarlos. La pérdida de peso entre el peso inicial y los pesos después de esta experiencia, determinan el % cenizas a través de la Ecuación (18).

$$\%Cenizas = \frac{Peso\ de\ la\ ceniza}{Peso\ de\ la\ muestra\ original} \times 100 \quad (18)$$

**3.3.2.5. Determinación de Carbón Fijo.** De acuerdo con Subba Rao (2016), el carbón fijo es el carbono total más el carbón presente en la materia volátil; por ejemplo, monóxido de carbón, dióxido de carbono, metano, hidrocarburos, etc. El carbono total siempre es mayor que el carbono fijo en cualquier carbón. El carbono fijo no se determina

directamente; simplemente es la diferencia entre 100 y la suma de los otros componentes, tal como se observa en la Ecuación (19).

$$\% \text{Carbón fijo} = 100 - (\% \text{Humedad} + \% \text{Materia volátil} + \% \text{Cenizas}) \quad (19)$$

**3.3.2.6. Reactividad de Carbones frente al flujo de CO<sub>2</sub>.** La determinación de la reactividad frente al dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>, fue realizado en un horno eléctrico tubular marca COMBUSTOL de 1100 °C perteneciente al Laboratorio de Altas Temperaturas del Grupo de Siderurgia DEQM PUC-Rio Brasil. Esta prueba consistió en elaborar o aglomerar una pastilla o briquete cilíndrico usando 5 g de muestra de tanto Carbón Antracítico como carbón vegetal. Para esto se utilizó una prensa hidráulica marca Pavitest de 24000 Kgf de carga máxima, con una presión de briquetaje entre 6000 Kgf. Luego de esto, cada muestra fue calentada dentro del ya mencionado reactor de forma individual y de acuerdo con las condiciones mostradas en la Tabla 3. El cálculo del % Reactividad del carbón frente al flujo de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es realizado de forma similar al del contenido de humedad. Ver Ecuación (20).

$$\% \text{Reactividad frente al CO}_2 = \frac{\text{Peso inicial de pastilla} - \text{peso final de pastilla}}{\text{Peso inicial de pastilla}} \times 100 \quad (20)$$

**Tabla 3**

*Reactividad del carbono frente al CO<sub>2</sub>*

Condiciones de trabajo para ensayo de reactividad de ambos carbones frente al dióxido de carbono-CO <sub>2</sub>	
Temperatura	1020 °C
Flujo CO <sub>2</sub>	90 mL/min
Tiempo	120 min
Flujo N <sub>2</sub>	60 L/min

Fuente: Proyecto de Investigación Pasantía 2018-2019.

La Figura 12, muestra la parte operativa del ensayo de reactividad del carbón frente al dióxido de carbono.

**Figura 12**

*Etapas de la elaboración de pastillas de muestras de carbón para ensayos de reactividad*



Fuente: Proyecto de Investigación Pasantía 2018-2019.

### **3.3.3. Caracterización de Carbones**

**3.3.3.1. Análisis Químico por Difracción de Rayos X-DRX.** Se realizó el análisis de composición química utilizando el método de la Difracción de Rayos X, considerando un balance de las fases cristalinas al 100%; en un Difractómetro de rayos X, marca *PANALYTICAL* y modelo *MALVEM* perteneciente a la FC UNI. Este análisis solo se realizó en el carbón vegetal.

**3.3.3.2. Análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR – ATR.** Se realizó el análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) con reflectancia total atenuada (ATR) marca *Perkin Elmer* y modelo *Frontier* de LABICER FC UNI. Este análisis solo se realizó en el carbón vegetal.

**3.3.3.3. Análisis del Contenido de Carbono, Nitrógeno y Azufre.** Estas pruebas se realizaron en el LABICER FC UNI. En el caso del análisis del contenido de carbono y nitrógeno se usó el método de determinación de nitrógeno/proteína en cereales, alimentos para personas y mascotas, cuya nota de aplicación es *LECO Organic. Form N° 203-821-485*. En relación con el contenido de azufre se utilizó el método de Azufre y Carbono en plantas, granos, cereales y harinas con nota de aplicación *LECO Organic. Form N° 203-821-321*. Este análisis solo se realizó en el carbón vegetal.

**3.3.3.4. Análisis del Contenido de Hierro, Cobre y Zinc.** Se realizó el análisis de contenido de hierro, cobre y zinc, utilizando el instrumento Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Flama, marca *SHIMADZU* y modelo *AOAC 975.03*. de LABICER FC UNI. Estos análisis se realizaron en el carbón vegetal, mientras que para el carbón antracítico solo se analizó el contenido de hierro mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama *SMEWW 3111B*.

### **3.4. Establecimiento de un Diseño de Experimentos**

El planeamiento experimental incluirá un diseño de experimentos simple que utilizará el método factorial  $2^3$ , con dos repeticiones en las pruebas preliminares y tres repeticiones en las subsiguientes. Este análisis consistirá en fluctuar las variables independientes preestablecidas: proporción del peso de la cascarilla de acero y los dos tipos

de carbones  $X_1$ : WCA/Wca o WCA/WCV,  $X_2$ : temperatura y  $X_3$ : tiempo, a través de dos niveles (máximo y mínimo, representados por los códigos estadísticos “1” y “-1”, respectivamente). La variable dependiente (Y) es el porcentaje de reducción % Red.,  $\alpha$ . Este procedimiento es realizado de manera previa para así garantizar el menor número de experiencias o pruebas de reducción carbotérmica a realizar. La Tabla 4 muestra el diseño de experimentos mencionado, indicando la codificación estadística usada para denotar todas las combinaciones de las variables independientes o factores usando sus mínimos (-1) y máximos niveles de fluctuación (1).

Tabla 4

*Diseño de experimentos de ocho combinaciones de variables independientes*

Orden aleatorio de las experiencias o tratamientos	$X_1$ : WCA/Wca o WCA/WCV	$X_2$ : Temperatura, K	$X_3$ : Tiempo, min	Y: %Red, $\alpha$
7	1	1	1	Y <sub>1</sub>
3	1	1	-1	Y <sub>2</sub>
1	1	-1	1	Y <sub>3</sub>
5	1	-1	-1	Y <sub>4</sub>
6	-1	1	1	Y <sub>5</sub>
4	-1	1	-1	Y <sub>6</sub>
8	-1	-1	1	Y <sub>7</sub>
2	-1	-1	-1	Y <sub>8</sub>

Fuente: Elaboración propia

### **3.4.1. Preparación de Muestras de Cascarillas de Acero con Carbón Antracítico para la Reducción Carbotérmica**

Se procedió a encender el horno de mufla marca FUNDINORT precalentando los crisoles de 25 mL por espacio de 3 horas a 250°C para luego realizar 8 pruebas de reducción carbotérmica (experiencias o tratamientos) a temperaturas de 800°C y 1100 °C usando las mezclas de tanto cascarilla de acero (CA) como carbón antracítico (ca) en las proporciones de CA/ca de  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{7}$  durante tiempos de 20 y 60 min. Las pruebas de reducción se realizaron por duplicado y triplicado, respectivamente. Las condiciones ya mencionadas obedecen al método factorial  $2^3$  (Tabla 5). La Figura 13 muestra la

preparación de muestras de cascarilla de acero con Carbón Antracítico para la reducción carbotérmica.

**Tabla 5**

*Diseño de experimentos para cascarilla de acero con carbón antracítico*

Variable independiente	Unidades		
CA/ca	Mínimo	Máximo	adimensional
Tiempo	20	60	minutos
Temperatura	800	1100	°C
Variable dependiente	% Red.	# Repeticiones	3

Fuente: Elaboración propia

**Figura 13**

*Preparación de muestras de cascarilla de acero con carbón antracítico*



Fuente: Elaboración propia

### 3.4.2. Preparación de Muestras de Cascarillas de Acero con Carbón Vegetal para la Reducción Carbotérmica

Análogamente, se procedió a encender el horno de mufla marca FUNDINORT precalentando los crisoles por espacio de 3 horas a 250°C para luego realizar 8 pruebas de reducción carbotérmica (experiencias o tratamientos) a las temperaturas de 800°C y 1100 °C usando las mezclas de tanto cascarilla de acero (CA) como carbón vegetal (CV) en las proporciones de  $1/3$  y  $1/1$  durante tiempos de 20 y 60 minutos (todas las corridas se hacen por duplicado - repetición de 2 veces). Las condiciones ya mencionadas también obedecen al método factorial  $2^3$  (Tabla 6).

**Tabla 6**

*Diseño de experimentos para cascarilla de acero con carbón vegetal*

Variable independiente	Mínimo	Máximo	Unidades
CA/CV	1/3	1/1	Adimensional
Tiempo	20	60	Minutos
Temperatura	800	1100	°C
Variable dependiente	% Red.	# Repeticiones	2

Fuente: Elaboración propia

La fórmula utilizada para determinar el % Red.,  $\alpha$  está dada por la Ecuación (19).

$$\%Reducción, \alpha = 100 \times \left[ \frac{M_i - M_f}{M_i} \right] \quad (19)$$

Donde:

M<sub>i</sub> : masa inicial de la muestra

M<sub>f</sub> : masa final de la muestra (después del proceso de reducción)

$\alpha$  : conversión experimental o proporción en peso existente entre pérdida de masa de muestra y el peso inicial de la muestra expresado en %.

## Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

### 4.1. Caracterización de la Cascarilla de Acero

#### 4.1.1. Análisis Químico por Espectrometría de Rayos X - EFDRX

La Tabla 7 muestra los resultados del análisis químico elemental por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X con Energía Dispersiva -EFDRX de la cascarilla de acero.

**Tabla 7**

*Resultados del análisis químico elemental por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X*

Elementos	%
Hierro, Fe	74.85
Manganeso, Mn	11.69
Silicio, Si	6.31
Cromo, Cr	3.05
Aluminio, Al	2.76
Azufre, S	0.53
Fósforo, P	0.34
Calcio, Ca	0.34
Cobre, Cu	0.14

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X – EFRX de Energía Dispersiva – EDS muestran claramente que el elemento más abundante es el hierro (Fe) con un 74.85%, seguido del manganeso (Mn) y el silicio (Si) con un 11.69% y 6.31% respectivamente, y otros elementos que no superan el 5%.

#### 4.1.2. Análisis Químico por Difracción de Rayos X-DRX

Resultados de la caracterización estructural por DRX se detallan en la Tabla 8.

**Tabla 8**

*Resultados del análisis de composición química por Difracción de Rayos X*

Compuesto	Fórmula química	%
Óxido de hierro	FeO	65.18
Óxido de cromo y manganeso	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21.11
Silicato de aluminio y potasio	KAl(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	7.34
Sulfato de manganeso	Mn(SO <sub>4</sub> )	4.96
Óxido de fósforo	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.41

Fuente: Elaboración propia

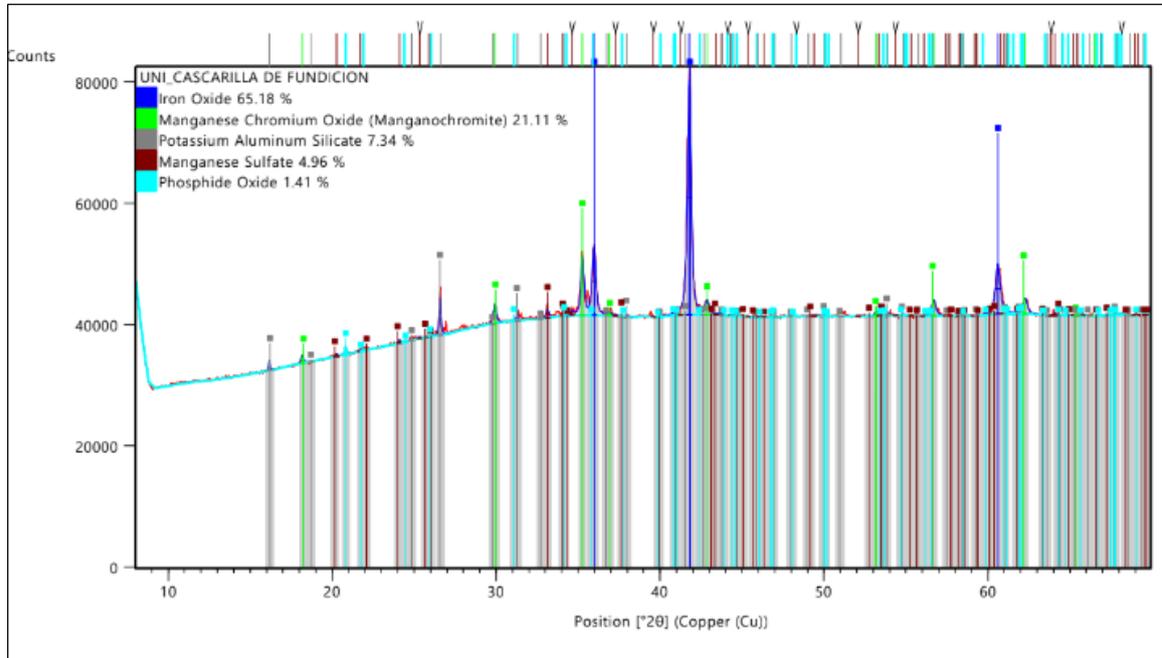
Los resultados del análisis de composición química determinadas por técnicas de Difracción de Rayos X – DRX demostraron que el compuesto más abundante en las cascarillas de acero es la wustita (FeO), con un 65.18%; seguido del Óxido de cromo y manganeso o cromato de manganeso (MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con 21.11% y sulfato de manganeso (MnSO<sub>4</sub>) con 4.96%, todo esto debido a que estos residuos proceden de la manufactura de acero al manganeso de MEFICO SRL, exhibiendo otros compuestos como el silicato de aluminio y potasio KAl (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) un 7.34% (y otros valores que no superaron el 10%).

Adicionalmente, las Figuras 14 y 15 muestran el difractograma de la muestra de cascarilla de acero de MEFICO SRL realizados tanto en el LABICER FC UNI como en el laboratorio de caracterización de materiales y DRX del DEQM PUC-Rio Brasil, respectivamente.

Mayores detalles de la caracterización química y los ajustes de los parámetros cristalinos realizados por el método cuantitativo de Rietveld acoplado al equipo DRX de LABICER pueden observarse en el Anexo 1.

**Figura 14**

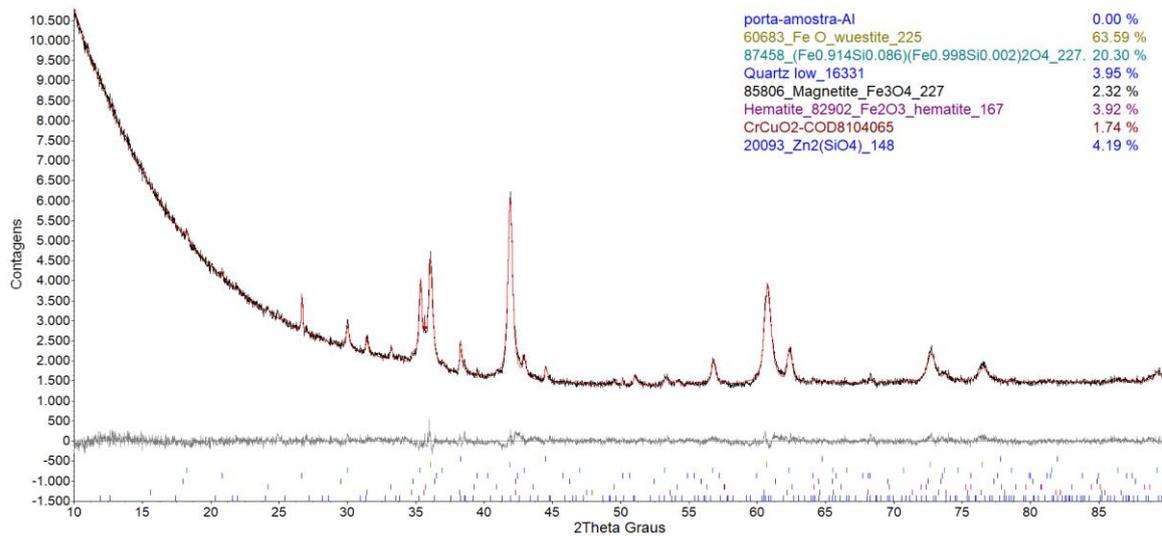
*Difractograma de la cascarilla de acero (a)*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 15**

*Difractograma de la cascarilla de acero (b)*



Fuente: Elaboración propia

Adicionalmente los resultados de DRX realizados en el Laboratorio de Caracterización y Difracción de Rayos X de la DEQM PUC-Rio Brasil (Figura 15) mostraron un contenido de hierro muy alto, el cual está en la forma de wustita (63.59%), 3.92%, de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y 2.32% y de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) haciendo un total de 69.83%. Sin embargo, el contenido total de tanto magnetita como wustita (65.91%) es casi coincidente

con el contenido óxido de hierro (FeO) del ensayo realizado en LABICER que alcanzó un tenor de 65.18% (Figura 14). Es destacable también que en el difractograma de la Figura 14 se puede observar presencia manganeso, pero no en el de la Figura 15, sin embargo, si se encontró Zn formando Silicato de zinc (4.19%), elemento que no estuvo presente en el difractograma de la Figura 14. Esto se debe posiblemente a que ambos elementos químicos pudieron haber hecho sustitución isomorfa y no fueron reconocidos en ensayo DRX realizado en el Brasil. Ver Anexo 2, resultados del ajuste de método de Rietveld del ensayo de DRX, realizado en el DEQM PUC-Rio Brasil.

#### **4.1.3. Análisis del Contenido de Fe y Mn**

Los resultados del análisis de contenido de Fe y Mn por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama de la muestra de cascarilla de acero se detallan en la Tabla 9.

**Tabla 9**

*Resultados del análisis de contenido de Fe y Mn por Espectrofotometría de Absorción Atómica*

Elementos	%
Hierro, Fe	45.61
Manganeso, Mn	8.06

Fuente: Elaboración propia

El análisis de contenido de Fe y Mn por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama de la muestra de cascarilla de acero solo pudo constatar la abundancia del hierro (Fe) en comparación con el manganeso (Mn) en la muestra de cascarilla de acero MEFICO SRL. Sin embargo, el ensayo previo mostrado en la Tabla 7 (resultados del análisis químico elemental por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X-EFRX con Energía Dispersiva-ED) el porcentaje de Fe alcanzado fue de 74.85% comparado con un 45.61%, mientras que el de Mn fue 11.69% en comparación con el de 8.06%, obtenidos vía Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama.

#### 4.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido – SEM/MEB

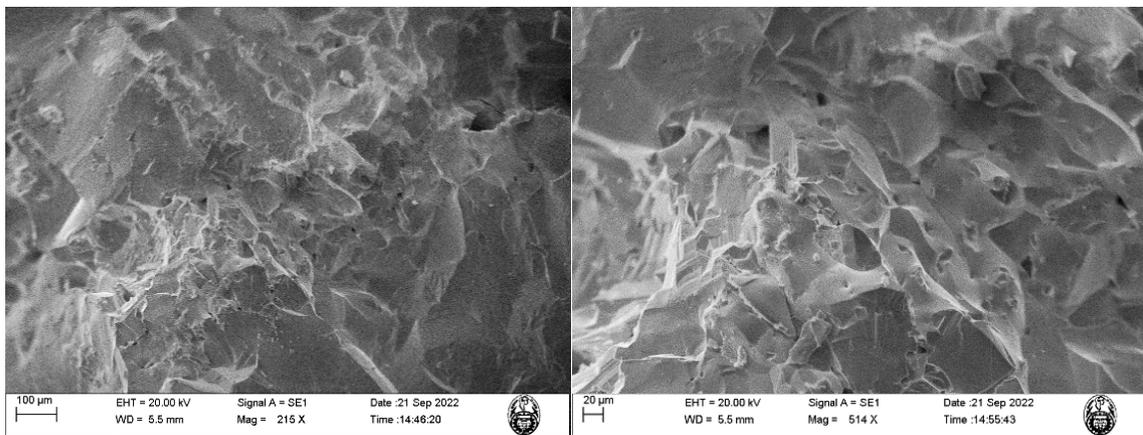
La Figura 16 muestra las principales imágenes SEM/MEB de las microestructuras de la cascarilla de acero observadas vía MEB/SEM usando un equipo EHT con un voltaje de aceleración de 20 kV, WD o ancho de foco de 5.5 y 6.0 mm, *Signal A* SE1 y HDBSD, con varias magnificaciones: 215X, 514X, 1.00 kX, 1.35 kX, 4.70 kX, 13.79 kX y 20.00 kX, y EDS del *spectrum 7* que observa mayor porcentaje de hierro. Ver Figura 16.

**Figura 16**

*Imágenes SEM/MEB de las microestructuras de la cascarilla de acero*

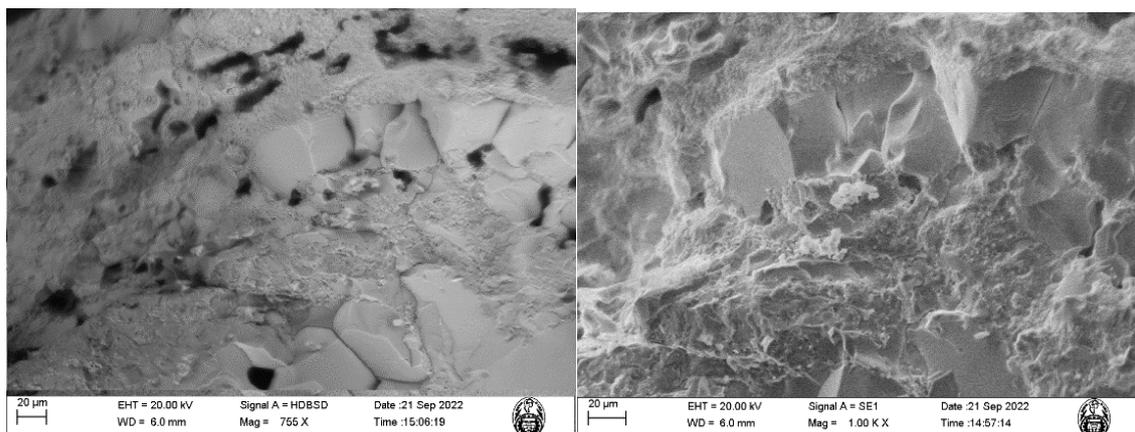
(a)

(b)



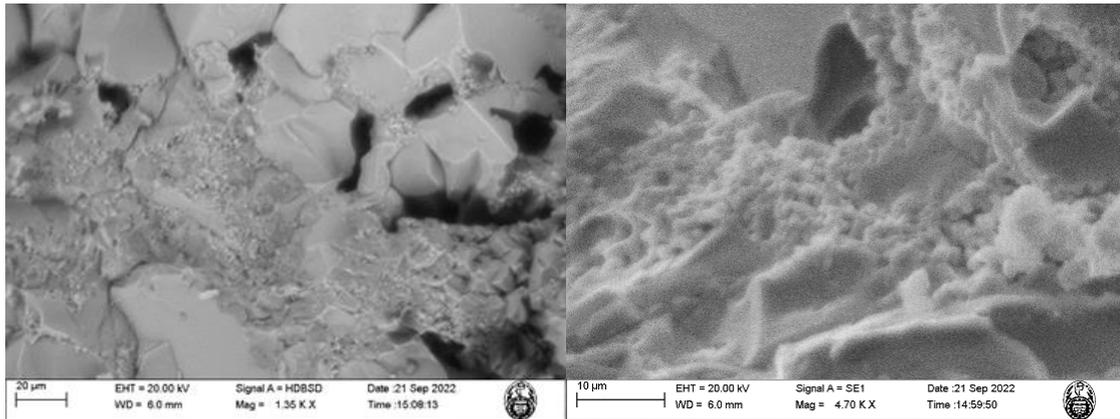
(c)

(d)



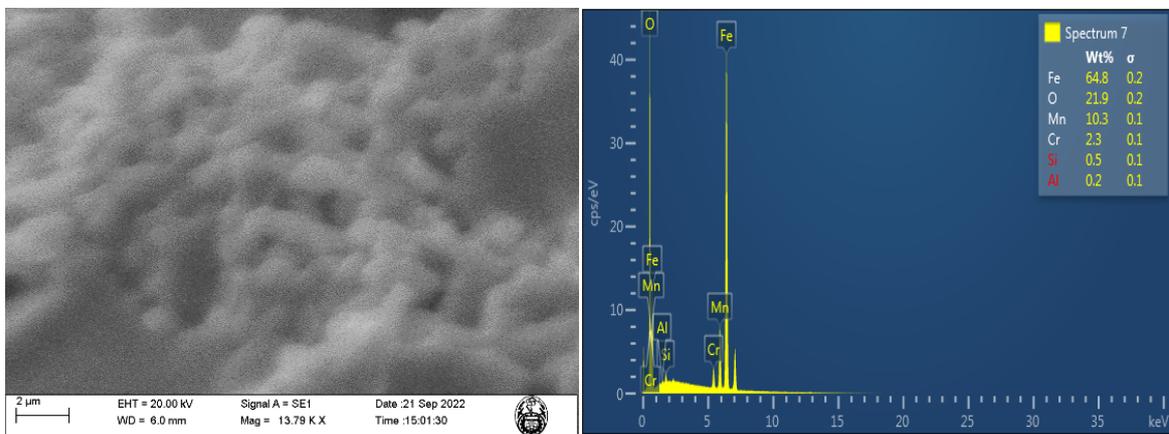
(e)

(f)



(g)

(h)



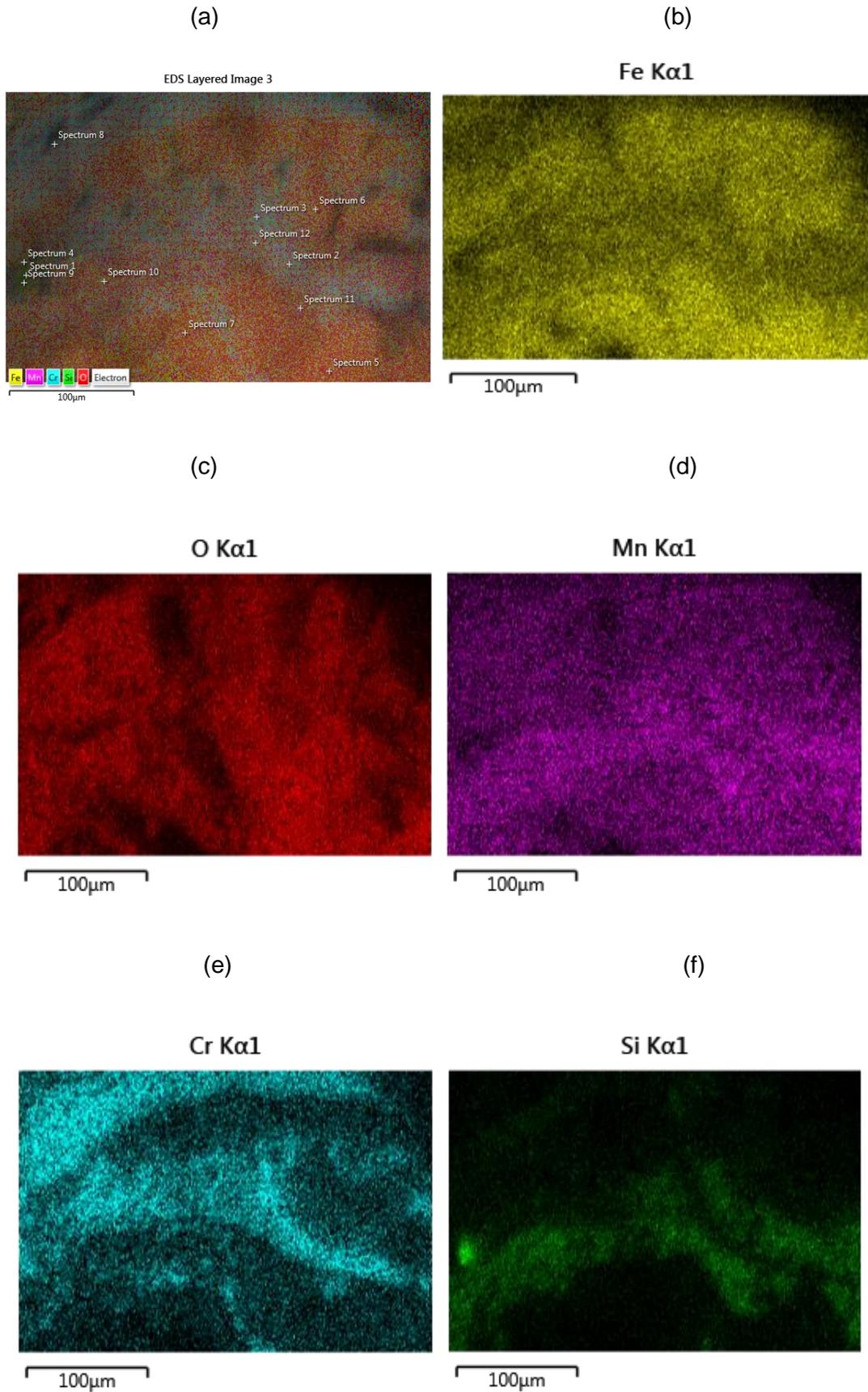
Fuente: Elaboración propia

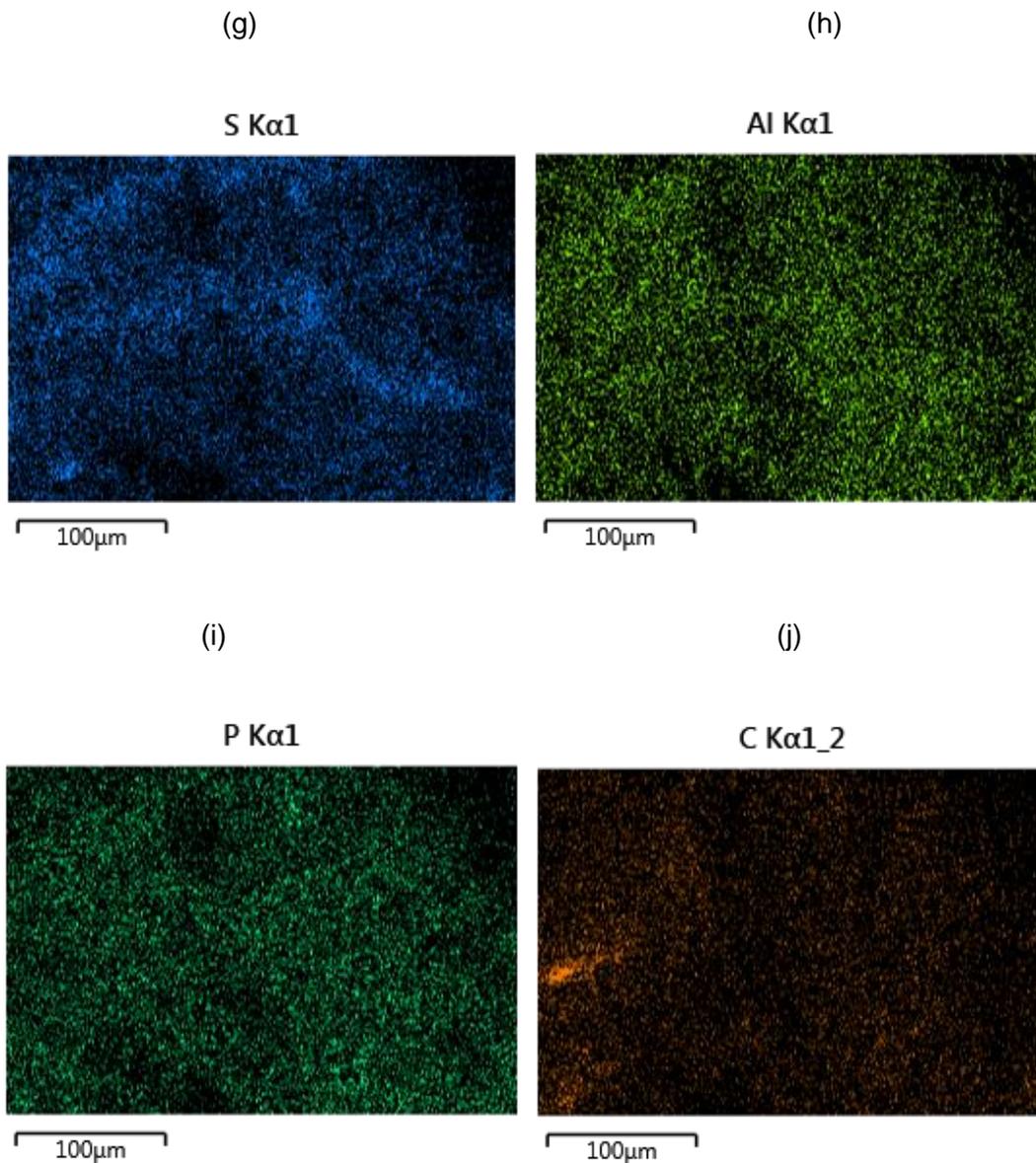
Es notable que las micrografías estudiadas muestran fases o granos bien cristalizadas de óxidos de hierro con apariencia globular y sub-redondeada tipo rosetas a aumentos entre 514 y 1000x. También en la Figura 16(g) EDS del *spectrum 7* muestra de forma decreciente los contenidos de: Fe, Mn, O, Cr, Si y Al. Este comportamiento es análogo durante el barrido elemental realizado a través de los demás *spectrums* (1 al 11). Ver Figura 17 (a) y el Anexo 3.

La Figura 17 muestra parte del estudio EDS de 11 (a) espectros puntuales estudiados por EDS y mapeo elemental de Fe, O, Mn, Cr, Si, S, Al, P y C.

**Figura 17**

*EDS de (a) 11 espectros puntuales y (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) y (j) mapeos elementales*





Fuente: Elaboración propia

Es notable que en la Figura 17 (a) se muestran los 11 *spectrums* estudiados, así como la coloración que observan cada uno de los elementos mapeados por el MEB/SEM, por ejemplo, Fe (amarillo), Mn (fucsia), Cr (celeste), Si (verde) y O (rojo). Todos los *spectrums* estudiados (1 al 11) denotaron un alto contenido de Fe (entre 37.9 y 64.8% Fe), asimismo el EDS observado en Figura 16(g) denota la presencia de otros elementos cuantificados y que no fueron mapeados elementalmente, entre ellos: Mo, Br, Ni y Ca. Mayores detalles del estudio microscópico completo, incluyendo EDS y mapeo elemental del Fe, O, Mn, Cr, Si, S, Al, P y C son mostrados en el Anexo 3.

#### 4.1.5. Análisis Granulométrico

Los resultados del análisis granulométrico de la muestra de cascarilla de acero colectada el 31 de diciembre de 2022 reportaron un % 71.57 de la fracción 100% +10 m, tal como se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10**

*Análisis granulométrico de la cascarilla de acero*

Fracción granulométrica	Peso, g	%
100% + 10 m	705	71.57
100% - 10 m	280	28.43

Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.6. Densidad Aparente

Tal como se muestra en la Tabla 11, los resultados del cálculo de la densidad aparente de la cascarilla de acero sin moler mostraron los valores de 2.06, 2.16 y 2.22 g/cm<sup>3</sup> para diferentes volúmenes, observando que, a mayor volumen, mayor es su densidad aparente. La densidad aparente promedio obtenida es 2.15 g/cm<sup>3</sup>. Estos cálculos fueron realizados para cubicar la producción semestral de este residuo en la planta MEFICO SRL.

**Tabla 11**

*Resultado de la densidad aparente de la cascarilla de acero*

Control de pesos y volúmenes	A	B	C
Volumen	400	600	800
Peso	823	1298	1778
Densidad aparente	2.06	2.16	2.22
<b>Densidad aparente promedio (Dap)</b>	<b>2.15</b>		

Fuente: Elaboración propia

#### 4.1.7. Densidad Real

Los resultados del cálculo de la densidad real fueron realizados por triplicado usando la cascarilla de acero finamente pulverizada 100% -m100, exhibieron los valores de 4.76, 4.59 y 4.55 g/cm<sup>3</sup>, siendo la gravedad específica promedio 4.63 g/cm<sup>3</sup>, tal como se muestra en la Tabla 12.

**Tabla 12***Cálculo de la densidad real de la cascarilla de acero*

Control de pesos	A	B	C
Peso de fiola (P)	61.22	60.87	59.89
Peso de fiola + peso del mineral fino (M)	71.21	70.87	69.89
Peso de fiola + peso del mineral fino + peso del agua (W)	168.68	168.21	167.16
Peso de fiola + peso del agua (S)	160.79	160.39	159.36
Gravedad específica (g/cm <sup>3</sup> ) (Ge)	4.76	4.59	4.55
<b>Densidad real promedio (g/cm<sup>3</sup>) (Drp)</b>	<b>4.63</b>		

Fuente: Elaboración propia

#### 4.2. Caracterización Térmica de Carbones

Los resultados de tanto el análisis inmediato de carbonos o análisis de proximidad como el de reactividad frente al CO<sub>2</sub> de ambos tipos de carbonos son mostrados en la Tabla 13.

**Tabla 13***Análisis inmediato de carbonos y de reactividad frente al CO<sub>2</sub> del carbón antracítico y vegetal*

Tipo de agente reductor	% Humedad	% Materia volátil	% Cenizas	% Carbón Fijo	% Reactividad
Carbón Antracítico (ca)	12.00	8.97	51.01	36.99	91.40
Carbón Vegetal (CV)	2.88	14.26	6.39	76.47	95.95

Fuente: Elaboración propia

Estos resultados determinan de forma premonitoria que el carbón vegetal (CV) es mejor agente reductor que el carbón antracítico (ca), debido a que este presenta una mayor reactividad frente al flujo de CO<sub>2</sub>, sin embargo, ambas altas reactividades son muy pruebas muy ventajosas para la potencial reducción carbotérmica de estos residuos, debido a que este gas producido durante este proceso, está siempre presente en las reacciones químicas de reducción de óxidos de hierro con interferentes de fases gaseosas producidas por la quema de los dos tipos de carbón. Por lo mismo, ambos agentes reductores mantienen una reactividad entre 91 y 96 %, que hacen viable este estudio comparativo de reducción carbotérmica de cascarilla de acero. Asimismo, el carbón vegetal (CV) presentó

un mayor contenido de Carbón Fijo, menor tenor de Cenizas y mayor % Materias Volátiles en comparación con el carbón antracítico (ca).

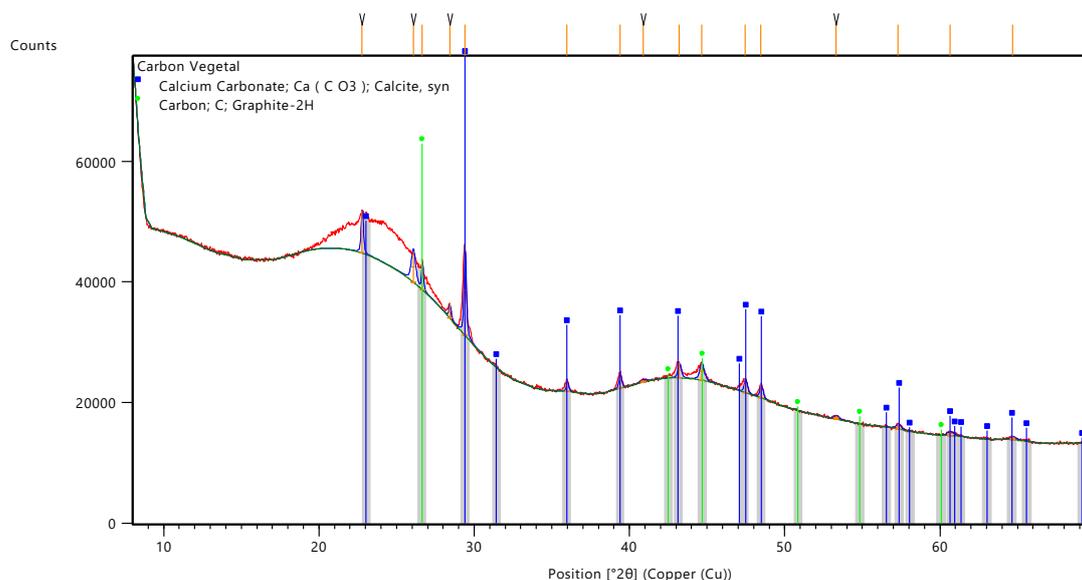
### 4.3. Caracterización de Carbones

#### 4.3.1. Análisis Químico por Difracción de Rayos X-DRX

Los resultados del análisis de composición química técnicas de Difracción de Rayos X – DRX identificaron las fases cristalinas: carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ , calcita) y carbono (C, grafito) principalmente, aunque existen muchas especies orgánicas amorfas, que se encuentran entre los valores del ángulo de Bragg ( $2\theta$ ) 20 y  $28^\circ$ , que evidentemente no fueron identificadas por esta técnica de caracterización de materiales cristalinos. La Figura 18 muestra el difractograma del carbón vegetal exhibiendo la ojiva de color rojo no ajustada por el método de Rietveld de cuantificación de fases cristalinas del equipo de DRX.

**Figura 18**

*Diffractograma del carbón vegetal*



Fuente: Elaboración propia

#### 4.3.2. Análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR-ATR

La Tabla 14, muestra los resultados de Análisis de Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR con reflectancia total atenuada-ATR. Estas informaciones servirán para identificar los principales grupos funcionales asociados a los compuestos

orgánicos presentes en el carbón vegetal caracterizado, cuyos espectros FTIR-ATR son mostrados en la Figura 19.

**Tabla 14**

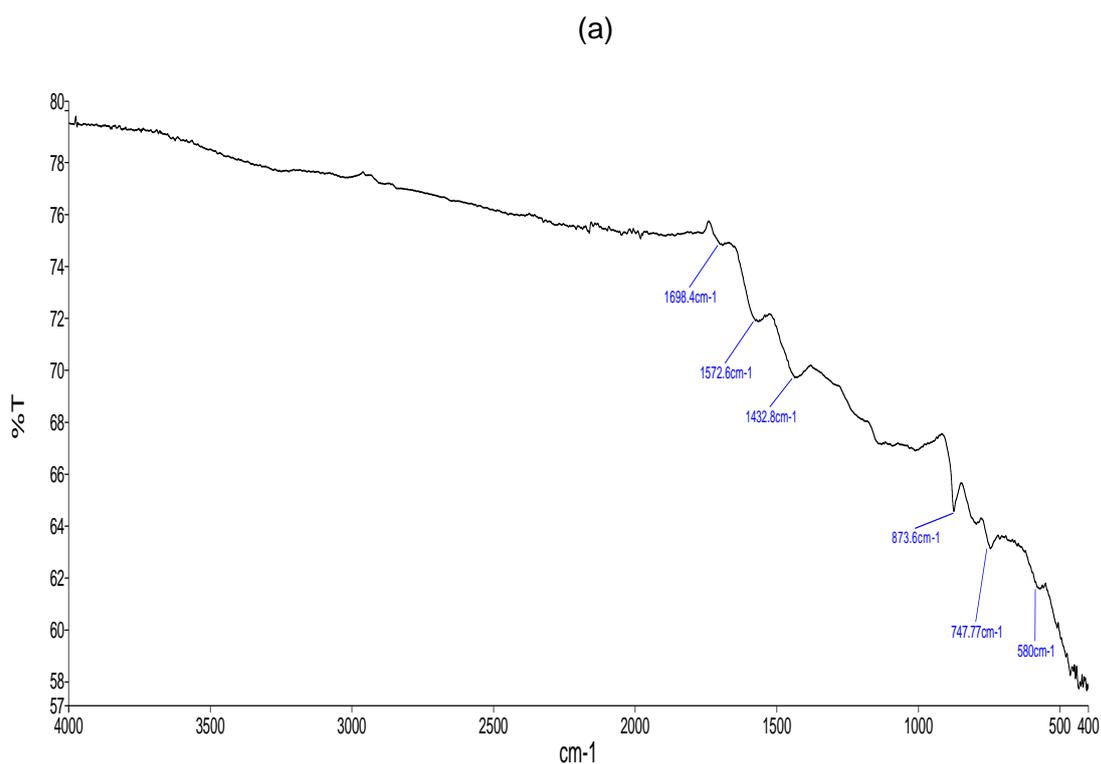
*Frecuencias de absorción del espectro infrarrojo para el análisis FTIR-ATR del carbón vegetal*

N°	Frecuencias de absorción del espectro (cm <sup>-1</sup> )
1	1,698.40
2	1,572.60
3	1,432.80
4	873.60
5	747.77
6	580.00

Fuente: Elaboración propia

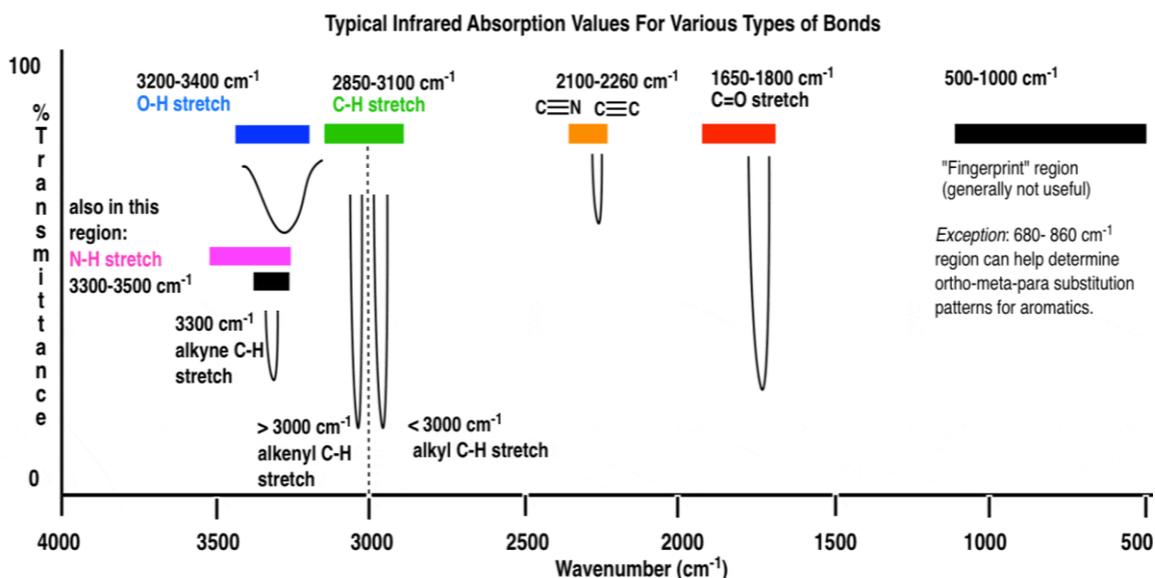
**Figura 19**

(a) Análisis FTIR-ATR del carbón vegetal (b) Típicos valores de FTIR para varios tipos de enlaces



Fuente: Elaboración propia

(b)



Fuente: <https://www.masterorganicchemistry.com/wp-content/uploads/2019/12/3-table-of-typical-infrared-absorption-values-for-various-types-of-bonds.gif>

De acuerdo con la Figura 19 (a) y (b) en el carbón vegetal ensayado solo existiría la presencia de un grupo funcional denominado carboxilo (CO), el cual está asociado a la primera frecuencia de absorción del espectro o número de onda comprendido entre el  $1698.4\text{ cm}^{-1}$  ( $1650$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ ). Razón por la cual, se observan que dentro de la región del rango de número de onda identificados por la técnica FTIR menores a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , no se observan otros tipos de enlaces característicos.

#### 4.3.3. Análisis del Contenido de Carbono, Nitrógeno y Azufre

La Tabla 15 y la Figura 20, muestran el resultado del contenido de C, N y S obtenido en la muestra de carbón vegetal.

**Tabla 15**

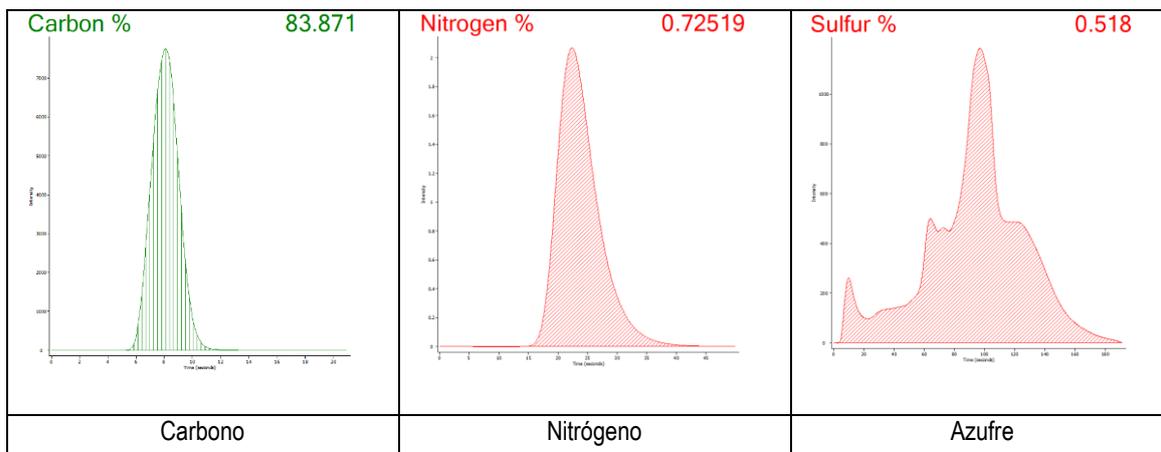
*Resultado del análisis del contenido de C, N y S*

Análisis	Masa de muestra, g	%
Carbono, C	0.0507	83.871
Nitrógeno, N	0.0507	0.72519
Azufre, S	0.3958	0.5180

Fuente: *Elaboración propia*

**Figura 20**

*Curvas del área del porcentaje de C, Ni y S en el carbón vegetal*



Fuente: Elaboración propia

La Figura 20, muestra que la muestra de carbón vegetal (83.87%), poseía más contenido de carbono que el obtenido vía tratamiento térmico (76.47%).

#### **4.3.4. Análisis del Contenido de Hierro, Cobre y Zinc**

La Tabla 16 muestra el resultado del contenido de Fe, Cu y Zn obtenido en la muestra de carbón vegetal y el hierro del carbón antracítico.

**Tabla 16**

*Resultado del análisis de contenido de Fe, Cu y Zn*

Elemento	Carbón Antracítico, ppm	Carbón Vegetal, ppm
Hierro, Fe	1732.84	436.70
Cobre, Cu		11.92
Zinc, Zn		38.74

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la Tabla 16 muestran que tanto el carbón antracítico como el vegetal observan un contenido hierro (Fe) poco significativo.

Los resultados de la caracterización completa de los carbones se muestran en el Anexo 4.

#### **4.4. Pruebas de Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero**

Las pruebas de reducción carbotérmica (RC) de las cascarillas de acero (CA) se realizaron en dos etapas, usando: (a) carbón antracítico (ca) y (b) carbón vegetal (CV).

#### 4.4.1. Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Antracítico

De acuerdo con el diseño experimental preestablecido en la Tabla 5, la Tabla 17 muestra los resultados de las pruebas de reducción carbotérmica usando carbón antracítico de acuerdo con el procedimiento 3.4.2.

**Tabla 17**

*Resultados de las pruebas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón antracítico*

WCA, g	Wca, g	$X_1: \frac{WCA}{Wca}$	$X_2$ : Temperatura, K	$X_3$ : Tiempo, min	WCrisol, g	Wi, g	Wf, g	% Red
1.5	3.5	0.43	1073	20	33.63	38.63	38.20	<b>8.60</b>
1.5	3.5	0.43	1073	20	32.91	37.91	37.52	<b>7.80</b>
1.5	3.5	0.43	1073	20	34.52	39.52	39.15	<b>7.40</b>
1.5	3.5	0.43	1073	60	28.80	33.80	33.33	<b>9.40</b>
1.5	3.5	0.43	1073	60	22.55	27.55	27.09	<b>9.20</b>
1.5	3.5	0.43	1073	60	27.04	32.04	31.61	<b>8.60</b>
1.5	3.5	0.43	1373	20	25.25	30.25	28.95	<b>26.00</b>
1.5	3.5	0.43	1373	20	25.83	30.83	29.51	<b>26.40</b>
1.5	3.5	0.43	1373	20	25.52	30.52	29.14	<b>27.60</b>
1.5	3.5	0.43	1373	60	33.64	38.64	37.21	<b>28.60</b>
1.5	3.5	0.43	1373	60	32.86	37.86	36.39	<b>29.40</b>
1.5	3.5	0.43	1373	60	36.57	41.57	40.10	<b>29.40</b>
1	4	0.25	1073	20	33.44	38.44	37.99	<b>9.00</b>
1	4	0.25	1073	20	33.01	38.01	37.59	<b>8.40</b>
1	4	0.25	1073	20	33.14	38.14	37.74	<b>8.00</b>
1	4	0.25	1073	60	27.57	32.57	32.01	<b>11.20</b>
1	4	0.25	1073	60	22.60	27.60	27.05	<b>11.00</b>
1	4	0.25	1073	60	28.16	33.16	32.63	<b>10.60</b>
1	4	0.25	1373	20	25.18	30.18	28.81	<b>27.40</b>
1	4	0.25	1373	20	25.17	30.17	28.82	<b>27.00</b>

1	4	0.25	1373	20	25.37	30.37	28.93	<b>28.80</b>
1	4	0.25	1373	60	33.51	38.51	37.12	<b>27.80</b>
1	4	0.25	1373	60	33.06	38.06	36.68	<b>27.60</b>
1	4	0.25	1373	60	35.01	40.01	38.63	<b>27.60</b>

Fuente: Elaboración propia

Se observó que la máxima reducción en estas condiciones de trabajo fue de 29.40 % a una proporción en peso de 3/7, tiempo de 60 min y temperatura de 1100°C.

**4.4.1.1. Análisis de la Influencia de Factores en el % de Reducción Carbotérmica usando Carbón Antracítico.** Con los resultados de la Tabla 17, se analizó la influencia de cada una de los factores o variables independientes  $X_1$ : WCA/Wca,  $X_2$ : Temperatura, K y  $X_3$ : Tiempo, min sobre la variable dependiente Y: % Red.,  $\alpha$ . Para este efecto se usó el software estadístico MINITAB versión 2021.

La Tabla 18 muestra los coeficientes codificados para mostrar los efectos (*Constante, A: WCA/Wca, B: Temperatura, K, C: Tiempo, min, AB: WCA/Wca\*Temperatura, K, AC: WCA/Wca\*Tiempo, min BC: Temperatura, K\*Tiempo, min, y ABC: WCA/Wca\*Temperatura, K\*Tiempo, min*) de cada factor o término ( $X_1$ : WCA/Wca,  $X_2$ : Temperatura, K y  $X_3$ : Tiempo, min) que fueron ingresados juntos con los niveles mínimos y máximos de fluctuación de los factores o variables independientes  $X_1$ : WCA/Wca,  $X_2$ : Temperatura, K y  $X_3$ : Tiempo, min al mencionado software.

**Tabla 18**

*Coeficientes codificados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico*

<b>Término</b>	<b>Efecto</b>	<b>Coef</b>	<b>EE del coef.</b>	<b>Valor T</b>	<b>Valor p</b>	<b>FIV</b>
Constante		18.450	0.119	155.39	0.000	
WCA/Wca	-0.500	-0.250	0.119	-2.11	0.051	1.00
Temperatura, K	18.700	9.350	0.119	78.75	0.000	1.00
Tiempo, min	1.500	0.750	0.119	6.32	0.000	1.00
WCA/Wca*Temperatura, K	0.700	0.350	0.119	2.95	0.009	1.00
WCA/Wca*Tiempo, min	0.300	0.150	0.119	1.26	0.225	1.00
Temperatura, K*Tiempo, min	-0.300	-0.150	0.119	-1.26	0.225	1.00
WCA/Wca*Temperatura, K*Tiempo, min	0.967	0.483	0.119	4.07	0.001	1.00

Nota: Error Estandar (EE) del coeficiente es 0.119, FIV es el Factor Inflación de la Varianza (FIV), y es igual a 1.00, valor de T (t-student) y valor de p (p-value).

Fuente: Elaboración propia

La Tabla 19, muestra el análisis de varianza de las interacciones lineales (A, B y C): A:  $WCA/Wca$ , B: *Temperatura, K*, C: *Tiempo, min*, así como las interacciones de dos términos (AB, AC y BC): AB:  $WCA/Wca * Temperatura, K$ , AC:  $WCA/Wca * Tiempo, min$  y BC:  $Temperatura, K * Tiempo, min$ , y las interacciones de tres términos (ABC): ABC:  $WCA/Wca * Temperatura, K * Tiempo, min$ .

**Tabla 19**

*Análisis de varianza de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	2122.77	303.25	896.31	0.000
Lineal	3	2113.14	704.38	2081.91	0.000
$WCA/Wca$	1	1.50	1.50	4.43	0.051
<i>Temperatura, K</i>	1	2098.14	2098.14	6201.40	0.000
<i>Tiempo, min</i>	1	13.50	13.50	39.90	0.000
Interacciones de 2 términos	3	4.02	1.34	3.96	0.027
$WCA/Wca * Temperatura, K$	1	2.94	2.94	8.69	0.009
$WCA/Wca * Tiempo, min$	1	0.54	0.54	1.60	0.225
<i>Temperatura, K * Tiempo, min</i>	1	0.54	0.54	1.60	0.225
Interacciones de 3 términos	1	5.61	5.61	16.57	0.001
$WCA/Wca * Temperatura, K * Tiempo, min$	1	5.61	5.61	16.57	0.001
Error	16	5.41	0.34		
Total	23	2128.18			

Nota: GL representa los grados de libertad, SC Ajust. Sumas secuenciales ajustadas y MC Ajust., es la medias cuadradas ajustadas, respectivamente.

Fuente: Elaboración propia

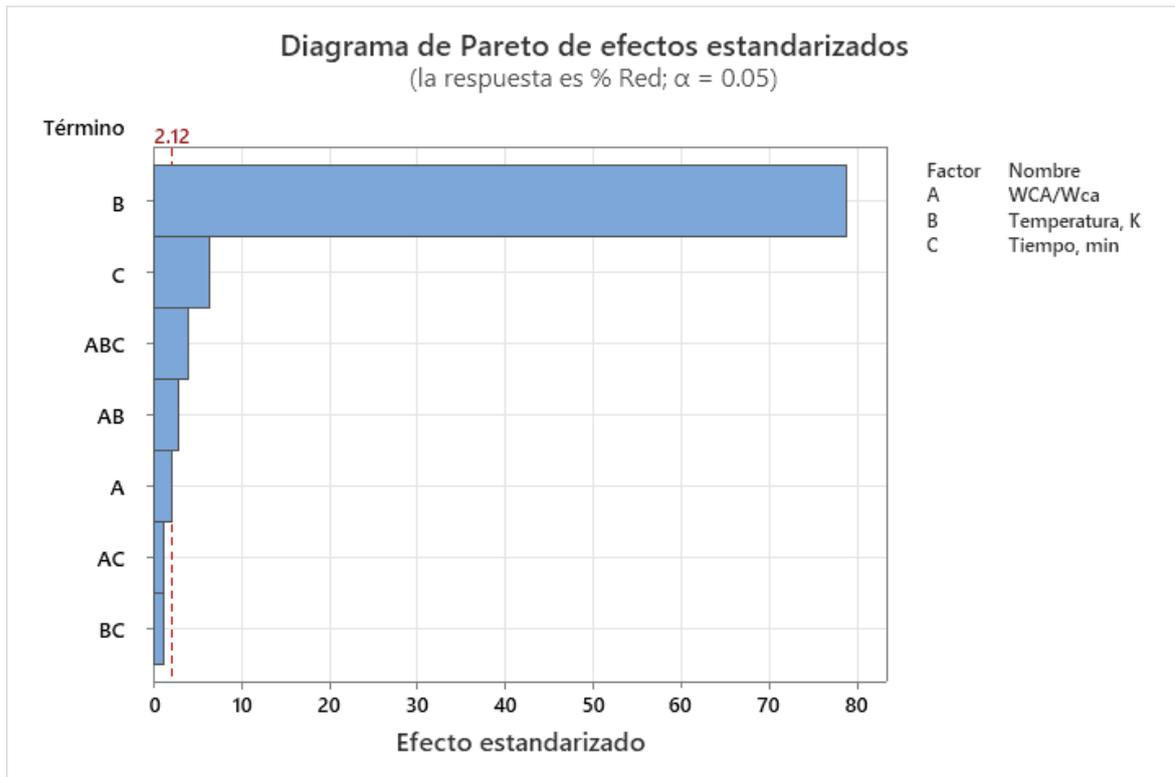
La ecuación (20) de regresión en unidades no codificadas de las interacciones lineales: A, B y C, así como las interacciones de 2 y 3 términos: AB, AC, BC y ABC.

$$\begin{aligned} \% Red = & -78.65 + 49.8 \frac{WCA}{Wca} + 0.07986 \text{ Temperatura, K} + 0.815 \text{ Tiempo} - 0.0457 \frac{WCA}{Wca} * \\ & \text{Temperatura, K} - 2.106 \frac{WCA}{Wca} * \text{Tiempo} - 0.000659 \text{ Temperatura, K} * \text{Tiempo} + \\ & 0.001790 \frac{WCA}{Wca} * \text{Temperatura, K} * \text{Tiempo} \end{aligned} \quad (20)$$

La Figura 21 muestra el diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.

**Figura 21**

*Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico (% Red;  $\alpha = 0.05$ )*



Fuente: Elaboración propia

De los resultados de la Tabla 18, es claramente observable que las interacciones lineales de los tres factores sobre el % Red.,  $\alpha$ , se describen como sigue. A: WCA/Wca resultó poco significativo y además negativo (-0.50) por lo tanto es casi nulo. En cuanto a los efectos positivos, (B) Temperatura, K (18.70), este tiene una contribución positiva y muy alta o significativa y C, Tiempo, min (1.5) es la menos significativa. Este análisis puede organizarse así:  $B \gg \gg C > A$ . Mientras que las interacciones de 2 y 3 términos pueden ser representadas así:  $ABC > AB > AC = BC$ .

De la Tabla 19, también es notorio que los valores de SC Ajust. para B es el mayor posible de toda la distribución, el cual es 2098.14, siendo seguido por C que tiene un valor de 13.5, y A con un poco significativo valor de 1.5. Un comportamiento análogo lo exhiben

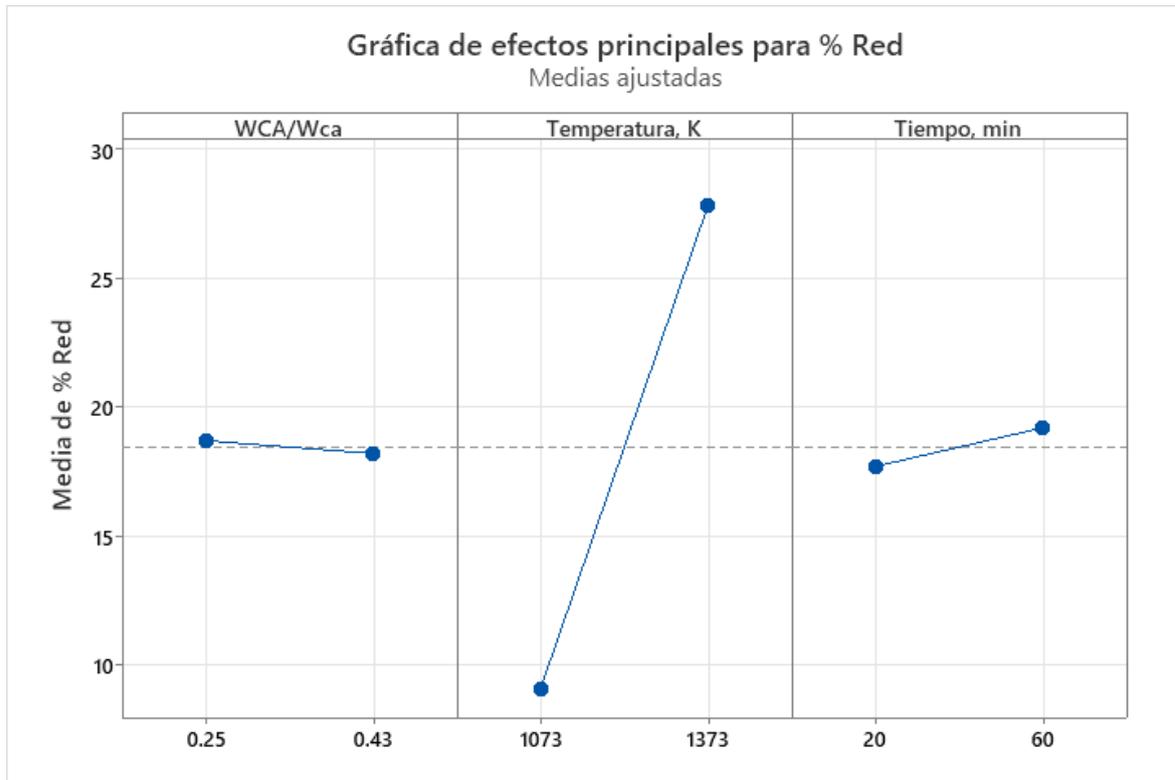
las interacciones de 2 y 3 términos, para lo cual ABC observa un valor de 5.61, seguido de AB con 2.94, por último, AC y BC que visualizan un valor igual a 0.54. Esto confirma el comportamiento de la jerarquización de los efectos de los factores mostrados en el párrafo anterior, estableciendo nuevamente:  $B \gggg C \gg ABC > AB > A > AC = BC$ .

Finalmente, de la Figura 21 (diagrama de Pareto) se observa gráficamente, que también la interacción lineal B del factor  $X_2$ : Temperatura, K, influye fuertemente sobre el % Red.,  $\alpha$ , haciéndolo el más significativo, y el menos significativo es BC ( $X_2$ : Temperatura, K, y  $X_3$ :Tiempo, min) . La secuencia de efectos menos significativos ordenados de mayor a menor es:  $B \gggg C > ABC > AB > A > AC = BC$ . Estos resultados previos permitieron determinar que el % Reducción se está incrementando principalmente con el incremento de la Temperatura, seguido del tiempo, razón por la cual se tuvo que incrementar el Wca para que el WCA/Wca sea menor (de 0.43 pasó a 0.33) para conseguir mejores resultados en la etapa de estimación de los parámetros cinéticos.

La Figura 22 muestra la gráfica de efectos principales para % Reducción.

**Figura 22**

*Gráfica de efectos principales para la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico*



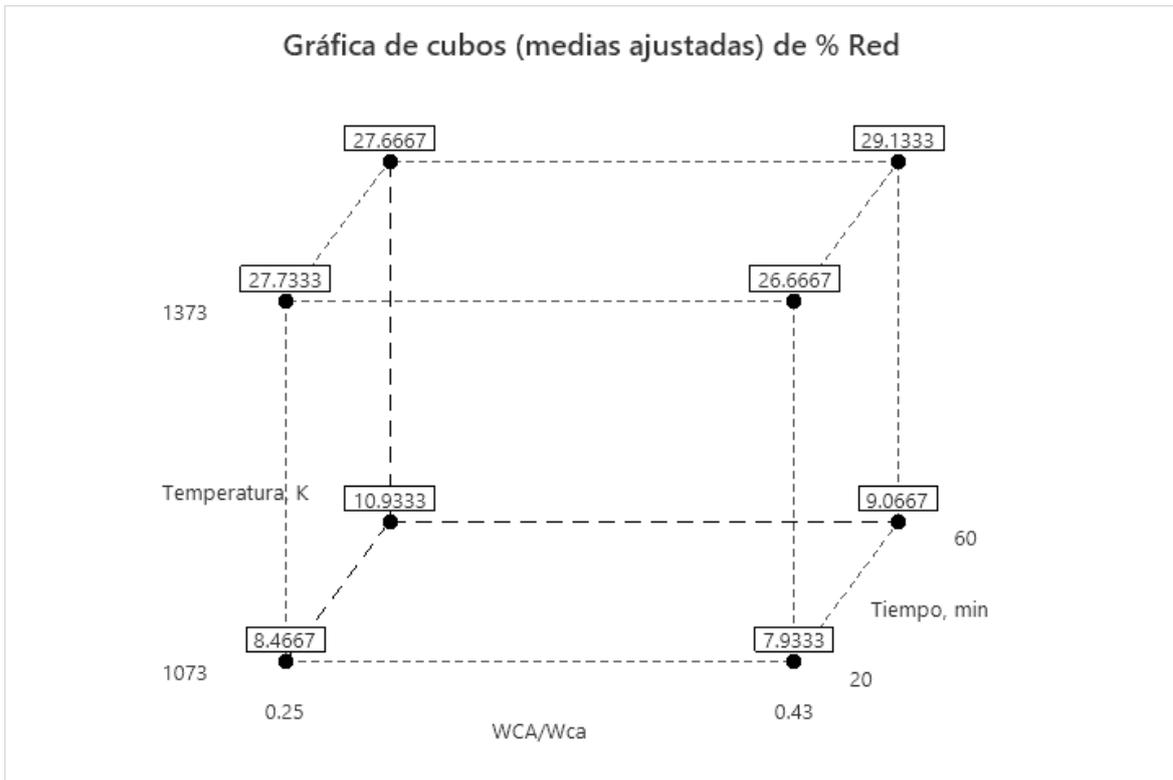
Fuente: Elaboración propia

La Figura 22 muestra que la interacción lineal B: Temperatura, K tiene una mayor variación entre los niveles mínimos y máximos de fluctuación en comparación de las otras 2 interacciones lineales A: WCA/Wca y C: Tiempo, min.

La Figura 23 muestra la gráfica de cubos (medias ajustadas) de % Reducción para los 8 tratamientos de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico, siendo que el mayor valor de %Reducción promedio corresponde a la experiencia realizada cuando los factores estaban fluctuando en su máximo nivel (29.13%) y el menor valor cuando estos factores fluctuaban en su mínimo nivel (7.93%).

**Figura 23**

*Gráfica de cubos (medias ajustadas) de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico*

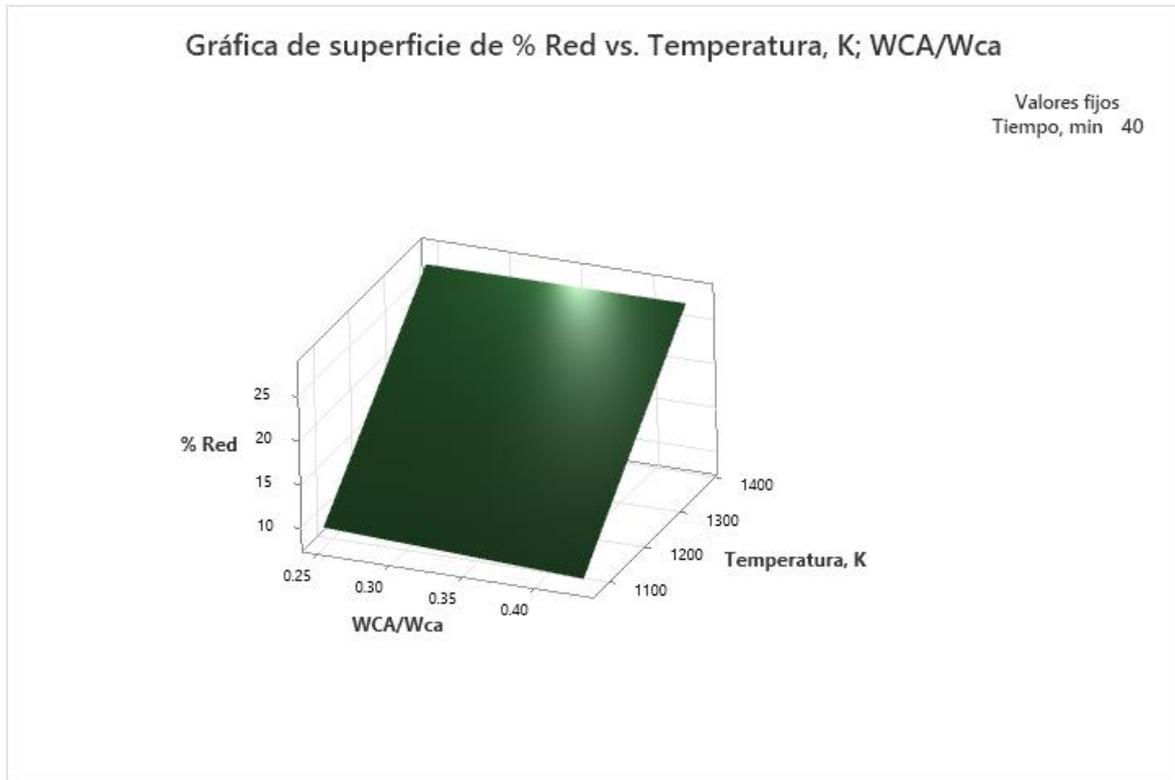


Fuente: Elaboración propia

La Figura 24 muestra la gráfica de superficie de %Reducción vs Temperatura, K; WCA/Wca, manteniendo constante un tiempo de 40 min.

**Figura 24**

*Gráfica de superficie de % Reducción vs. Temperatura, K; WCA/Wca de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico*



Fuente: Elaboración propia

La Figura 24 constata la fuerte influencia que tiene el efecto de la Temperatura en el %Reducción en comparación del WCA/Wca en el %Reducción carbotérmica usando carbón antracítico.

**4.4.1.2. Estimación de Parámetros Cinéticos de la Reducción Carbotérmica usando Carbón Antracítico.** Para este efecto, se realizaron 20 pruebas de reducción carbotérmica (experiencias o tratamientos) a las temperaturas de 800°C (1073K), 900°C (1173K), 1000°C (1273K) y 1100 °C (1373K) usando las mezclas de tanto cascarilla de acero como carbón antracítico en las proporciones de  $\frac{1}{3}$  durante tiempos de 20, 30, 40, 50 y 60 min, según se muestra en la Tabla 20.

**Tabla 20**

*Resultados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico para la estimación de parámetros cinéticos*

WCA, g	Wca, g	$X_1: \frac{WCA}{Wca}$	X <sub>2</sub> : Temperatura, K	X <sub>3</sub> : Tiempo, min	WCrisol, g	Wi, g	Wf, g	% Red
0.25	0.75	0.33	1373	20	24.38	25.38	25.10	<b>28.00</b>
0.25	0.75	0.33	1373	30	24.66	25.66	25.29	<b>37.00</b>
0.25	0.75	0.33	1373	40	25.76	26.76	26.31	<b>45.00</b>
0.25	0.75	0.33	1373	50	24.77	25.77	25.20	<b>57.00</b>
0.25	0.75	0.33	1373	60	23.80	24.80	24.16	<b>64.00</b>
0.25	0.75	0.33	1273	20	20.92	21.92	21.77	<b>15.00</b>
0.25	0.75	0.33	1273	30	28.78	29.78	29.57	<b>21.00</b>
0.25	0.75	0.33	1273	40	22.54	23.54	23.25	<b>29.00</b>
0.25	0.75	0.33	1273	50	22.59	23.59	23.25	<b>34.00</b>
0.25	0.75	0.33	1273	60	27.03	28.03	27.62	<b>41.00</b>
0.25	0.75	0.33	1173	20	23.87	24.87	24.73	<b>14.00</b>
0.25	0.75	0.33	1173	30	27.59	28.59	28.41	<b>18.00</b>
0.25	0.75	0.33	1173	40	28.2	29.20	28.99	<b>21.00</b>
0.25	0.75	0.33	1173	50	33.09	34.09	33.82	<b>27.00</b>
0.25	0.75	0.33	1173	60	25.78	26.78	26.43	<b>35.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	20	20.88	21.88	21.77	<b>11.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	30	27.59	28.59	28.45	<b>14.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	40	22.54	23.54	23.36	<b>18.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	50	22.58	23.58	23.34	<b>24.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	60	27.01	28.01	27.75	<b>26.00</b>

Fuente: Elaboración propia

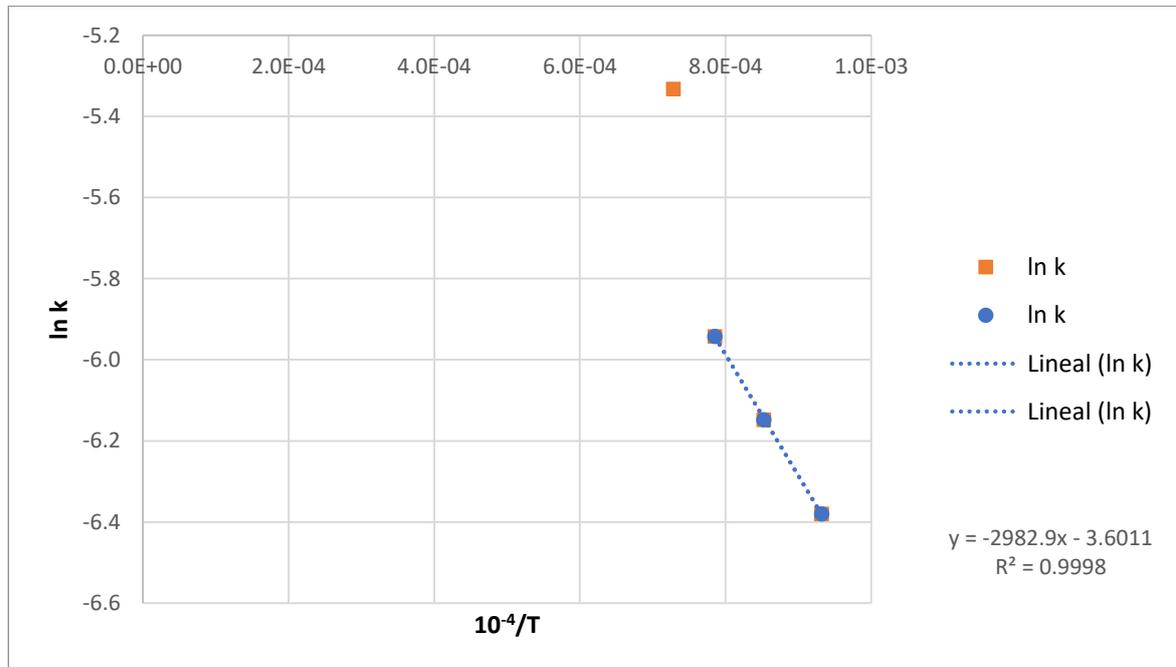
De las Tablas 17 y 20 se puede observar, que en el tratamiento cuyos niveles de: WCA/Wca, Temperatura, K y Tiempo, min son máximos, un incremento de %Reducción

de 29.40% a 64.00%, debido a que el análisis estadístico demostró que era necesario incrementar este agente reductor (ca) para disminuir el WCA/Wca de 0.43 a 0.33.

Para estimar la Energía de Activación Aparente (Ea) y el valor de la constante pre-exponencial de Arrhenius (A) así como su respectiva correlación lineal (R<sup>2</sup>) se usó la ecuación (13), en consecuencia, fue necesario plotear la gráfica: ln(k) vs 1/T. Ver Figuras 25, 26 y 27 que muestran gráficamente el ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la Energía de Activación (Ea) y constante pre-exponencial de Arrhenius (A) usando los modelos cinéticos MRQI (se), MRQI (sc) y MNA (n/p), respectivamente.

**Figura 25**

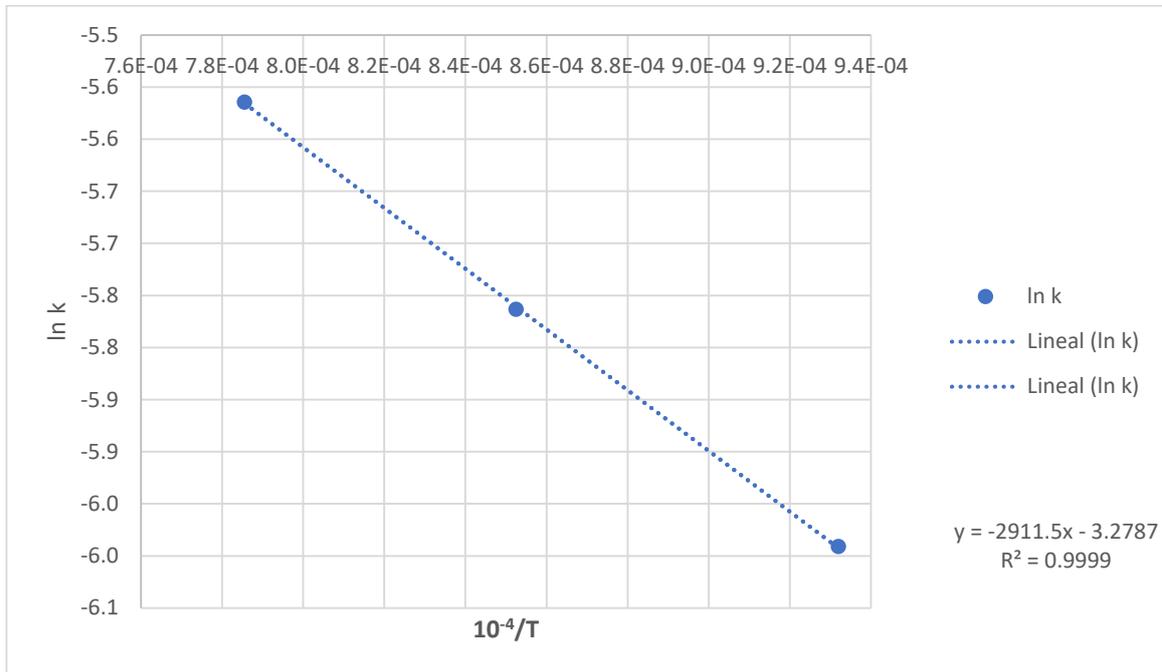
*Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón antracítico según el MRQI (se)*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 26**

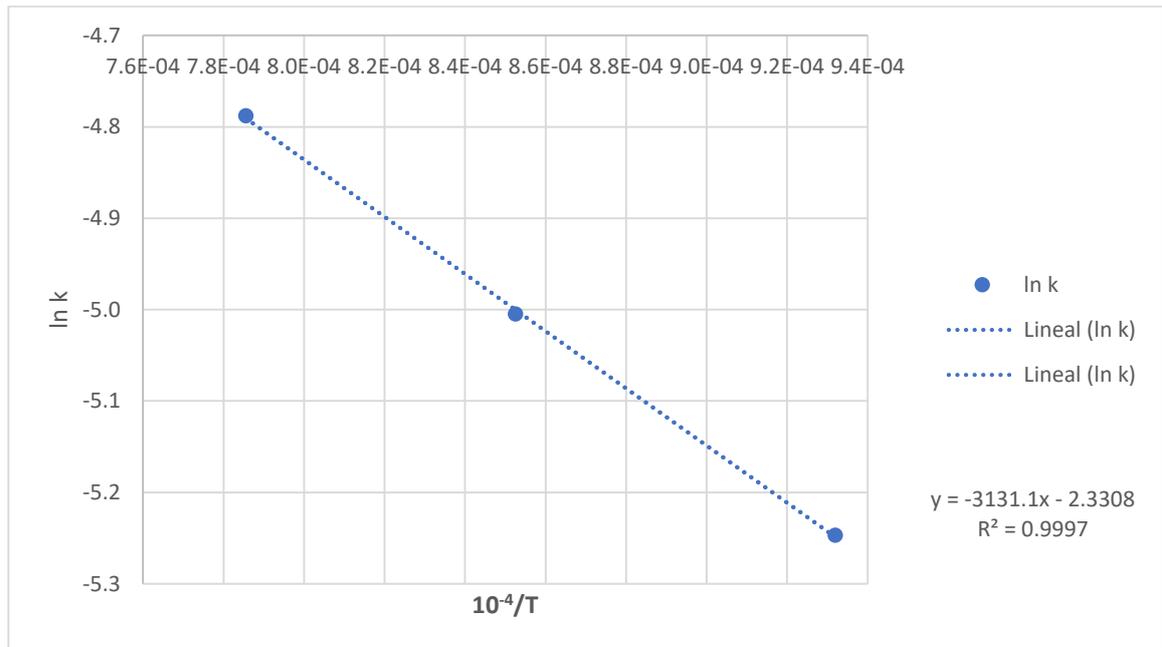
*Ajuste de la Ecuación de Arrhenius para la estimación de la  $E_a$  de la RC de la cascarilla de acero usando carbón antracítico según el MRQI (sc)*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 27**

*Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la estimación de la  $E_a$  de la RC de la cascarilla de acero usando carbón antracítico según el MNA (n/p)*



Fuente: Elaboración propia

La Tabla 21 muestra el resumen de la estimación de los parámetros cinéticos para la reducción carbotérmica de cascarillas de acero usando carbón antracítico según los ajustes de los modelos analizados, de acuerdo con las Figuras 25, 26 y 27.

**Tabla 21**

*Estimación de los parámetros cinéticos de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico*

Ajustes	Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A, mHz	R <sup>2</sup>
MRQI (se)	9.58492031	40.1051975	2.31815303	0.9998
MRQI (sc)	9.27825004	38.8220286	2.97363831	0.9999
MNA (n/p)	10.2343391	42.8224938	9.66972994	0.9997

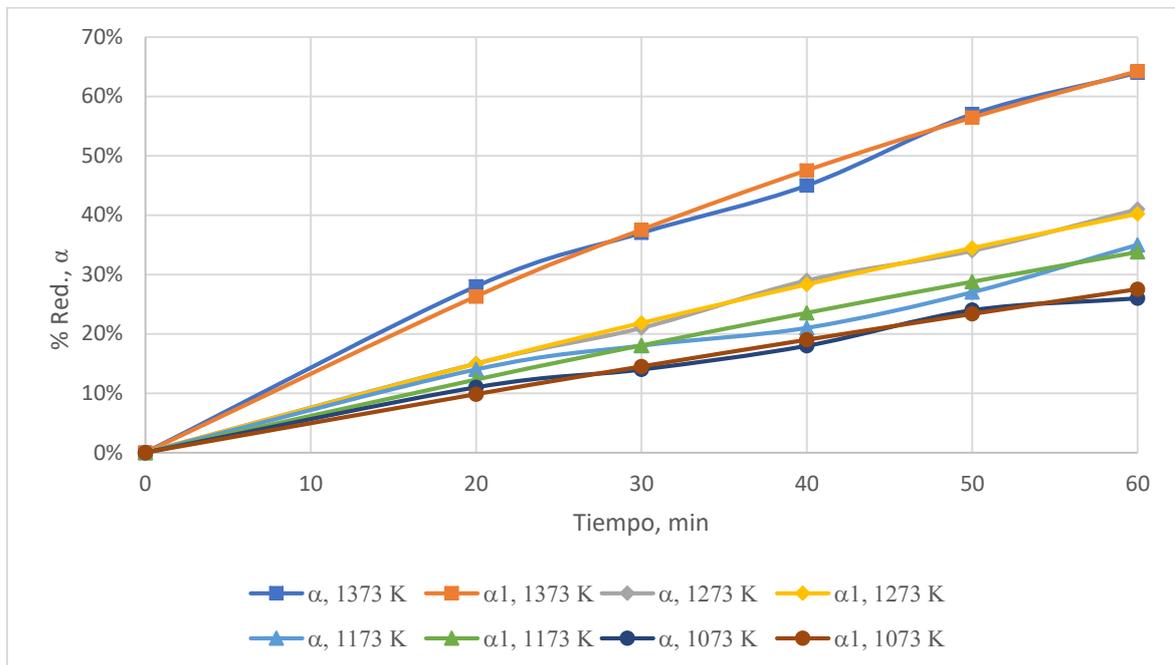
Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con Rosenqvist (1987), Capítulo 5 (p. 154), las transiciones entre control por difusión en poros, por interfase y por volumen son funciones tanto de la temperatura como del grado de reducción (%Red,  $\alpha$ ). Puesto que la difusión en los poros posee una energía de activación menor que la de la reacción química, el control por difusión en los poros se vuelve más y más dominante al aumentar la temperatura, mientras que el control por volumen domina a bajas temperaturas. Por lo mismo es notable que las energías de activación aparente (Ea) fluctúan entre 38 y 43 kJ/mol lo cual permite predecir que la reducción carbotérmica de cascarillas de acero usando carbón antracítico tiene un mecanismo de control químico de interface en la superficie de contacto del carbón antracítico y la cascarilla de acero. Por otro lado, los factores pre-exponenciales de Arrhenius (A) están entre 2 y 10 mHz. Los coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) son muy cercanos a 1 por lo tanto son muy aceptables.

**4.4.1.3. Esbozo de las Curvas de la Reducción Carbotérmica usando Carbón Antracítico** Las Figuras 28, 29 y 30, muestran las curvas de reducción de cascarillas de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según los modelos MRQI (se), MRQI (sc) y MNA (n/p).

**Figura 28**

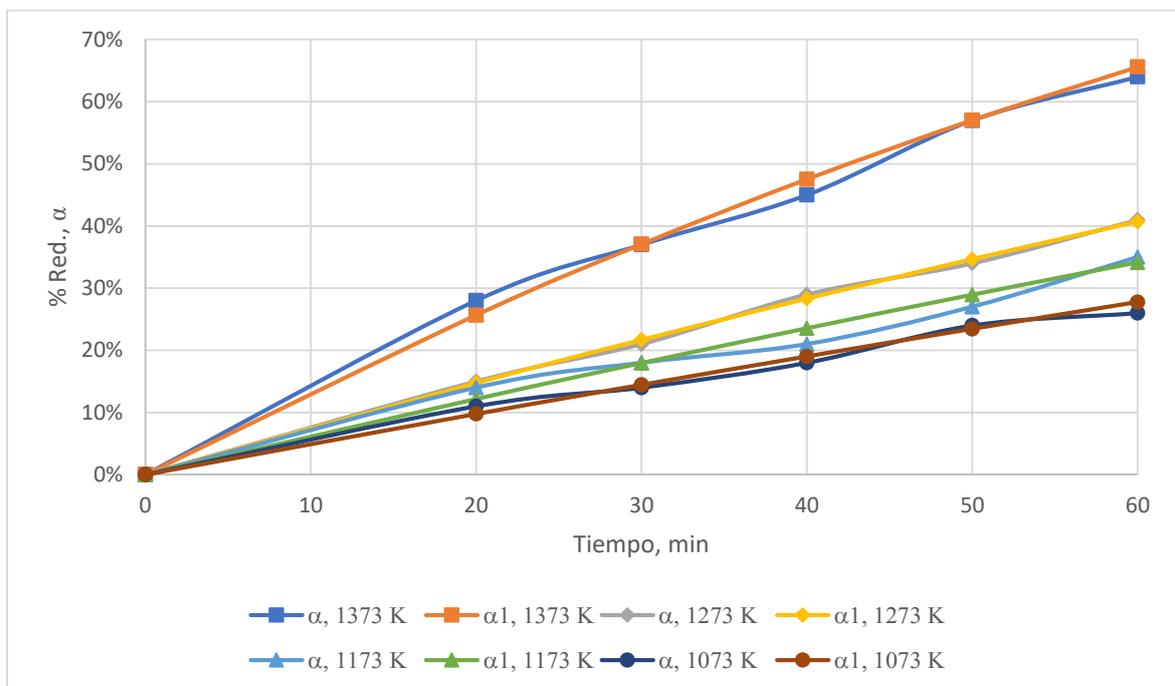
Curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según el MRQI (se)



Fuente: Elaboración propia

**Figura 29**

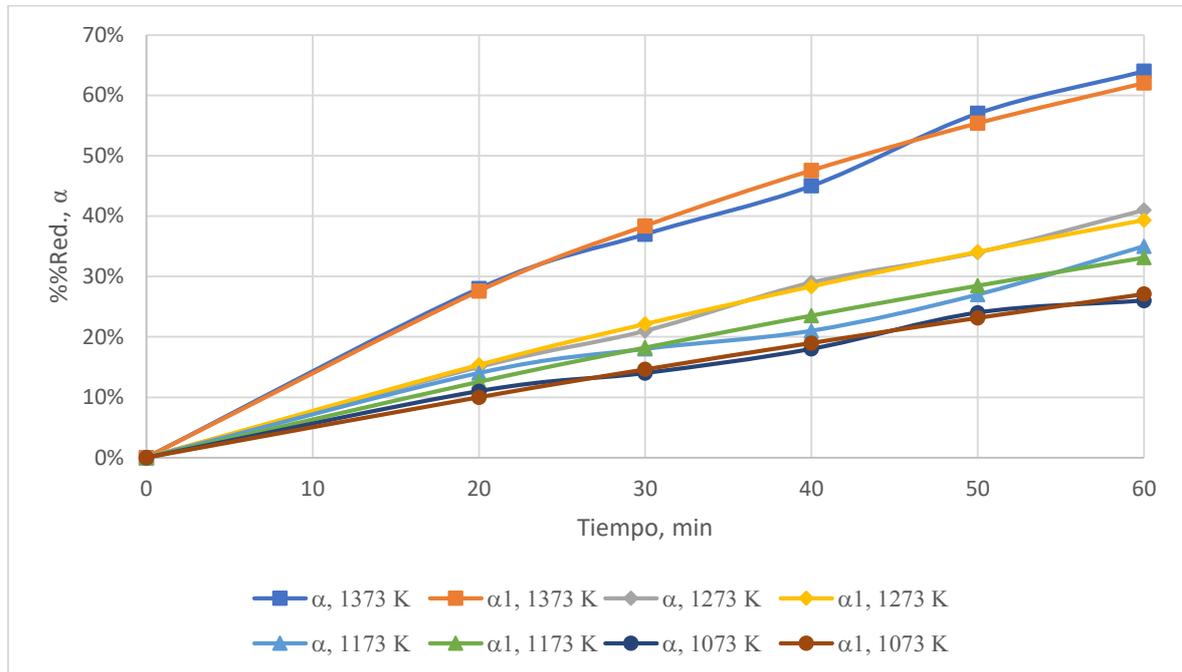
Curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según el MRQI (sc)



Fuente: Elaboración propia

**Figura 30**

Curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico experimentales y ajustadas según el MNA (n/p)



Fuente: Elaboración propia

#### 4.4.2. Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Vegetal

Análogamente, de acuerdo con el diseño experimental preestablecido en la Tabla 6, la Tabla 22, muestra los resultados de las pruebas de reducción carbotérmica usando carbón vegetal siguiendo el procedimiento 3.4.3.

**Tabla 22**

Resultados de las pruebas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal

WCA, g	WCV, g	$X_1: \frac{WCA}{WCV}$	$X_2: \text{Temperatura, K}$	$X_3: \text{tiempo, min}$	WCrisol, g	Wi, g	Wf, g	% Red., α
0.25	0.75	0.33	1073	20	23.0044	24.0075	23.6867	<b>31.98</b>
0.25	0.75	0.33	1073	20	22.1187	23.1853	22.8760	<b>29.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	60	28.7756	29.7924	29.3383	<b>44.66</b>
0.25	0.75	0.33	1073	60	27.5863	28.5871	28.1332	<b>45.35</b>
0.25	0.75	0.33	1373	20	22.5491	23.5303	23.1471	<b>39.05</b>

0.25	0.75	0.33	1373	20	23.4682	24.4832	24.0385	<b>43.81</b>
0.25	0.75	0.33	1373	60	24.4366	25.4328	24.7122	<b>72.33</b>
0.25	0.75	0.33	1373	60	23.8753	24.8842	24.1526	<b>72.51</b>
0.50	0.50	1.00	1073	20	24.6497	25.6538	25.4553	<b>19.77</b>
0.50	0.50	1.00	1073	20	24.0251	25.0467	24.8306	<b>21.15</b>
0.50	0.50	1.00	1073	60	25.7599	26.7749	26.3410	<b>42.75</b>
0.50	0.50	1.00	1073	60	23.8576	24.8636	24.4637	<b>39.75</b>
0.50	0.50	1.00	1373	20	27.7470	28.7281	28.3782	<b>35.66</b>
0.50	0.50	1.00	1373	20	27.0356	28.0394	27.6709	<b>36.71</b>
0.50	0.50	1.00	1373	60	23.4106	24.4373	23.9424	<b>48.20</b>
0.50	0.50	1.00	1373	60	28.3706	29.6366	29.1366	<b>39.49</b>

Fuente: Elaboración propia

De la Tabla 22, se observó que el máximo % Reducción observado fue de 72.51 % a una proporción en peso ( $X_1$ : WCA/CV) de 1/3,  $X_2$ : temperatura de 1100°C (1373K) y  $X_3$ : tiempo de 60 min, y el mínimo % Reducción ocurrió a 19.77%, a ( $X_1$ : WCA/CV) de 1/1,  $X_2$ : temperatura de 800°C (1073K) y  $X_3$ : tiempo de 20 min. Estos resultados previos denotan que las mejores conversiones solo fueron obtenidas con el incremento de tanto el tiempo como la temperatura.

**4.4.2.1. Análisis de la Influencia de Factores en el % de Reducción Carbotérmica usando Carbón Vegetal.** Análogamente, usando los resultados de la Tabla 22, se analizó la influencia de cada una de los factores o variables independientes  $X_1$ : WCA/WCV,  $X_2$ : Temperatura, K y  $X_3$ : Tiempo, min sobre la variable dependiente Y: % Red.,  $\alpha$ . Para este efecto se usó el software estadístico MINITAB versión 2021.

La Tabla 23 muestra los coeficientes codificados para mostrar los efectos (*Constante, A: WCA/WCV, B: Temperatura, K, C: Tiempo, min, AB: WCA/WCV\*Temperatura, K, AC: WCA/WCV\*Tiempo, min BC: Temperatura, K\*Tiempo, min, y ABC: WCA/WCV\*Temperatura, K\*Tiempo, min*) de cada factor o término ( $X_1$ : WCA/WCV,  $X_2$ : Temperatura, K y  $X_3$ : Tiempo, min) que fueron ingresados juntos con los

niveles mínimos y máximos de fluctuación de los factores o variables independientes  $X_1$ :  $WCA/WCV$ ,  $X_2$ : *Temperatura, K* y  $X_3$ : *Tiempo, min* al mencionado software.

**Tabla 23**

*Coefficientes codificados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal*

Término	Efecto	Coef	EE del	Valor T	Valor p	FIV
			coef.			
Constante		41.386	0.684	60.47	0.000	
$WCA/WCV$	-11.901	-5.951	0.684	-8.69	0.000	1.00
Temperatura, K	14.169	7.084	0.684	10.35	0.000	1.00
Tiempo, min	18.489	9.244	0.684	13.51	0.000	1.00
$WCA/WCV$ *Temperatura, K	-5.009	-2.504	0.684	-3.66	0.006	1.00
$WCA/WCV$ *Tiempo, min	-4.264	-2.132	0.684	-3.11	0.014	1.00
Temperatura, K*Tiempo, min	0.836	0.418	0.684	0.61	0.558	1.00
$WCA/WCV$ *Temperatura, K*Tiempo, min	-7.401	-3.701	0.684	-5.41	0.001	1.00

Nota: Error Estandar (EE) del coeficiente es 0.684, FIV es el Factor Inflación de la Varianza (FIV), y es igual a 1.00, valor de T (t-student) y valor de p (p-value).

Fuente: Elaboración propia

La Tabla 24, muestra el análisis de varianza de las interacciones lineales (A, B y C): A:  $WCA/WCV$ , B: *Temperatura, K*, C: *Tiempo, min*, así como las interacciones de dos términos (AB, AC y BC): AB:  $WCA/WCV$ \**Temperatura, K*, AC:  $WCA/WCV$ \**Tiempo, min* y BC: *Temperatura, K*\**Tiempo, min*, y las interacciones de tres términos (ABC): ABC:  $WCA/WCV$ \**Temperatura, K*\**Tiempo, min*.

**Tabla 24**

*Análisis de varianza de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	3131.89	447.41	59.70	0.000
Lineal	3	2736.91	912.30	121.72	0.000
$WCA/WCV$	1	566.56	566.56	75.59	0.000
Temperatura, K	1	803.01	803.01	107.14	0.000
Tiempo, min	1	1367.34	1367.34	182.44	0.000
Interacciones de 2 términos	3	175.87	58.62	7.82	0.009
$WCA/WCV$ *Temperatura, K	1	100.35	100.35	13.39	0.006
$WCA/WCV$ *Tiempo, min	1	72.72	72.72	9.70	0.014

Temperatura, K*Tiempo, min	1	2.80	2.80	0.37	0.558
Interacciones de 3 términos	1	219.11	219.11	29.24	0.001
WCA/WCV*Temperatura, K*Tiempo, min	1	219.11	219.11	29.24	0.001
Error	8	59.96	7.49		
Total	15	3191.85			

Nota: GL representa los grados de libertad, SC Ajust. Sumas secuenciales ajustadas y MC Ajust., es la medias cuadradas ajustadas, respectivamente.

Fuente: Elaboración propia

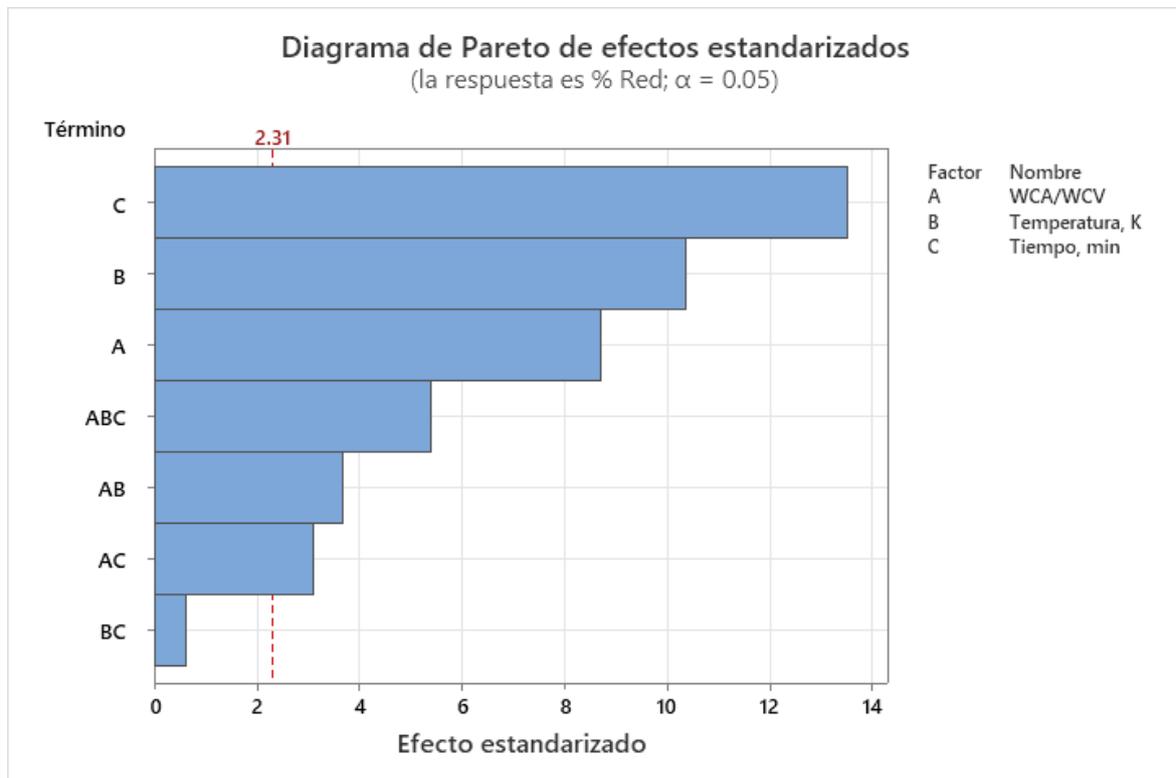
La ecuación (21) de regresión en unidades no codificadas de las interacciones lineales: A, B y C, así como las interacciones de 2 y 3 términos: AB, AC, BC y ABC.

$$\begin{aligned} \% Red = & -54.6 - 124.2 \frac{WCA}{WCV} - 0.0232 Temperatura, K - 2.491 Tiempo - 0.0975 \frac{WCA}{WCV} * \\ & Temperatura, K + 4.185 \frac{WCA}{WCV} * Tiempo + 0.002588 Temperatura, K * Tiempo - \\ & 0.003682 \frac{WCA}{WCV} * Temperatura, K * Tiempo \end{aligned} \quad (21)$$

La Figura 31 muestra el diagrama de Pareto de los efectos estandarizados.

**Figura 31**

*Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal (%Red;  $\alpha = 0.05$ )*



Fuente: Elaboración propia

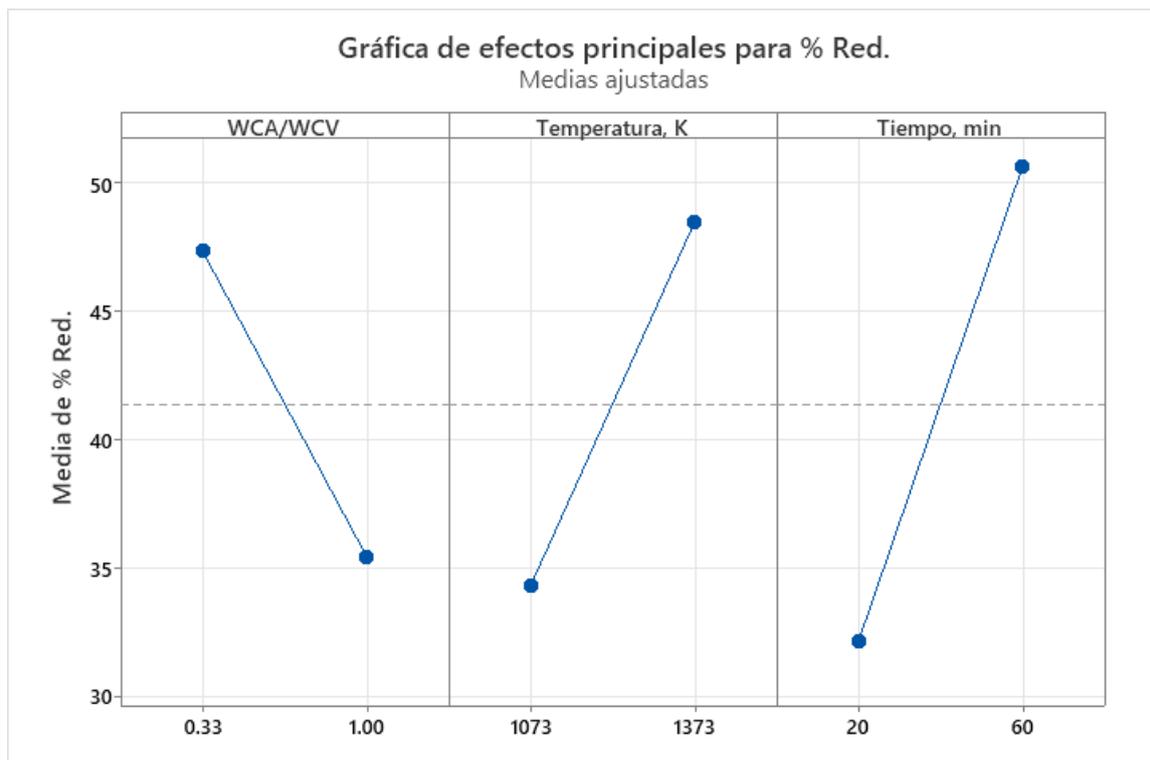
De los resultados de la Tabla 23, es claramente observable que las interacciones lineales de los tres factores sobre el % Red.,  $\alpha$ , se describen como sigue. A: WCA/WCV resultó negativo (-11.90). En cuanto a los efectos positivos, C: Tiempo, min (18.49), este tiene una contribución positiva y alta, y B: Temperatura, K (14.17) es la menos significativa. Este análisis puede organizarse así:  $C > B > A$ . Mientras que las interacciones de 2 y 3 términos pueden ser representadas así:  $BC > AC > AB > ABC$ .

De la Tabla 24, también es notorio que los valores de SC Ajust. para C es el mayor posible de toda la distribución, el cual es 1367.34, siendo seguido por B que tiene un valor de 803.01, y A con un valor de 566.56. Un comportamiento análogo lo exhiben las interacciones de 2 y 3 términos, para lo cual ABC observa un valor de 219.11, seguido de AB con 100.35, posteriormente AC con un valor de 72.72 y, por último, BC que visualiza un valor igual a 2.8. Por lo que esto se establece en:  $C > B > A > ABC > AB > AC \gg BC$ .

Finalmente, de la Figura 31 (diagrama de Pareto) se observa gráficamente, que también la interacción lineal C del factor  $X_3$ : Temperatura, K, influye fuertemente sobre el % Red.,  $\alpha$ , haciéndolo el más significativo, y el menos significativo es BC ( $X_2$ : Temperatura, K, y  $X_3$ :Tiempo, min). La secuencia de efectos menos significativos ordenados de mayor a menor es: C > B > A > ABC > AB > AC >> BC. Estos resultados previos permitieron determinar que el %Reducción se está incrementando principalmente con el incremento del Tiempo, seguido de la Temperatura, razón por la cual se mantuvo el WCA/WCV en la etapa de estimación de los parámetros cinéticos.

**Figura 32**

*Gráfica de efectos principales de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal*



**Fuente:** *Elaboración propia*

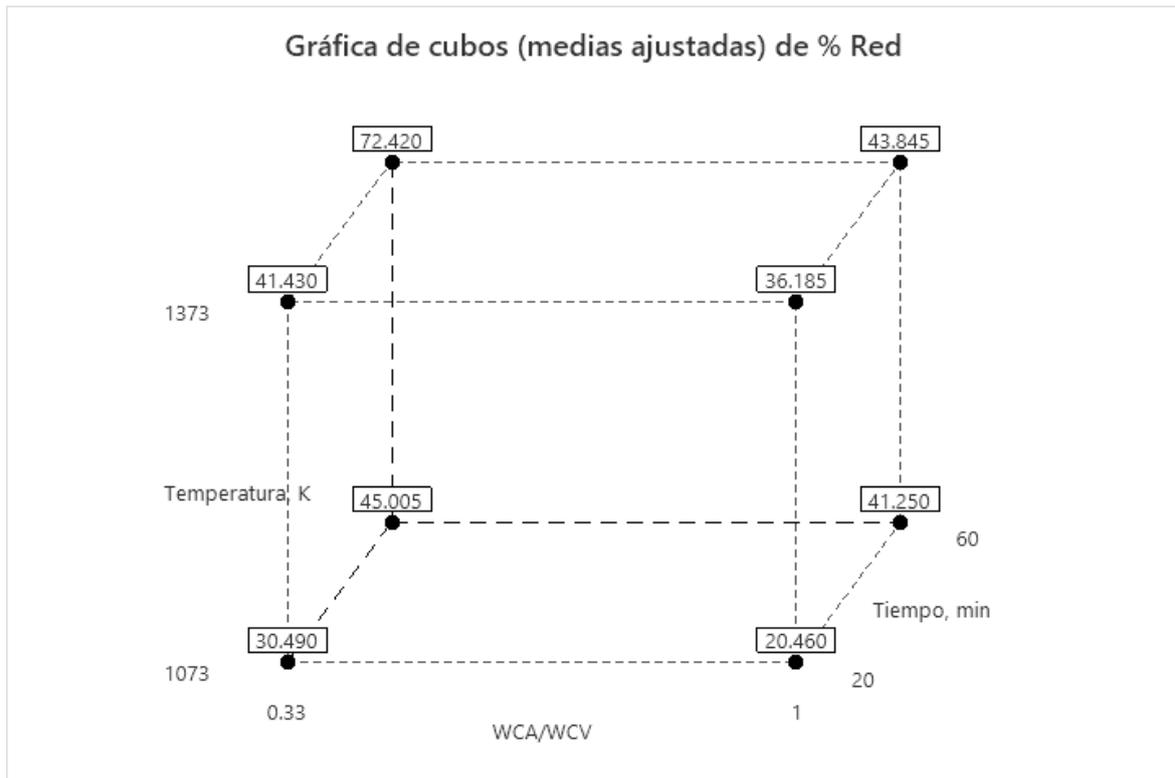
La Figura 32 muestra que las interacciones lineales A, B y C tienen una similar variación entre los niveles mínimos y máximos de fluctuación.

La Figura 33 muestra la gráfica de cubos (medias ajustadas) de % Reducción para los 8 tratamientos de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal, siendo que el mayor valor de % Reducción corresponde a la experiencia realizada

cuando el factor A estaba fluctuando en su mínimo nivel, y los factores B y C estaban fluctuando en su máximo nivel (63.66%).

### Figura 33

Gráfica de cubos (medias ajustadas) de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal

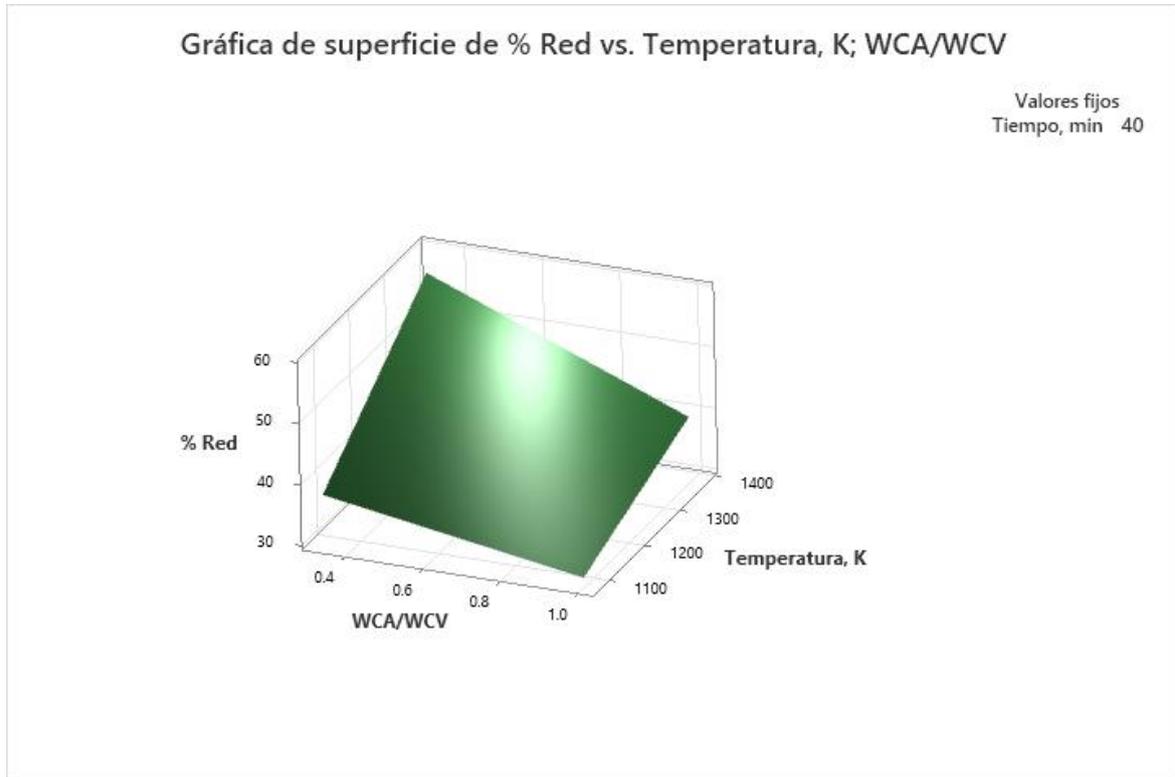


Fuente: Elaboración propia

La Figura 34 muestra la gráfica de superficie de % Reducción vs Temperatura, K; WCA/WCV, manteniendo constante un tiempo de 40 min.

**Figura 34**

*Gráfica de superficie de % Red vs. Temperatura, K; WCA/WCV de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal*



Fuente: Elaboración propia

La Figura 24 constata una influencia similar que tienen todos los efectos en el %Reducción.

**4.4.2.2. Estimación de Parámetros Cinéticos de Reducción Carbotérmica usando Carbón Vegetal.** Análogamente, al ítem 4.4.1.2 se realizaron 20 pruebas de reducción carbotérmica (experiencias o tratamientos) a las temperaturas de 800°C (1073K), 900°C (1173K), 1000°C (1273K) y 1100 °C (1373K) usando las mezclas de tanto cascarilla de acero como carbón vegetal en las proporciones de  $\frac{1}{3}$  durante tiempos de 20, 30, 40, 50 y 60 min, según se muestra en la Tabla 25.

**Tabla 25**

*Resultados de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal para la estimación de parámetros cinéticos*

WCA, g	WCV, g	$X_1: \frac{WCA}{WCV}$	$X_2:$ Temperatura, K	$X_3:$ Tiempo, min	WCrisol, g	Wi, g	Wf, g	% Red., $\alpha$
0.25	0.75	0.33	1373	20	22.5491	23.5303	23.1471	<b>39.05</b>
0.25	0.75	0.33	1373	20	23.4682	24.4832	24.0385	<b>43.81</b>
0.25	0.75	0.33	1373	30	24.0251	25.0251	24.4573	<b>56.78</b>
0.25	0.75	0.33	1373	30	22.1182	23.1182	22.5626	<b>55.56</b>
0.25	0.75	0.33	1373	40	23.0045	24.0045	23.3519	<b>65.26</b>
0.25	0.75	0.33	1373	40	27.5881	28.5881	27.9206	<b>66.75</b>
0.25	0.75	0.33	1373	50	24.6716	25.6716	24.9641	<b>70.75</b>
0.25	0.75	0.33	1373	50	28.7778	29.7778	29.0969	<b>68.09</b>
0.25	0.75	0.33	1373	60	24.4366	25.4328	24.7122	<b>72.33</b>
0.25	0.75	0.33	1373	60	23.8753	24.8842	24.1526	<b>72.51</b>
0.25	0.75	0.33	1273	20	23.0188	24.0495	23.6273	<b>40.96</b>
0.25	0.75	0.33	1273	20	23.5889	24.5850	24.1624	<b>42.43</b>
0.25	0.75	0.33	1273	30	28.1956	29.2025	28.7201	<b>47.91</b>
0.25	0.75	0.33	1273	30	24.7715	25.7621	25.1908	<b>57.67</b>
0.25	0.75	0.33	1273	40	22.5497	23.5302	22.9610	<b>58.05</b>
0.25	0.75	0.33	1273	40	23.4556	24.4541	23.8267	<b>62.83</b>
0.25	0.75	0.33	1273	50	27.7458	28.7632	28.0975	<b>65.43</b>
0.25	0.75	0.33	1273	50	27.0373	28.0420	27.3985	<b>64.05</b>
0.25	0.75	0.33	1273	60	23.8590	24.8693	24.1601	<b>70.20</b>
0.25	0.75	0.33	1273	60	25.7602	26.8018	26.0765	<b>69.63</b>
0.25	0.75	0.33	1173	20	23.0042	23.9974	23.7165	<b>28.28</b>
0.25	0.75	0.33	1173	20	22.1188	23.1152	22.8111	<b>30.52</b>
0.25	0.75	0.33	1173	30	24.0263	25.0183	24.6310	<b>39.04</b>
0.25	0.75	0.33	1173	30	27.5867	28.6306	28.2135	<b>39.96</b>

0.25	0.75	0.33	1173	40	24.6710	25.7189	25.2686	<b>42.97</b>
0.25	0.75	0.33	1173	40	28.7756	29.7887	29.3747	<b>40.86</b>
0.25	0.75	0.33	1173	50	23.8199	24.8687	24.2427	<b>59.69</b>
0.25	0.75	0.33	1173	50	25.7692	26.7909	26.1624	<b>61.52</b>
0.25	0.75	0.33	1173	60	24.6507	25.6330	24.9936	<b>65.09</b>
0.25	0.75	0.33	1173	60	24.3797	25.4014	24.6978	<b>68.87</b>
0.25	0.75	0.33	1073	20	23.0044	24.0075	23.6867	<b>31.98</b>
0.25	0.75	0.33	1073	20	22.1187	23.1853	22.8760	<b>29.00</b>
0.25	0.75	0.33	1073	30	25.7726	26.7726	26.4258	<b>34.68</b>
0.25	0.75	0.33	1073	30	28.1969	29.1969	28.8598	<b>33.71</b>
0.25	0.75	0.33	1073	40	23.0202	24.0202	23.6472	<b>37.30</b>
0.25	0.75	0.33	1073	40	28.7775	29.7775	29.3908	<b>38.67</b>
0.25	0.75	0.33	1073	50	23.8239	24.8239	24.4260	<b>39.79</b>
0.25	0.75	0.33	1073	50	27.5887	28.5887	28.1809	<b>40.78</b>
0.25	0.75	0.33	1073	60	28.7756	29.7924	29.3383	<b>44.66</b>
0.25	0.75	0.33	1073	60	27.5863	28.5871	28.1332	<b>45.35</b>

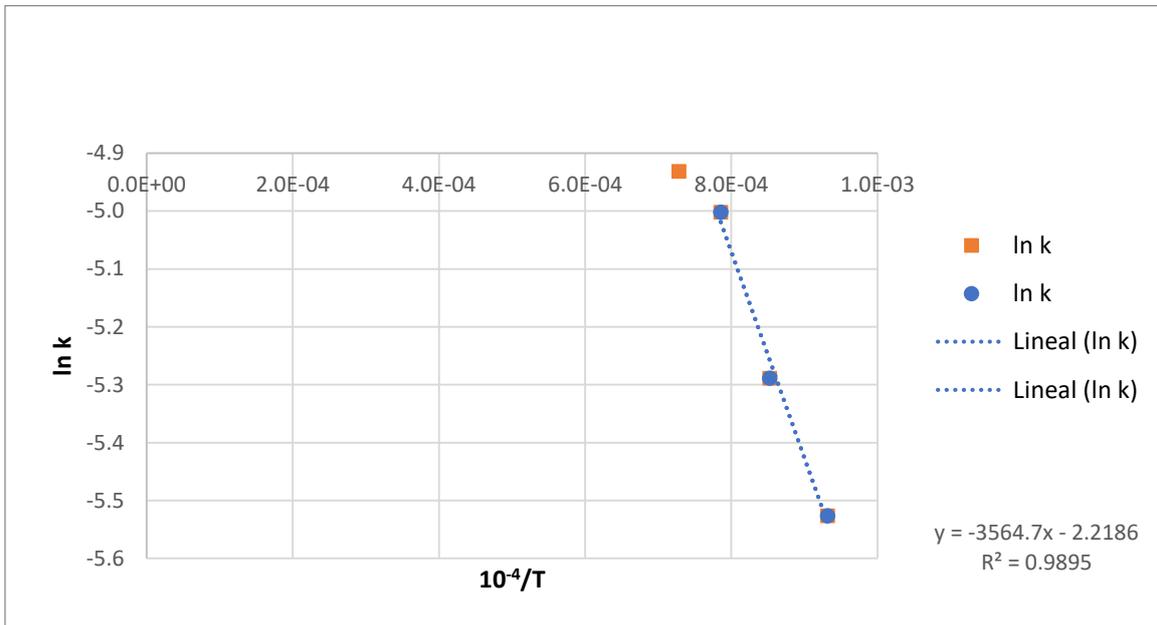
Fuente: Elaboración propia

De la Tablas 25 se puede observar, que en el tratamiento cuyo nivel de: WCA/WCV es mínimo, y cuyos niveles de Temperatura, K y Tiempo, min son máximos, el % Red. es de 72.51%,

Análogamente al ítem 4.4.1.2, para estimar la Energía de Activación Aparente ( $E_a$ ) y el valor de la constante pre-exponencial de Arrhenius ( $A$ ) así como su respectiva correlación linear ( $R^2$ ), se usó la ecuación (13), en consecuencia, fue necesario plotear la gráfica:  $\ln k$  vs  $1/T$ . Ver Figuras 35, 36 y 37.

**Figura 35**

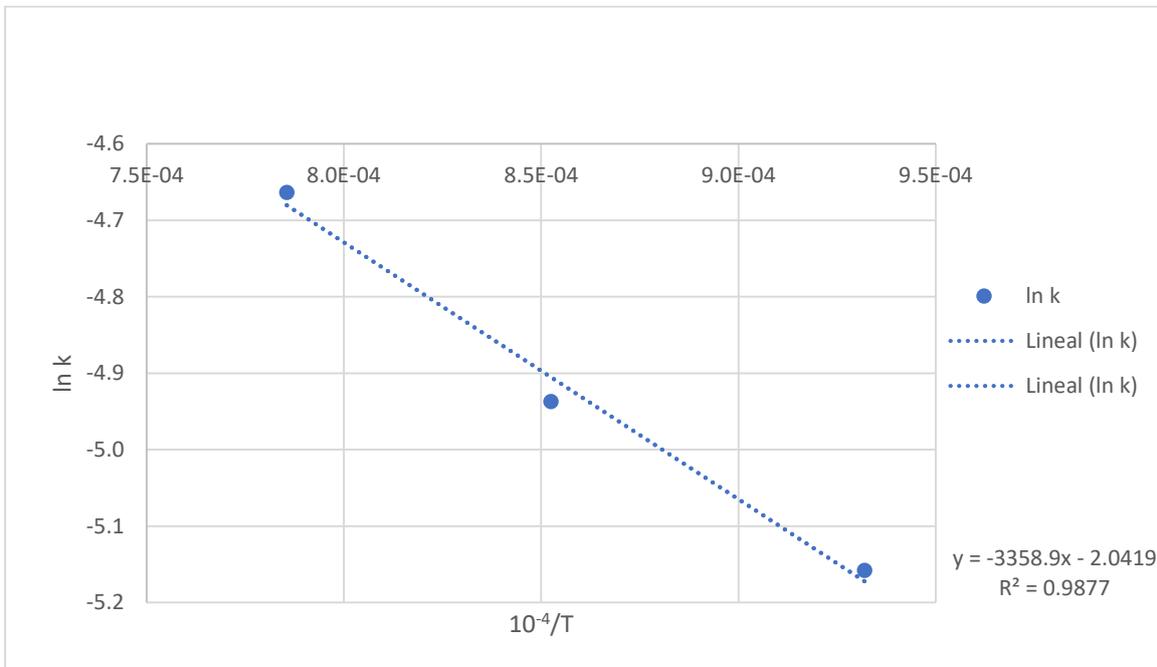
*Ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la  $E_a$  de la RC de la cascarilla de acero usando carbón vegetal según el MRQI (se)*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 36**

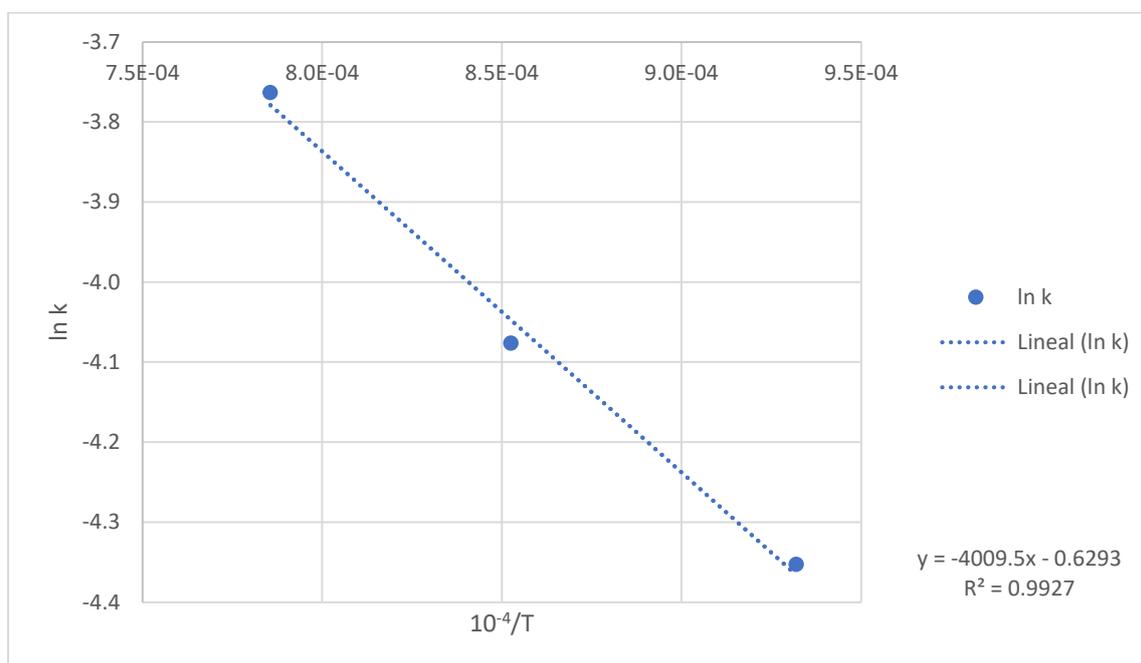
*Ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la  $E_a$  de la RC de la cascarilla de acero usando carbón vegetal según el MRQI (sc)*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 37**

*Ajuste de la ecuación de Arrhenius para estimación de la Ea de la RC de la cascarilla de acero usando carbón vegetal según el MNA (n/p)*



Fuente: Elaboración propia

La Tabla 26 muestra el resumen de la estimación de los parámetros cinéticos para la reducción carbotérmica de cascarillas de acero usando carbón vegetal según los ajustes de los modelos analizados, de acuerdo con las Figuras 35, 36 y 37.

**Tabla 26**

*Estimación de los parámetros cinéticos de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero con carbón vegetal*

Ajustes	Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A, mHz	R <sup>2</sup>
MRQI (se)	6.11638066	25.5921433	1.1788375	0.9895
MRQI (sc)	5.75266061	24.0702669	1.43515371	0.9877
MNA (n/p)	6.9045732	28.8900964	5.53553493	0.9927

Fuente: Elaboración propia

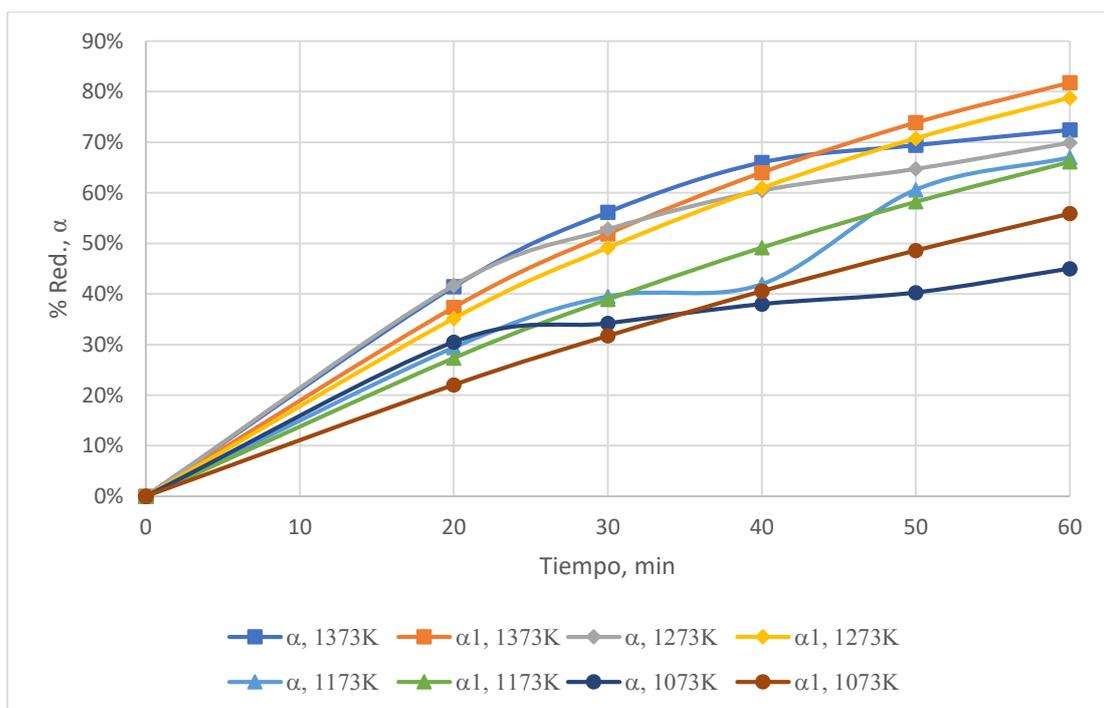
Análogamente, en la Tabla 26 puede observarse que las energías de activación aparente (Ea) fluctúan entre 24 y 29 kJ/mol, lo cual permite predecir que la reducción carbotérmica de cascarillas de acero usando carbón vegetal no tiene un mecanismo de control químico de interface predominante ocurrido en el proceso anterior, porque existe una fuerte tendencia, en este proceso de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero

usando carbón vegetal, a la difusión de los gases formados a través de los poros de los productos no reaccionados (CO y CO<sub>2</sub>). Esto es confirmado por los valores de las energías de activación aparente (E<sub>a</sub>) y sus correspondientes correlaciones lineales (R<sup>2</sup>) son bajas, para los modelos MRQI (se) y MRQI (sc). Por otro lado, los factores pre-exponenciales de Arrhenius (A) están entre 1 y 6 mHz y el coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) más cercano a 1 fue el obtenido mediante el MNA (n/p). Esto quiere decir que la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal está gobernada por el mecanismo de nucleación aleatoria (un núcleo por cada partícula) o también denominado Avrami I, que envuelve un mecanismo mixto entre la difusión de gases en poro y la reacción química de interface.

**4.4.2.3. Esbozo de las Curvas de Reducción Carbotérmica usando Carbón Vegetal.** Asimismo, las Figuras 38, 39 y 40 muestran las curvas de reducción de cascarillas de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según los modelos MRQI (se), MRQI (sc) y MNA(n/p).

**Figura 38**

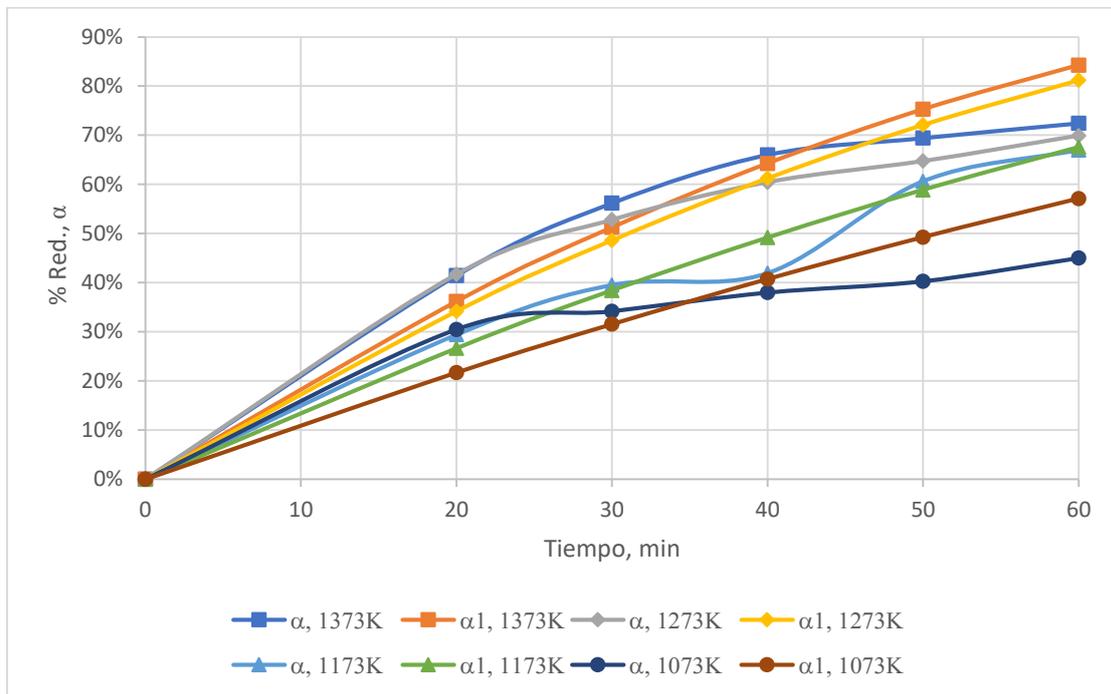
*Curvas de reducción de cascarilla de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según el MRQI (se)*



Fuente: Elaboración propia

**Figura 39**

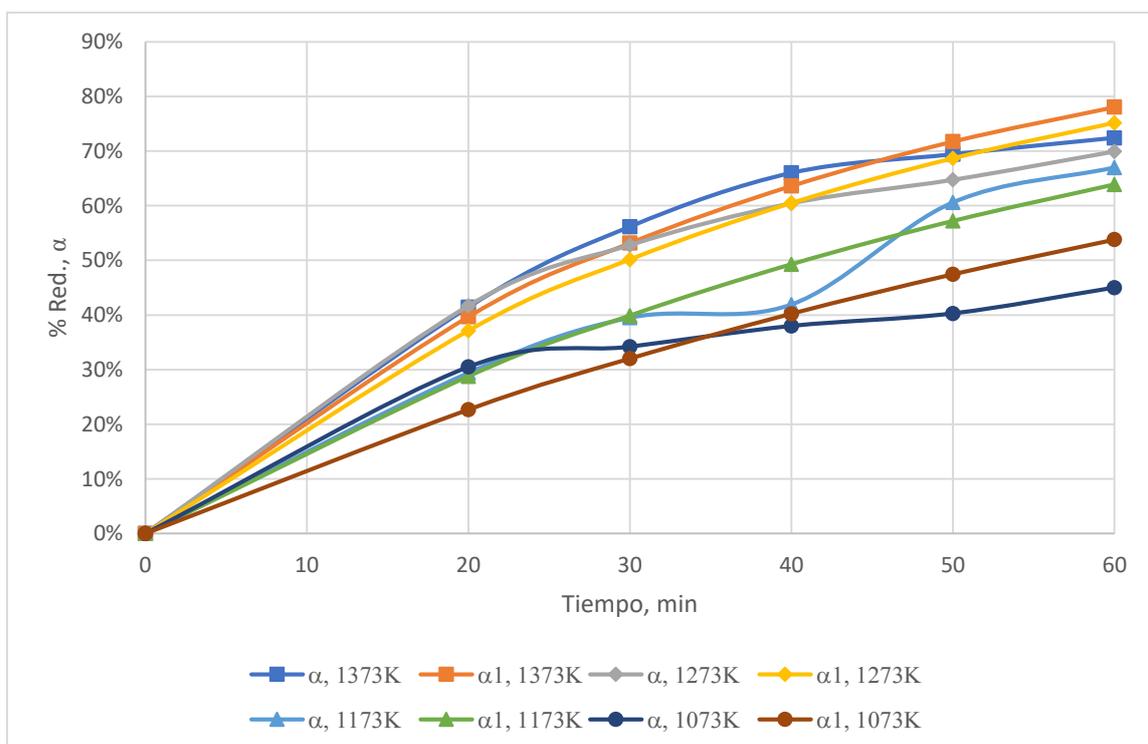
Curvas de reducción de cascarilla de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según el MRQI (sc)



Fuente: Elaboración propia

**Figura 40**

Curvas de reducción de cascarilla de acero usando carbón vegetal experimentales y ajustadas según el MNA (n/p)



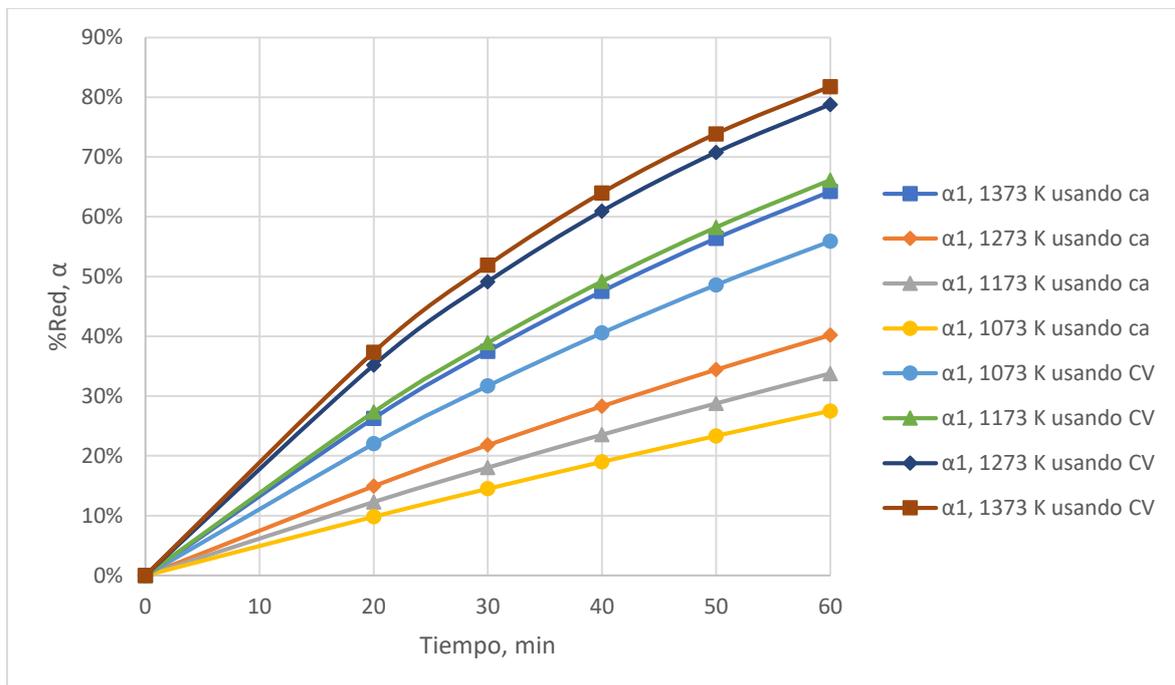
Fuente: Elaboración propia

#### 4.4.3. Comparación de la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero entre el Carbón Antracítico y Vegetal

La Figura 41, muestra un esbozo comparativo de las curvas de reducción carbotérmica de cascarilla de acero usando carbón antracítico y vegetal ajustadas según el MRQI (se) a las temperaturas de: 1073, 1173, 1273 y 1373 K, respectivamente.

**Figura 41**

*Comparativo de curvas de reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico y carbón vegetal, ajustadas según el MRQI (se)*



Fuente: Elaboración propia

De las curvas de reducción carbotérmica de cascarilla de acero usando carbón antracítico y vegetal a 1073, 1173, 1273 y 1373 K, ajustados según el MRQI (se), se observa que los mejores resultados se alcanzaron cuando se usó el carbón vegetal como agente reductor.

## Conclusiones

- Las cascarillas de acero son residuos procedentes de la manufactura de acero al manganeso de MEFICO SRL, contienen hierro (Fe) 74.85%, seguido del manganeso (Mn) y el silicio (Si) con un 11.69% y 6.31% respectivamente, y otros elementos que no superan el 5%. Este hierro está en la forma de wustita (FeO), 65.18%; seguido del óxido de cromo y manganeso o cromato de manganeso ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) con 21.11% y sulfato de manganeso ( $\text{MnSO}_4$ ) con 4.96%, También estos exhibieron otros compuestos como el silicato de aluminio y potasio KAl ( $\text{Si}_2\text{O}_6$ ) en un 7.34% (y otros valores que no superaron el 10%). Otros estudios de DRX, mostraron un contenido de hierro muy alto, el cual está en la forma de wustita (63.59%), 3.92%, de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y 2.32% de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- Un estudio morfológico permitió observar fases o granos bien cristalizadas de óxidos de hierro con apariencia globular y sub-redondeada tipo rosetas a aumentos entre 514 y 1000x, exhibiendo contenidos de: Fe, Mn, O, Cr, Si y Al. Los espectros puntuales fueron estudiados por EDS y mapeo elemental de Fe, O, Mn, Cr, Si, S, Al, P y C.
- Los agentes reductores usados fueron carbón antracítico y vegetal cuyas reactividades frente al dióxido de carbono están entre 91 y 96 %, lo cual hizo viable este estudio comparativo de reducción carbotérmica de cascarilla de acero. Asimismo, el carbón vegetal (CV) presentó un mayor contenido de Carbón Fijo, menor tenor de Cenizas y mayor % Materias Volátiles en comparación con el carbón antracítico (ca). Tanto el carbón antracítico como el carbón vegetal observan un contenido hierro (Fe) poco significativo.
- Para la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón antracítico se obtuvo un máximo porcentaje de reducción de 64% el cual para  $\frac{W_{CA}}{W_{ca}}$  igual a 0.33, a 1100°C y 60 min. Las interacciones de los factores lineales sobre el % Red.,  $\alpha$ ,

son: A:  $W_A/W_{Ca}$  resultó poco significativo y además negativo (-0.50) por lo tanto es casi nulo. En cuanto a los efectos positivos, (B) Temperatura, K (18.70), este tiene una contribución positiva y muy alta o significativa y C, Tiempo, min (1.5) es la menos significativa. Este análisis puede organizarse así:  $B \gg \gg C > A$ . Mientras que las interacciones de 2 y 3 términos pueden ser representadas así:  $ABC > AB > AC = BC$ . El mejor modelo de estimación de parámetro cinéticos para este proceso fue el MRQI (sc) obteniendo una  $E_a$  y A iguales a 38.82 kJ/mol y 2.97 mHz respectivamente, y una correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.9999, lo cual permite predecir que la reducción carbotérmica de cascarillas de acero usando carbón antracítico tiene un mecanismo de control químico de interface en la superficie de contacto del carbón antracítico y la cascarilla de acero.

- En el caso de la reducción carbotérmica de la cascarilla de acero usando carbón vegetal se obtuvo un máximo porcentaje de reducción de 72.51% el cual para  $\frac{W_{CA}}{W_{CV}}$  igual a 0.33, a 1100°C y 60 min. Las interacciones lineales de los tres factores sobre el %Red.,  $\alpha$ , se describen como sigue. A:  $W_A/W_{CV}$  resultó negativo (-11.90). En cuanto a los efectos positivos, C: Tiempo, min (18.49), este tiene una contribución positiva y alta, y B: Temperatura, K (14.17) es la menos significativa. Este análisis puede organizarse así:  $C > B > A$ . Mientras que las interacciones de 2 y 3 términos pueden ser representadas como sigue:  $BC > AC > AB > ABC$ . El mejor modelo de estimación de parámetro cinéticos para este proceso fue el MNA (n/p) obteniendo una  $E_a$  y A iguales 28.89 kJ/mol y 5.54 mHz respectivamente y una correlación lineal ( $R^2$ ) de 0.9927. Este proceso está gobernado por el mecanismo de nucleación aleatoria (un núcleo por cada partícula) o también denominado Avrami I, que envuelve un mecanismo mixto entre la difusión de gases en poro y la reacción química de interface.
- De las pruebas de reducción carbotérmica, pudo comprobarse que a mayor temperatura y tiempo de reducción, tanto el %Reducción, conversión ( $\alpha$ ) y la

velocidad de reacción también se incrementan, mientras que las variables  $WCA/Wca$  y  $WCA/WCV$  tienen una relación inversa.

## Recomendaciones

- Realizar una correcta caracterización tanto de la cascarilla de acero, como del carbón antracítico y el carbón vegetal, no solo por elementos como Fe, C, S y N, etc. sino también por H y O, para poder estimar el poder calorífico de los carbones caracterizados.
- Usar otros softwares estadísticos como el Excel, Origin, R y Python para poder comparar los resultados obtenidos y ajustados por el MINITAB.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, el pilotaje de un reactor de tratamiento de cascarillas de acero usando biomasas con alto contenido de carbón fijo como las de algarrobo de Shihuahua (carbón vegetal usado), puede ser por el momento económicamente insostenible debido a que alcanzar temperaturas de 1373K quemando los residuos durante una hora para lograr en promedio un %Red de 72% es costoso, sin embargo, una alternativa de mejora podría ser el uso de briquetas auto-reductores formados por la mezcla de los carbones y la cascarilla de acero, y no la simple mezcla mecánica de los mismos sin aglomeración ni prensado que fue como estaban las mezclas en estos ensayos.

## Referencias Bibliográficas

- Alvarado, J. (2012). *Reatividade ao co<sub>2</sub> de carvões minerais de biomassas e coques* [MESTRE EM ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO].  
<https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.21271>
- Alvarado, J. (2017). *Reciclagem dos pós do despoeiramento a sêco de aciaria ld e de alto forno na refrigeração de aço líquido e nos processos de autorredução* [DOUTOR EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E DE PROCESSOS QUÍMICOS E METALÚRGICOS, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO]. <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.33403>
- Chen, H., Zheng, Z., & Shi, W. (2015). Investigation on the kinetics of iron ore fines reduction by co in a micro-fluidized bed. *Procedia Engineering*, 102, 1726-1735.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.308>
- Díaz, A. (2017). *Economía circular de los residuos siderúrgicos: Sustitución de abrasivos tradicionales*. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/43682>
- Gomez, M. (2004). *Contribuição ao estudo da formação e redução da ferrita de zinco* [MESTRE EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA METALÚRGICA, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO].  
<https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.4943>
- Gomez, M. (2008). *Caracterização e cinética da redução de ferrita de zinco presente em poeiras de aciaria, por misturas co-co<sub>2</sub>* [DOUTOR EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA METALÚRGICA, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO]. <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.12488>
- Hou, B., Zhang, H., Li, H., & Zhu, Q. (2015). Determination of the intrinsic kinetics of iron oxide reduced by carbon monoxide in an isothermal differential micro-packed bed. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(6), 974-980.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.01.006>

- Pineau, A., Kanari, N., & Gaballah, I. (2006). Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica Acta*, 447(1), 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.004>
- Pineau, A., Kanari, N., & Gaballah, I. (2007). Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Part II. Low temperature reduction of magnetite. *Thermochimica Acta*, 456(2), 75-88. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.014>
- Piotrowski, K., Mondal, K., Lorethova, H., Stonawski, L., Szymański, T., & Wiltowski, T. (2005). Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(15), 1543-1554. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.013>
- Ponugoti, P. V., Garg, P., Geddam, S. N., Nag, S., & Janardhanan, V. M. (2022). Kinetics of iron oxide reduction using CO: Experiments and Modeling. *Chemical Engineering Journal*, 434, 134384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134384>
- Tang, Q., & Huang, K. (2022). Determining the kinetic rate constants of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-to-Fe and FeO-to-Fe reduction by H<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 434, 134771. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134771>
- Ubando, A. T., Chen, W.-H., Ashokkumar, V., & Chang, J.-S. (2020). Kinetics and thermodynamics dataset of iron oxide reduction using torrefied microalgae for chemical looping combustion. *Data in Brief*, 29, 105261. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105261>
- Vizán, S. A., Cabal, V. Á., Balseira, J. V., & Pérez, F. R. (2011). *Ajuste en el proceso de producción del acero para disminuir el impacto medioambiental asociado a la generación de escoria*. <http://dspace.aepro.com/xmlui/handle/123456789/1477>
- Wang, Z., Zhang, J., Jiao, K., Liu, Z., & Barati, M. (2017). Effect of pre-oxidation on the kinetics of reduction of iron sand. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.293>

## Anexos

ANEXO 1: Resultados de la Caracterización de la Cascarilla de Acero realizados en LABICER-UNI.....	2
ANEXO 2: Resultados del Ajuste de Método de Rietveld del Ensayo de DRX, realizados en el DEQM PUC-Rio Brasil .....	5
ANEXO 3: Resultados de la Microscopia Electrónica de Barrido SEM/MEB realizados en la FC – UNI.....	13
ANEXO 4: Resultados de la Caracterización de Carbones realizados en LABICER- UNI20	
ANEXO 5: Resultados de Minitab de la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Antracítico .....	24
ANEXO 6: Resultados de Minitab de la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Vegetal .....	32
ANEXO 7: Estimación de $\alpha$ y $\alpha_1$ con los MRQI (se), MRQI (sc) y MNA (n/p) para la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Antracítico.....	40
ANEXO 8: Estimación de $\alpha$ y $\alpha_1$ con los MRQI (se), MRQI (sc) y MNA (n/p) para la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Vegetal .....	47

# ANEXO 1: Resultados de la Caracterización de la Cascarilla de Acero realizados en LABICER-UNI



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
LABORATORIO LABICER  
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



## INFORME TÉCNICO N° 0601 – 22 – LABICER

1. **DATOS DEL SOLICITANTE**
  - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
2. **CRONOGRAMA DE FECHAS**
  - 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN : 03 / 06 / 2022
  - 2.2 FECHA DE ENSAYO : 06 / 06 / 2022
  - 2.3 FECHA DE EMISIÓN : 20 / 06 / 2022
3. **ANÁLISIS SOLICITADO** : ANÁLISIS DE MUESTRA DE CASCARILLA DE FUNDICIÓN
4. **DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA SEGÚN SOLICITANTE**
  - 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE CASCARILLA DE FUNDICIÓN
5. **LUGAR DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA** : LABORATORIO LABICER - FACULTAD DE CIENCIAS
6. **CONDICIONES AMBIENTALES** : Temperatura: 20°C; Humedad relativa: 65%
7. **EQUIPOS UTILIZADOS** : Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía Dispersiva. SHIMADZU, EDX 800HS.  
Difractómetro de rayos X. PANALYTICAL, EMPYREAN.  
Espectrofotómetro de Absorción Atómica de flama. SHIMADZU, AA 7000.
8. **RESULTADOS**
  - 8.1 **ANÁLISIS DE COMPOSICION QUÍMICA ELEMENTAL POR ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

COMPOSICIÓN QUÍMICA	RESULTADOS, % <sup>(1)</sup>	MÉTODO UTILIZADO
Hierro, Fe	74.85	Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva <sup>(2)</sup>
Manganeso, Mn	11.69	
Silicio, Si	6.31	
Cromo, Cr	3.05	
Aluminio, Al	2.76	
Azufre, S	0.53	
Fósforo, P	0.34	
Calcio, Ca	0.34	
Cobre, Cu	0.14	

<sup>(1)</sup> Balance de resultados del análisis elemental (del sodio al uranio) por espectrometría de fluorescencia de rayos X.  
Análisis semicuantitativo en atmósfera de vacío.

<sup>(2)</sup> Método utilizado aceptado por el solicitante.



## 8.2. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

COMPUESTO	FÓRMULA QUÍMICA	RESULTADOS (%)	MÉTODO UTILIZADO
Óxido de hierro	FeO	65.18	Difracción de Rayos X <sup>(1,2)</sup>
Óxido de cromo y manganeso	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21.11	
Silicato de aluminio y potasio	KAl(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	7.34	
Sulfato de manganeso	Mn(SO <sub>4</sub> )	4.96	
Óxido de fósforo	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.41	

<sup>(1)</sup> Análisis semicuantitativo, considerando un balance de las fases cristalinas al 100%. Ver difractograma en anexo, Figura N°1.

<sup>(2)</sup> Método utilizado aceptado por el solicitante.

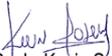
## 8.3 ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE HIERRO Y MANGANESO POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

ANÁLISIS	RESULTADOS	MÉTODOS DE REFERENCIA <sup>(1)</sup>
Hierro, Fe	45.61 %	EPA 3050B (tratamiento de muestra) SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 3111B (Análisis cuantitativo)
Manganeso, Mn	8.06 %	

<sup>(1)</sup> Método utilizado aceptado por el solicitante.

## 9. VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO

El Informe técnico es válido solo para la muestra y las condiciones indicadas en el ítem uno (1) y cuatro (4) del presente informe técnico.

  
Bach. Kevin Sulca.  
Analista Químico  
LABICER – UNI



  
M.Sc. Ily Mami Maza Mejía  
Responsable de análisis  
Jefe de Laboratorio  
CQP 1149

(\*) El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

## ANEXO

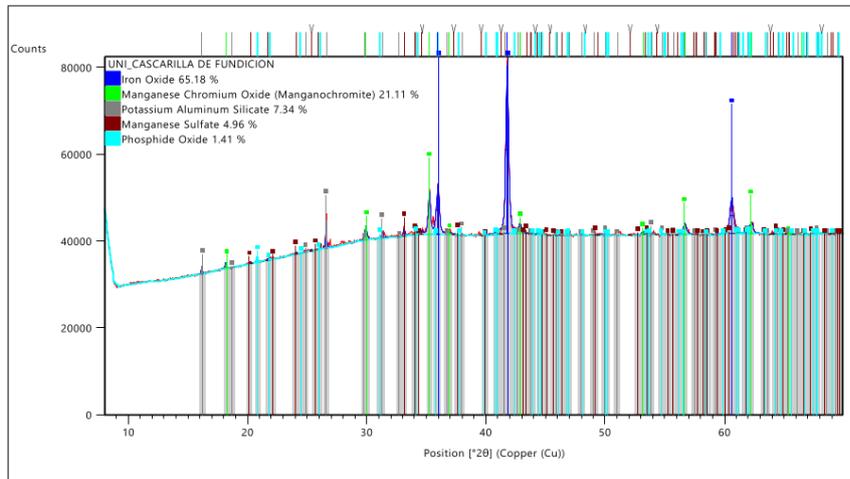


FIGURA N°1. DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA DE CASCARILLA DE FUNDICIÓN



## ANEXO 2: Resultados del Ajuste de Método de Rietveld del Ensayo de DRX, realizados en el DEQM PUC-Rio Brasil

Range Number : 1

### R-Values

Rexp : 1.96 Rwp : 2.62 Rp : 1.94 GOF : 1.33

Rexp` : 1.21 Rwp` : 1.62 Rp` : 1.22 DW : 1.19

### Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "60683\_Fe O\_wuestite\_225" 63.6(8) %  
Phase 2 : 87458\_(Fe0.914Si0.086)(Fe0.998Si0.002)2O4\_227. 20.3(5) %  
Phase 3 : "Quartz low\_16331" 4.0(2) %  
Phase 4 : 85806\_Magnetite\_Fe3O4\_227 2.3(3) %  
Phase 5 : Hematite\_82902\_Fe2O3\_hematite\_167 3.9(3) %  
Phase 6 : CrCuO2-COD8104065 1.7(2) %  
Phase 7 : 20093\_Zn2(SiO4)\_148 4.2(5) %  
Phase 8 : porta-amostra-Al 0.000 %

### Background

One on X 140000(40000)  
Chebychev polynomial, Coefficient 0 -1500(1200)

1	1600(1200)
2	-100(600)
3	-100(300)
4	-20(150)
5	90(80)
6	-50(40)
7	59(18)
8	-33(8)
9	28(4)

**Instrument**

Primary radius (mm)	485
Secondary radius (mm)	485
Linear PSD 2Th angular range (°)	1.499518
FDS angle (°)	2.875
Beam spill, sample length (mm)	24.49004

Intensity not corrected

**Full Axial Convolution**

Filament length (mm)	18.98437
Sample length (mm)	16.09947
Receiving Slit length (mm)	18.98437
Primary Sollers (°)	3.441505
Secondary Sollers (°)	2.855324

**Tube\_Tails**

Source Width (mm)	0.04
Z1 (mm)	-1.258657
Z2 (mm)	1.599228
Fraction	0.0002226291

**Corrections**

Specimen displacement	-0.132(13)
LP Factor	0

**Miscellaneous**

X Calculation Step	0.01
--------------------	------

**Structure 1**

Phase name	60683_Fe O_wuestite_225
R-Bragg	0.544
Spacegroup	Fm-3m
Scale	0.00434(11)
Cell Mass	0(3000000)
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	80.166(14)
Wt% - Rietveld	63.6(8)
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	90(30)

Cry size Gaussian 0(40000000)  
 k: 1 LVol-IB (nm) 0(400)  
 k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 0(300)  
**Strain**  
 Strain L 0.45(9)  
 Strain G 0.43(6)  
 e0 0.00158(18)  
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 1409.8(2)  
 Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 5.9527(11)  
**Preferred Orientation Spherical Harmonics**  
 Order 6  
 k00 1  
 k41 -0.000(5)  
 k61 -0.240(11)  
**Lattice parameters**  
 a (Å) 4.3119(3)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Fe1	4	0.00000	0.00000	0.00000	Fe+2	1(13000)	0.02(14)
					Mn+2	0	1.0(13)
O1	4	0.50000	0.50000	0.50000	O-2	1	0.1(2)

## Structure 2

Phase name 87458\_(Fe0.914Si0.086)(Fe0.998Si0.002)2O4\_227.  
 R-Bragg 1.806  
 Spacegroup Fd-3m  
 Scale 0.0000292(5)  
 Cell Mass 1832.274  
 Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 597.58(12)  
 Wt% - Rietveld 20.3(5)  
**Double-Voigt|Approach**  
 Cry size Lorentzian 42.7(13)  
 k: 1 LVol-IB (nm) 27.2(8)  
 k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 38.0(12)  
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 1108.8(2)  
 Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 5.0915(10)  
**Lattice parameters**

a (Å) 8.4230(6)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Fe1	8	0.00000	0.00000	0.00000	Fe+3 0.914	0
Si1	8	0.00000	0.00000	0.00000	Si+4 0.086	0
Fe2	16	0.62500	0.62500	0.62500	Fe+2 0.545	0
Fe3	16	0.62500	0.62500	0.62500	Fe+3 0.453	0
Si2	16	0.62500	0.62500	0.62500	Si+4 0.002	0
O1	32	0.37920	0.37920	0.37920	O-2 1	0

### Structure 3

Phase name	Quartz low_16331
R-Bragg	1.058
Spacegroup	P3221
Scale	0.000305(17)
Cell Mass	180.253
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	113.07(7)
Wt% - Rietveld	4.0(2)
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	210(40)
k: 1 LVol-IB (nm)	130(30)
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	190(40)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	94.80(6)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.6472(16)
Lattice parameters	
a (Å)	4.9165(12)
c (Å)	5.401(2)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Si1	3	0.47200	0.00000	0.66667	Si+4 1	0.7
O1	6	0.40800	0.26500	0.78600	O-2 1	1

### Structure 4

Phase name	85806_Magnetite_Fe3O4_227
R-Bragg	1.895
Spacegroup	Fd-3m
Scale	0.0000032(5)

Cell Mass 1852.261  
 Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 623.6(8)  
 Wt% - Rietveld 2.3(3)  
 Double-Voigt|Approach  
   Cry size Lorentzian 31(7)  
   k: 1 LVol-IB (nm) 20(4)  
   k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 27(6)  
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 1091.3(15)  
 Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 4.932(7)  
 Lattice parameters  
   a (Å) 8.544(4)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Fe1	8	0.00000	0.00000	0.00000	Fe+3 1	0
Fe2	16	0.62500	0.62500	0.62500	Fe+2 1	0
O1	32	0.37000	0.37000	0.37000	O-2 1	0

### Structure 5

Phase name Hematite\_82902\_Fe2O3\_hematite\_167  
 R-Bragg 0.872  
 Spacegroup R-3c  
 Scale 0.0000214(19)  
 Cell Mass 958.129  
 Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 300.7(3)  
 Wt% - Rietveld 3.9(3)  
 Double-Voigt|Approach  
   Cry size Lorentzian 46(7)  
   k: 1 LVol-IB (nm) 29(5)  
   k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 41(7)  
 Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 1133.5(12)  
 Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 5.290(6)  
 Lattice parameters  
   a (Å) 5.025(2)  
   c (Å) 13.750(8)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Fe1	12	0.00000	0.00000	0.35529	Fe+3 1	0.349

O1 18 0.30610 0.00000 0.25000 O-2 1 0.4

### Structure 6

Phase name CrCuO2-COD8104065  
R-Bragg 1.636  
Spacegroup P63/mmc  
Scale 0.000106(14)  
Cell Mass 295.082  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 87.65(3)  
Wt% - Rietveld 1.7(2)  
Double-Voigt|Approach  
Cry size Lorentzian 230(70)  
k: 1 LVol-IB (nm) 150(50)  
k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 210(60)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 623.6(2)  
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 5.590(2)  
Lattice parameters  
a (Å) 2.9823(4)  
c (Å) 11.380(3)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Cu1	2	0.33333	0.66667	0.25000	Cu+1 1	0
O1	4	0.33333	0.66667	0.08810	O-2 1	0
Cr1	2	0.00000	0.00000	0.00000	Cr+3 1	0

### Structure 7

Phase name 20093\_Zn2(SiO4)\_148  
R-Bragg 0.966  
Spacegroup R-3  
Scale 0.00000103(11)  
Cell Mass 4012.220  
Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 1590.2(19)  
Wt% - Rietveld 4.2(5)  
Double-Voigt|Approach  
Cry size Lorentzian 50(7)  
k: 1 LVol-IB (nm) 32(4)  
k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 44(6)  
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm) 189.4(2)

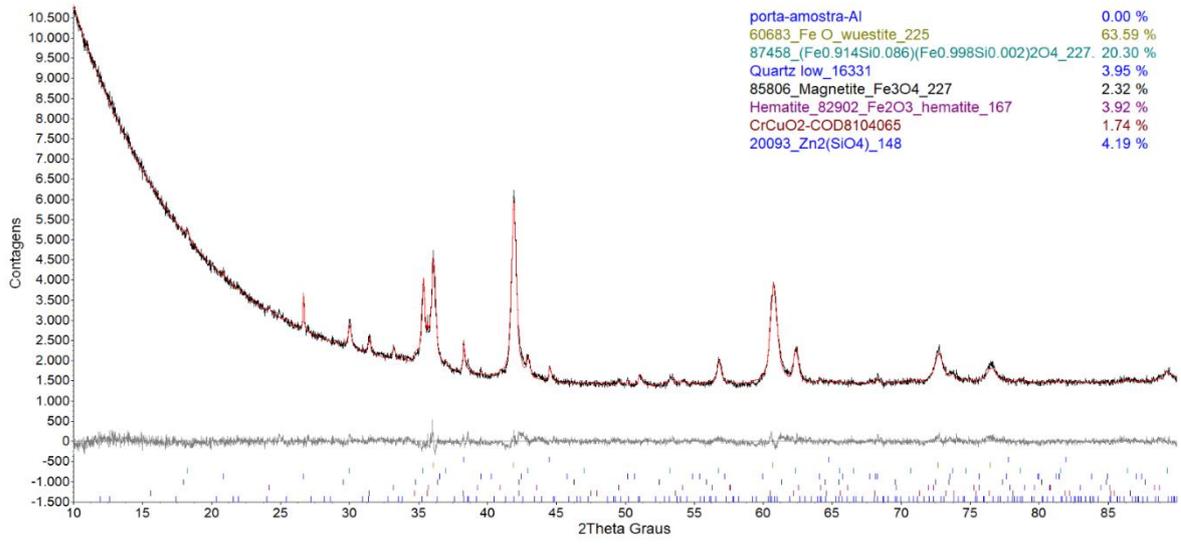
Crystal Density (g/cm<sup>3</sup>) 4.190(5)  
 Preferred Orientation (Dir 1 : 4 0 1) 1.5(4)  
 (Dir 2 : 2 0 5) 0.087(7)  
 Fraction of Dir 1 0.50(9)  
 Lattice parameters  
 a (Å) 14.010(8)  
 c (Å) 9.355(2)

Site	Np	x	y	z	Atom Occ	Beq
Si1	18	0.21170	0.19560	0.24940	Si+4 1	0
Zn1	18	0.21510	0.19200	0.58140	Zn+2 1	0
Zn2	18	0.20910	0.19170	0.91530	Zn+2 1	0
O1	18	0.32200	0.31780	0.24900	O-2 1	0
O2	18	0.20560	0.12830	0.10360	O-2 1	0
O3	18	0.20920	0.12560	0.39260	O-2 1	0
O4	18	0.21640	0.11040	0.74950	O-2 1	0

#### hkl Phase - 8 Pawley method

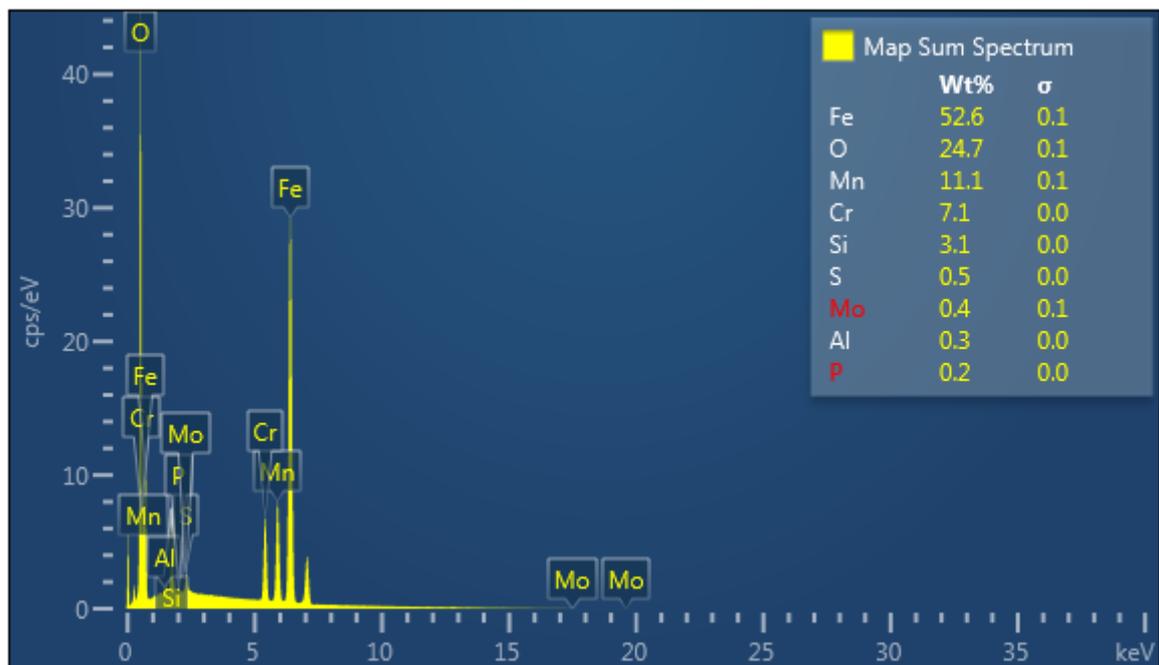
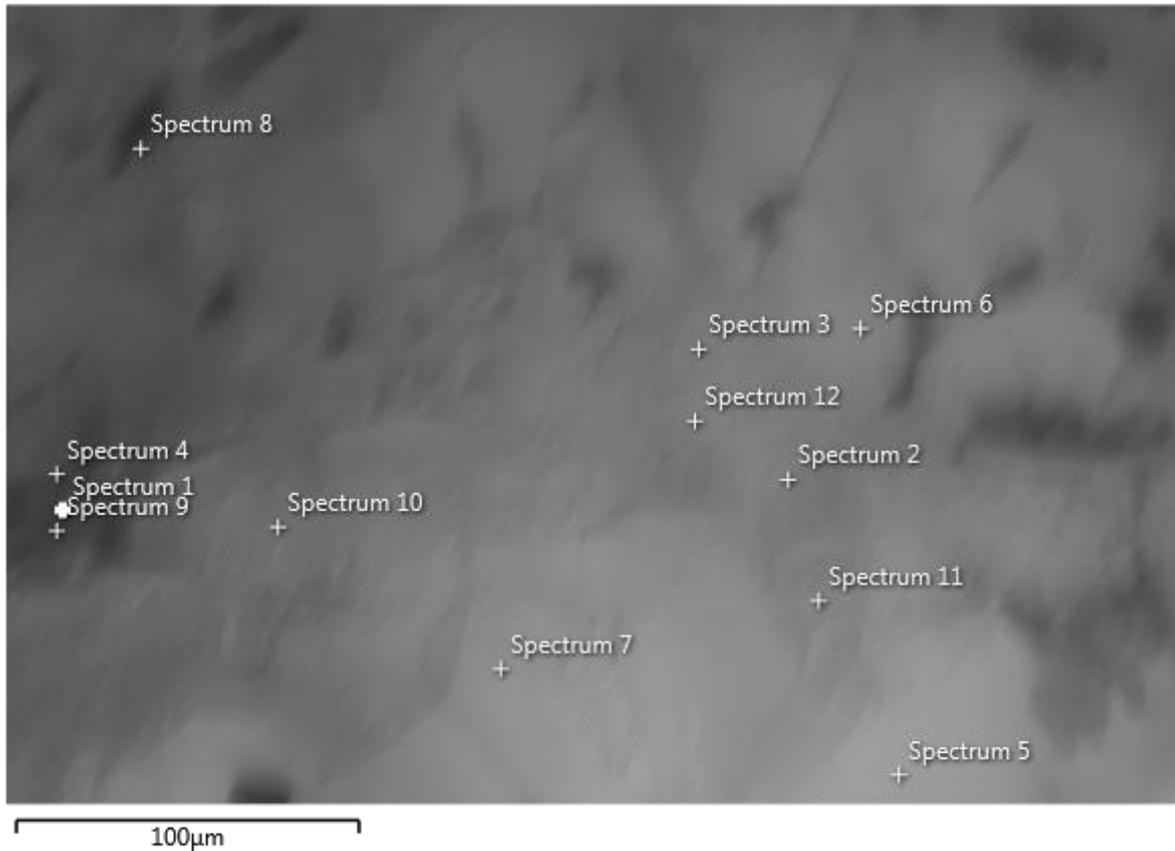
Phase name porta-amostra-Al  
 R-Bragg 0.164  
 Spacegroup Fm-3m  
 Cell Mass 0.000  
 Cell Volume (Å<sup>3</sup>) 67.41(3)  
 Wt% - Rietveld 0.000  
 Double-Voigt|Approach  
 Cry size Lorentzian 68(9)  
 k: 1 LVol-IB (nm) 43(6)  
 k: 0.89 LVol-FWHM (nm) 61(8)  
 Lattice parameters  
 a (Å) 4.0698(6)

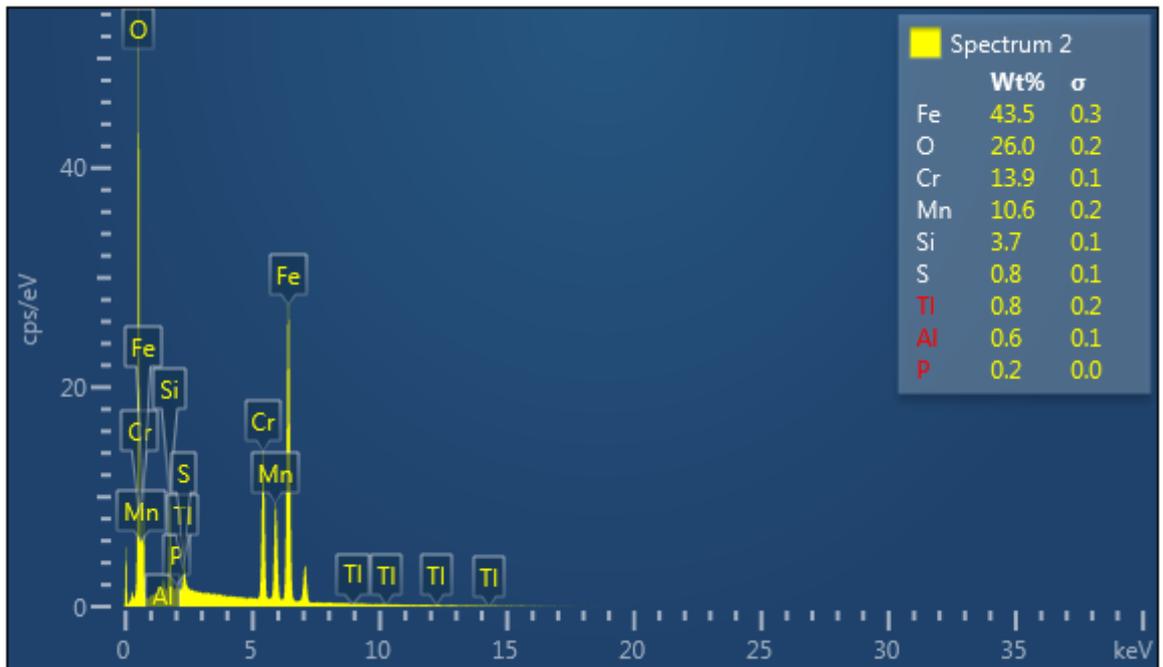
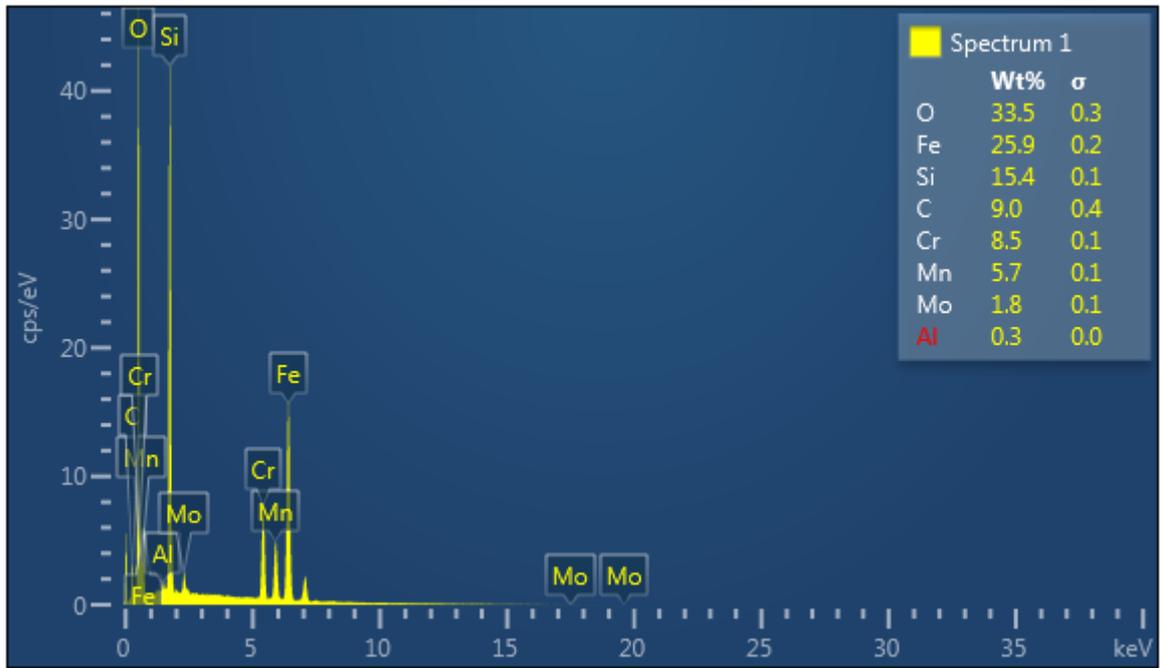
h	k	l	m	d	Th2	l
1	1	1	8	2.34968	38.27435	8.6(7)
0	0	2	6	2.03488	44.48737	10.1(7)
0	2	2	12	1.43888	64.73472	2.4(13)
3	1	1	24	1.22708	77.76841	0(2)
2	2	2	8	1.17484	81.93972	0(2)

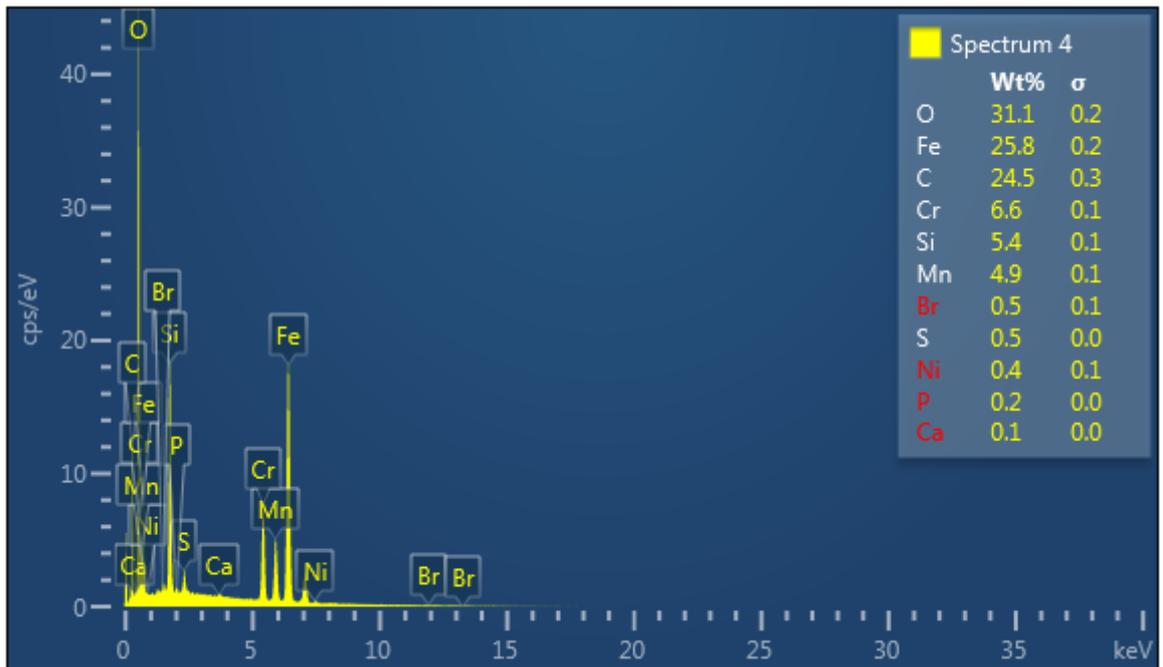
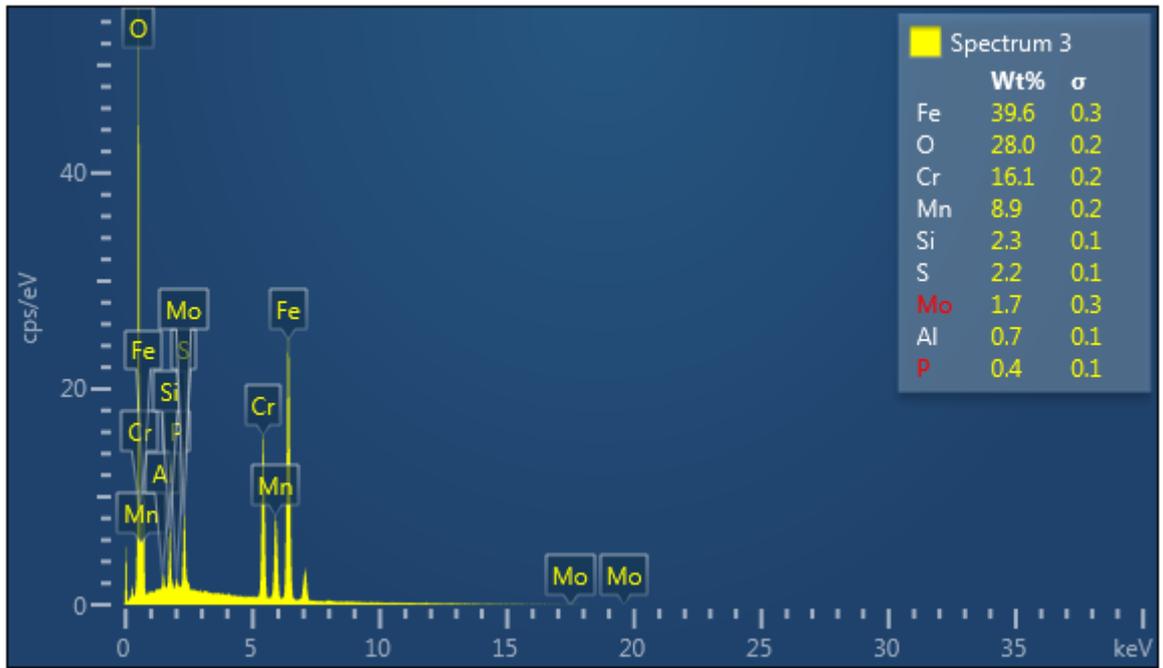


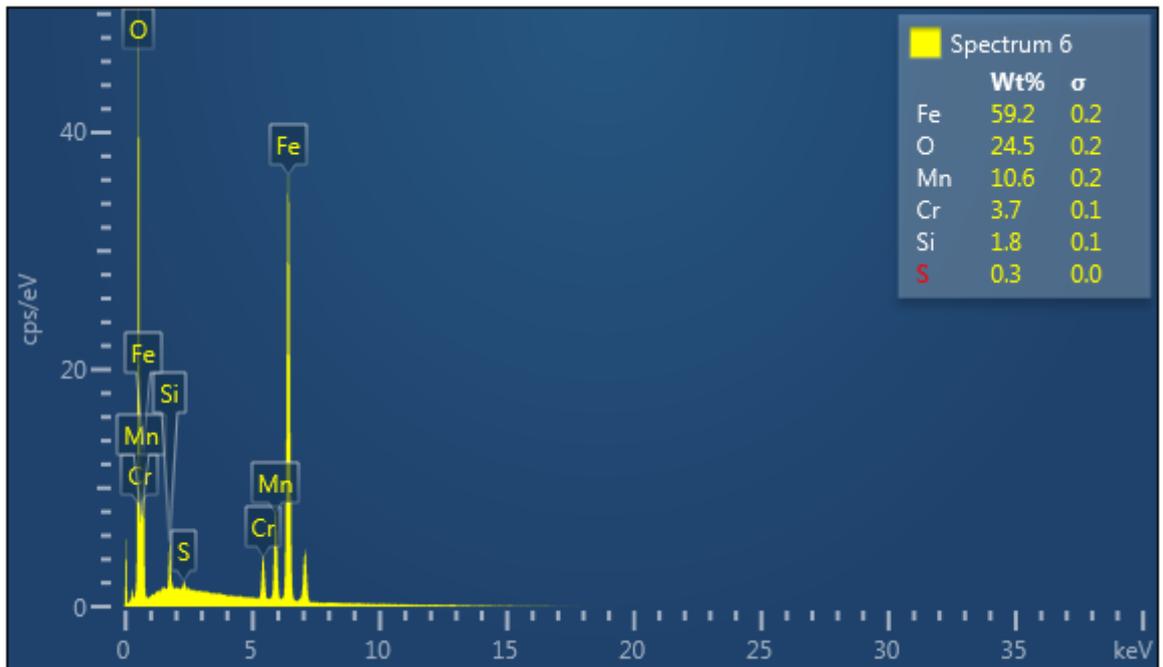
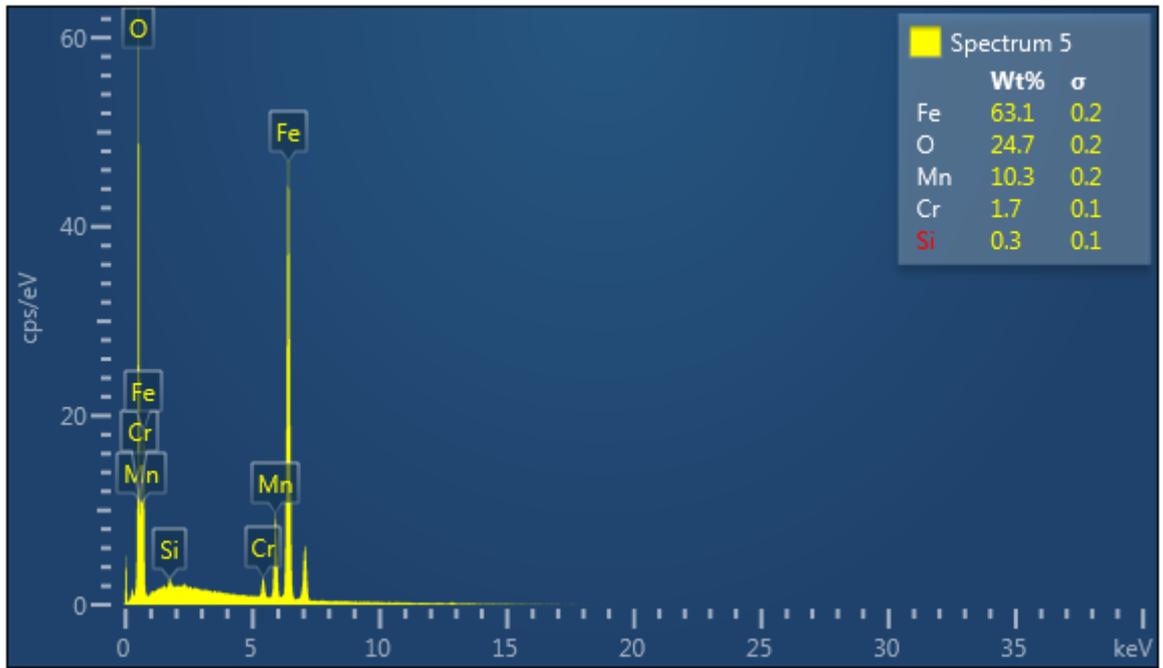
## ANEXO 3: Resultados de la Microscopia Electrónica de Barrido SEM/MEB realizados en la FC – UNI

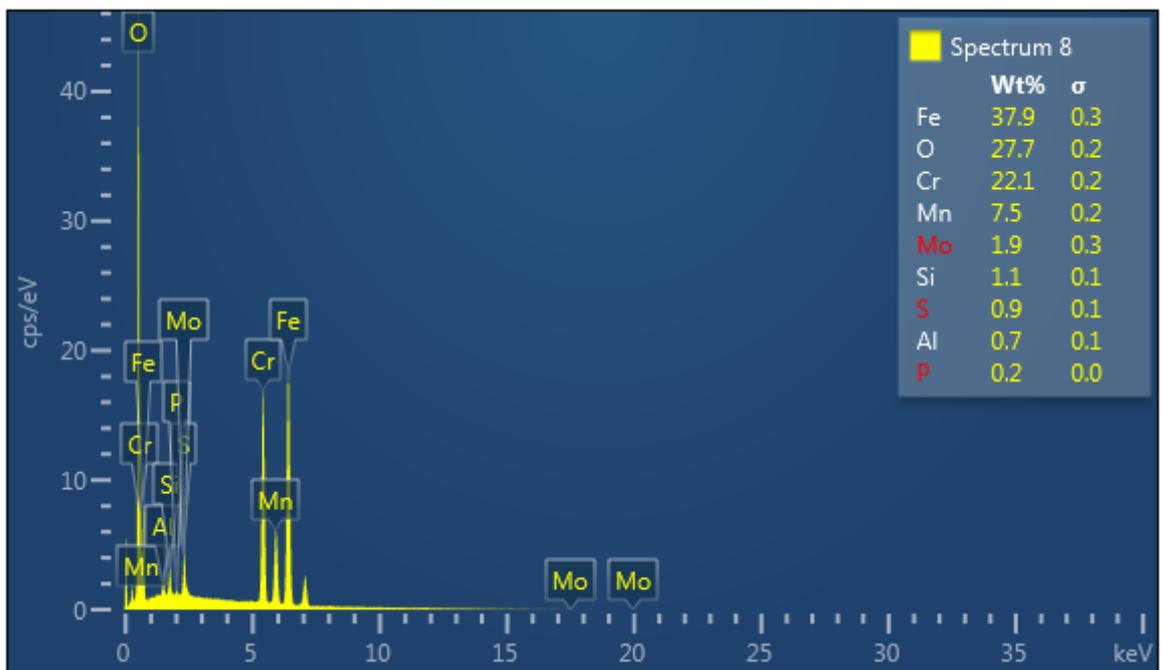
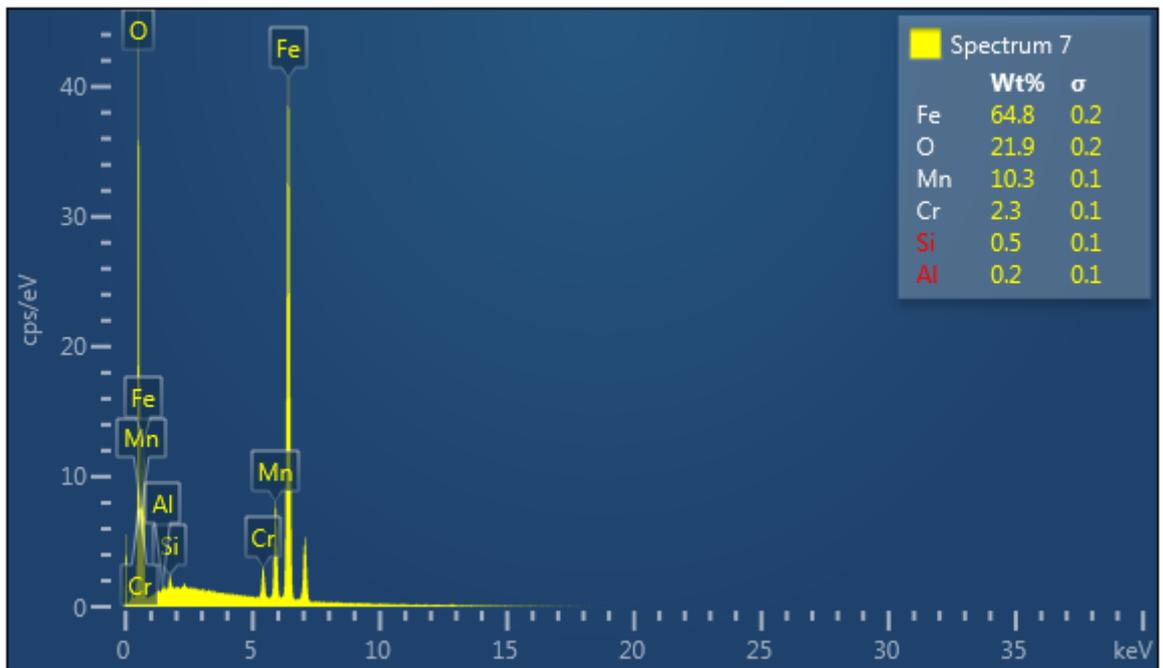
Electron Image 2

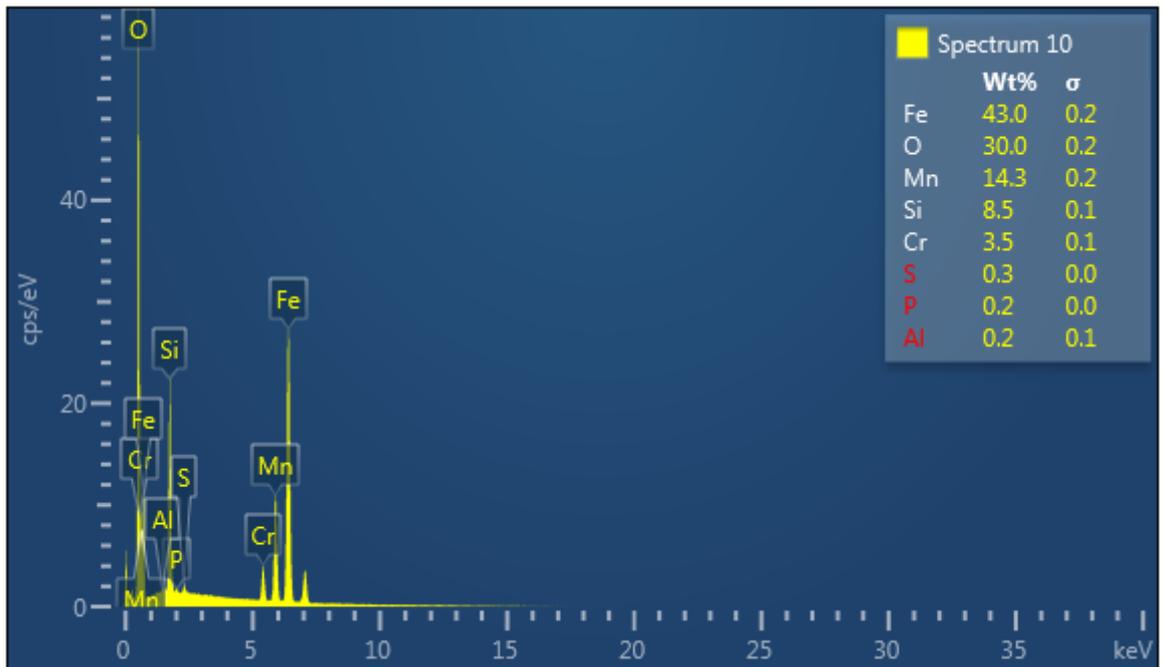
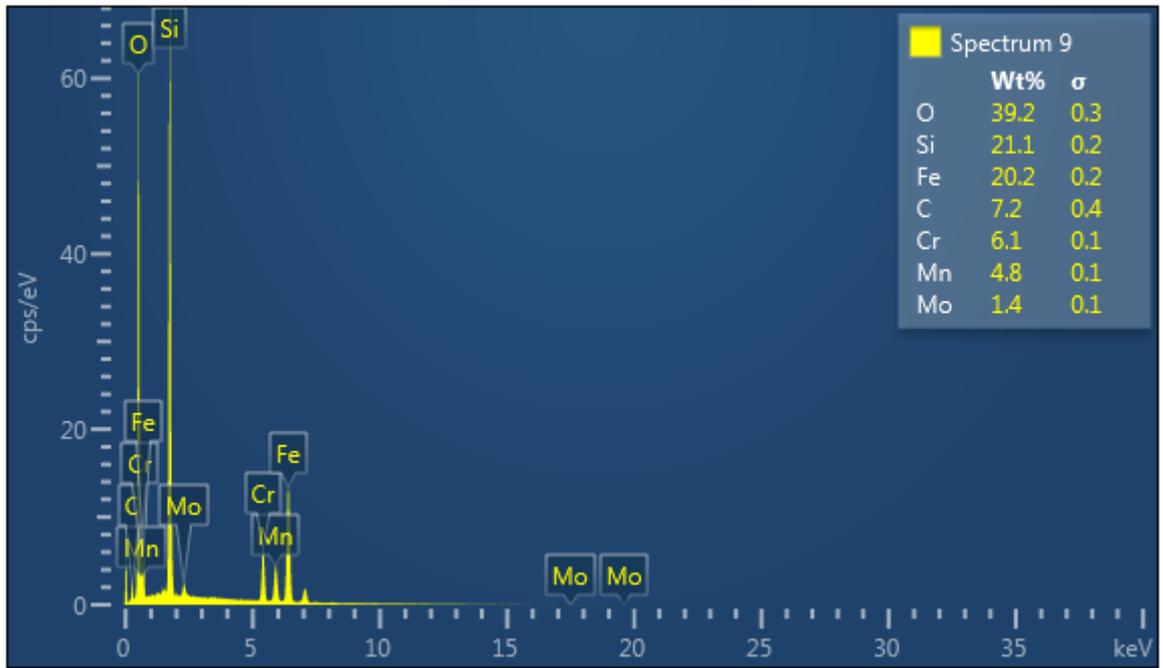


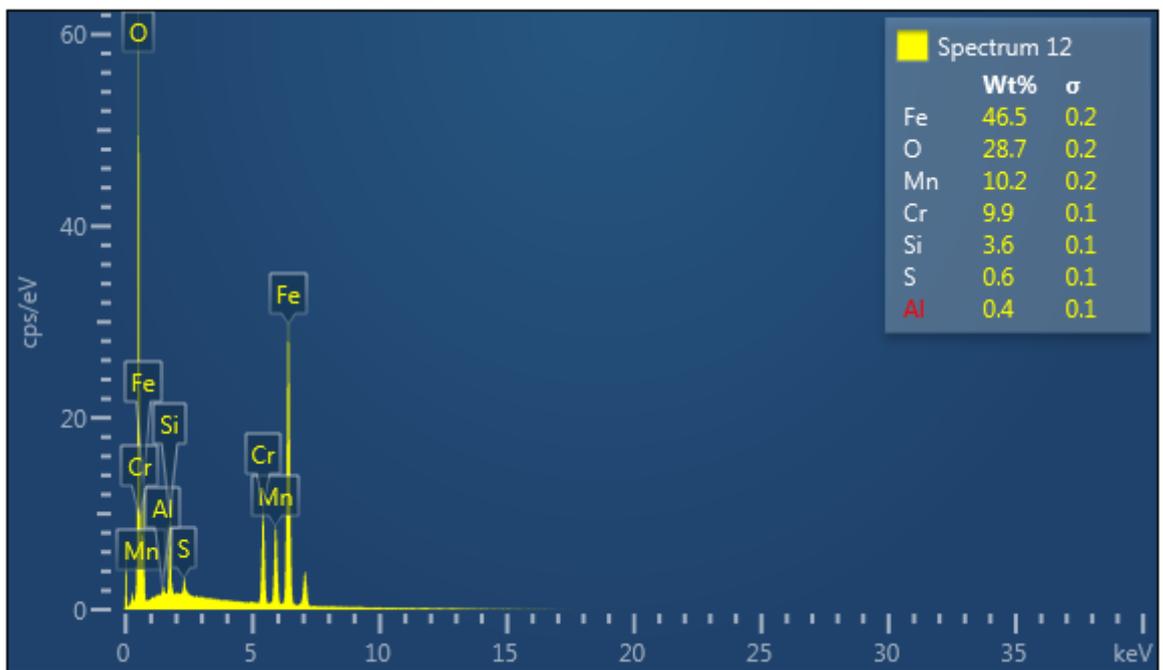
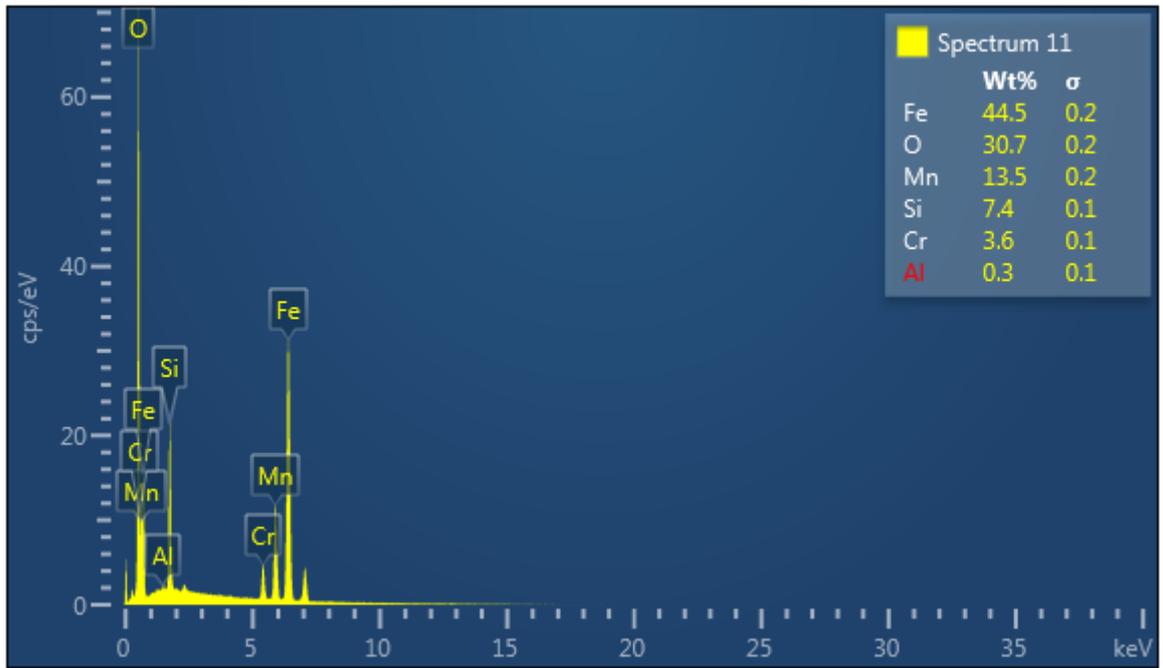












# ANEXO 4: Resultados de la Caracterización de Carbones realizados en LABICER- UNI



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
LABORATORIO LABICER  
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



## INFORME DE ENSAYO N° 0846 – 23 – LABICER

1. **DATOS DEL CLIENTE**
  - 1.1. NOMBRE / RAZÓN SOCIAL : CRISTIAN SAUL RODRIGUEZ RAMOS
  - 1.2. D.N.I / R.U.C. : 72677491
  - 1.3. DIRECCIÓN : LABORATORIO DE HORNOS Y COMBUSTIBLES  
FIGMM – UNI
2. **CRONOGRAMA DE FECHAS**
  - 2.1. FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA : 17 / 07 / 2023
  - 2.2. FECHA DE EJECUCIÓN DEL ENSAYO : 21 / 07 / 2023
  - 2.3. FECHA DE EMISIÓN DEL INFORME : 25 / 07 / 2023
3. **ANÁLISIS SOLICITADO** : ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE HIERRO
4. **DATOS DE LA MUESTRA**
  - 4.1. TIPO DE MUESTRA : COMBUSTIBLE
  - 4.2. DESCRIPCIÓN : 01 MUESTRA DE COQUE METALÚRGICO  
PROVENIENTES DE SEDIMENTOS ANTIGUOS DE  
CONVERTIDOR LINZ DONAWITZ-LD USANDO  
CASCARILLAS DE PIEZAS DE ACERO FUNDIDO  
PRODUCIDAS EN EL TRATAMIENTO TÉRMICO.
  - 4.3. OBSERVACIONES (SI APLICA) : --
5. **LUGAR DE RECEPCIÓN Y ANÁLISIS** : LABORATORIO LABICER-UNI
6. **CONDICIONES AMBIENTALES** : Temperatura: 22.5 °C; Humedad relativa: 63 %
7. **RESULTADOS**

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	MÉTODO DE REFERENCIA <sup>(1)</sup>
Hierro (Fe)	1732.84	ppm	Tratamiento de muestra, Digestión ácida con agua regia. Análisis cuantitativo, SMEWW 3111B (Espectrofotometría de absorción atómica de flama)

<sup>(1)</sup> Método de ensayo de referencia o técnica aceptada por el cliente.

8. **VALIDEZ DEL INFORME DE ENSAYO**  
Los resultados del informe de ensayo sólo son válidos para la(s) muestra(s) ensayadas, descrita(s) en el ítem 4 del presente documento.

  
Bach. Jesús Utano Reyes  
Analista  
LABICER –UNI



  
M.Sc. Ily Marilú Maza Mejía  
Jefe de Laboratorio  
CQP 1149

**NOTAS:**

1. LABICER-UNI no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.
2. LABICER-UNI no se hace responsable de la información proporcionada por el cliente, incluidos en los ítems 1 y del 4.1 al 4.3 del presente documento.
3. Los resultados de los ensayos obtenidos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.
4. Este documento carece de validez sin sello y firmas correspondientes.



**INFORME DE ENSAYO N° 0334 – 23 – LABICER**

- 1. DATOS DEL CLIENTE**
  - 1.1 NOMBRE / RAZÓN SOCIAL : CRISTIAN SAUL RODRIGUEZ RAMOS
  - 1.2 D.N.I / R.U.C. : 72677491
  - 1.3 DIRECCIÓN : -
- 2. CRONOGRAMA DE FECHAS**
  - 2.1 FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA : 22 / 02 / 2023
  - 2.2 FECHA DE EJECUCIÓN DEL ENSAYO : 16 / 03 / 2023
  - 2.3 FECHA DE EMISIÓN DEL INFORME : 28 / 03 / 2023
- 3. ANÁLISIS SOLICITADO** : ENSAYOS EN MUESTRA DE CARBÓN VEGETAL
- 4. DATOS DE LA MUESTRA**
  - 4.1 TIPO DE MUESTRA : CARBÓN VEGETAL
  - 4.2 IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE CARBÓN VEGETAL
  - 4.3 DESCRIPCIÓN : -
  - 4.4 OBSERVACIONES (SI APLICA) : -
- 5. LUGAR DE RECEPCIÓN Y ANÁLISIS** : LABORATORIO LABICER-UNI
- 6. CONDICIONES AMBIENTALES** : Temperatura: 21.5 °C; Humedad relativa: 63%
- 7. RESULTADOS**
  - 7.1. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

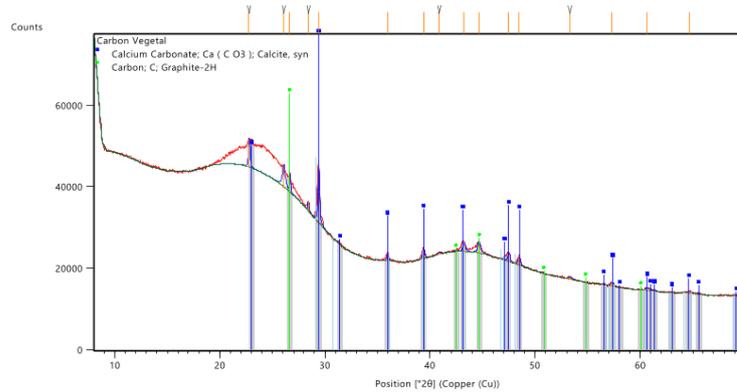


FIGURA N°1. Difractograma de la muestra analizada.

PARÁMETRO	RESULTADO	MÉTODO DE REFERENCIA (1)
Identificación de las fases cristalinas	Carbonato de calcio, CaCO <sub>3</sub> (Calcita)	Difracción de Rayos X (2)
	Carbono, C (Grafito)	

(1) Método de ensayo de referencia o técnica aceptada por el cliente.

(2) La identificación de las fases cristalinas es el resultado con mayor probabilidad (Score) brindado por el software HighScore Plus V4.9 de Malvern Panalytical utilizando la Base de datos PDF4+-2022. El análisis semicuantitativo no fue concluyente por tratarse de una muestra con alto contenido de materia amorfa, como se muestra en el difractograma de la Figura N°1.



7.2. ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA FTIR-ATR

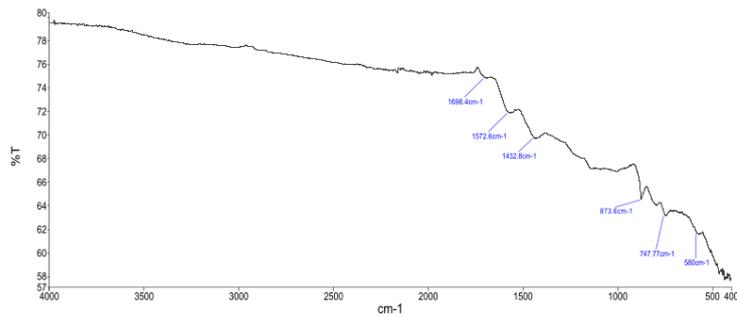


Figura N°2. Espectro infrarrojo de la muestra analizada

Tabla N°1. Tabla de frecuencias de absorción del espectro infrarrojo de la muestra

N°	Frecuencias de absorción del espectro (cm <sup>-1</sup> )
1	1698.40
2	1572.60
3	1432.80
4	873.60
5	747.77
6	580.00

7.3. ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE CARBONO, NITRÓGENO Y AZUFRE

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	MÉTODO DE REFERENCIA <sup>(1)</sup>
Carbono, C	83.871	%	Determination of nitroge/protein in grains, feeds, and pet food. LECO Organic Application Note. Form No 203-821-485.
Nitrógeno, N	0.72519	%	
Azufre, S	0.518	%	Sulfur and carbon in plant, feed, grain and flour. LECO Organic Application Note. Form No 203-821-321

<sup>(1)</sup> Método de ensayo de referencia o técnica aceptada por el cliente.

Tabla N°2. Datos del análisis del porcentaje de carbono, nitrógeno y azufre de la muestra de carbón vegetal

Análisis	Masa de la muestra para el análisis (g)	Resultado (%)
Carbón	0.0507	83.871
Nitrógeno	0.0507	0.72519
Azufre	0.3958	0.518

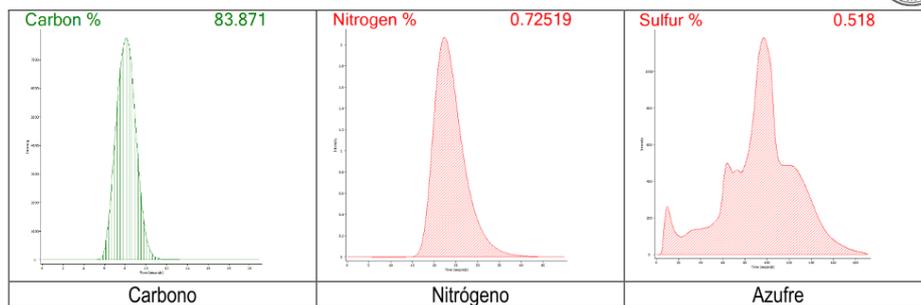


Figura N°3. Curvas del área del porcentaje de carbono, nitrógeno y azufre en la muestra de carbón vegetal analizada.

#### 7.4. ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE HIERRO, COBRE Y ZINC

PARÁMETRO	RESULTADO	UNIDADES	MÉTODO DE REFERENCIA <sup>(1)</sup>
Hierro, Fe	436.70	ppm	AOAC 975.03 (Espectrofotometría de absorción atómica de flama)
Cobre, Cu	11.92	ppm	
Zinc, Zn	38.74	ppm	

<sup>(1)</sup> Método de ensayo de referencia o técnica aceptada por el cliente.

#### 8. VALIDEZ DEL INFORME DE ENSAYO

Los resultados del informe de ensayo sólo son válidos para la(s) muestra(s) ensayadas, descrita(s) en el ítem 4 del presente documento.

  
Bach. Natalia Quispe G.  
Analista  
LABICER -UNI



  
M.Sc. Ily Marilu Maza Mejía  
Jefe de Laboratorio  
CQP 1149

#### NOTAS:

1. LABICER-UNI no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.
2. LABICER-UNI no se hace responsable de la información proporcionada por el cliente, incluidos en los ítems 1 y del 4.1 al 4.3 del presente documento.
3. Los resultados de los ensayos obtenidos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.
4. Este documento carece de validez sin sello y firmas correspondientes.

## ANEXO 5: Resultados de Minitab de la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Antracítico

### Resumen del diseño

Factores:	3	Diseño de la base:	3; 8
Corridas:	24	Réplicas:	3
Bloques:	1	Puntos centrales (total):	0

### Coefficientes codificados

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante		18.450	0.119	155.39	0.000	
WCA/Wca	-0.500	-0.250	0.119	-2.11	0.051	1.00
Temperatura, K	18.700	9.350	0.119	78.75	0.000	1.00
Tiempo, min	1.500	0.750	0.119	6.32	0.000	1.00
WCA/Wca*Temperatura, K	0.700	0.350	0.119	2.95	0.009	1.00
WCA/Wca*Tiempo, min	0.300	0.150	0.119	1.26	0.225	1.00
Temperatura, K*Tiempo, min	-0.300	-0.150	0.119	-1.26	0.225	1.00
WCA/Wca*Temperatura, K*Tiempo, min	0.967	0.483	0.119	4.07	0.001	1.00

### Resumen del modelo

S	R-cuadrado	R-cuadrado(ajustado)	R-cuadrado (pred)
0.581664	99.75%	99.63%	99.43%

### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	2122.77	303.25	896.31	0.000
Lineal	3	2113.14	704.38	2081.91	0.000
WCA/Wca	1	1.50	1.50	4.43	0.051
Temperatura, K	1	2098.14	2098.14	6201.40	0.000
Tiempo, min	1	13.50	13.50	39.90	0.000
Interacciones de 2 términos	3	4.02	1.34	3.96	0.027
WCA/Wca*Temperatura, K	1	2.94	2.94	8.69	0.009
WCA/Wca*Tiempo, min	1	0.54	0.54	1.60	0.225
Temperatura, K*Tiempo, min	1	0.54	0.54	1.60	0.225
Interacciones de 3 términos	1	5.61	5.61	16.57	0.001

WCA/Wca*Temperatura, K*Tiempo, min	1	5.61	5.61	16.57	0.001
Error	16	5.41	0.34		
Total	23	2128.18			

### Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\begin{aligned} \% &= -78.65 + 49.8 \text{ WCA/Wca} + 0.07986 \text{ Temperatura, K} + 0.815 \text{ Tiempo, min} \\ \text{Red} &= -0.0457 \text{ WCA/Wca*Temperatura, K} - 2.106 \text{ WCA/Wca*Tiempo, min} \\ &\quad - 0.000659 \text{ Temperatura, K*Tiempo, min} + 0.001790 \text{ WCA/Wca*Temperatura, K*Tiempo, min} \end{aligned}$$

### Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	% Red	Ajuste	Resid	Resid est.	
19	28.800	27.733	1.067	2.25	R

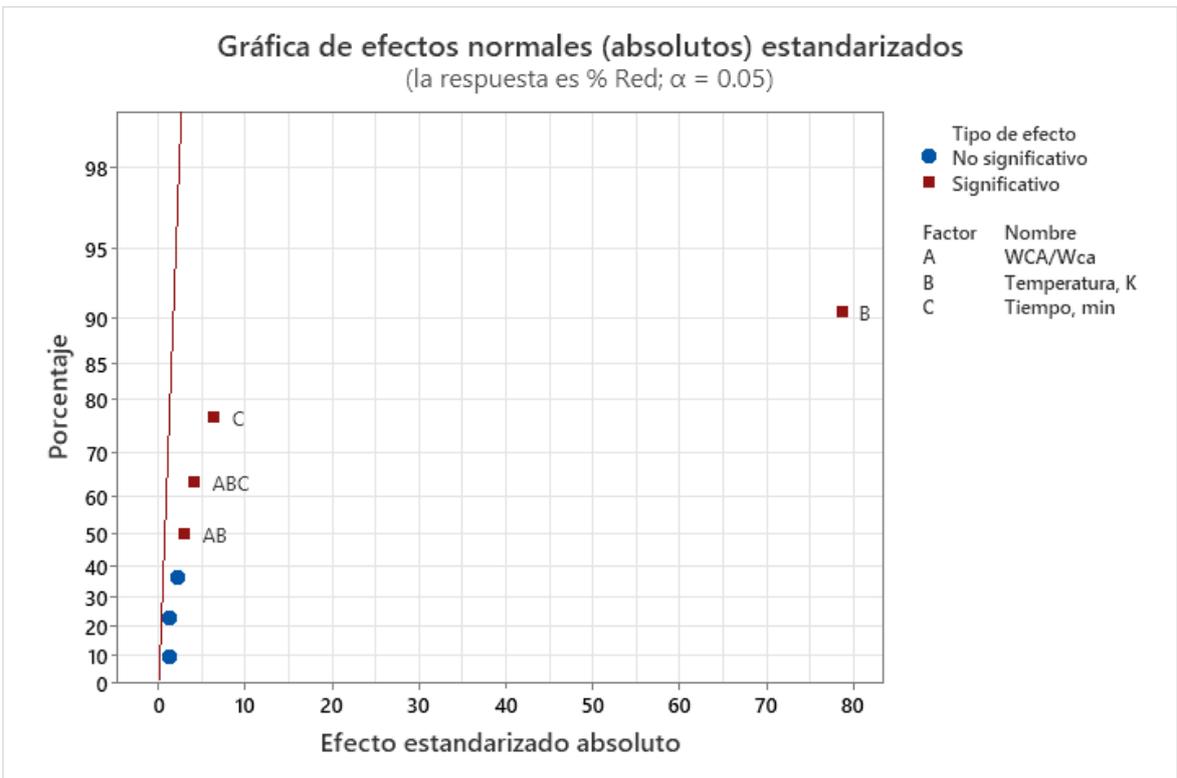
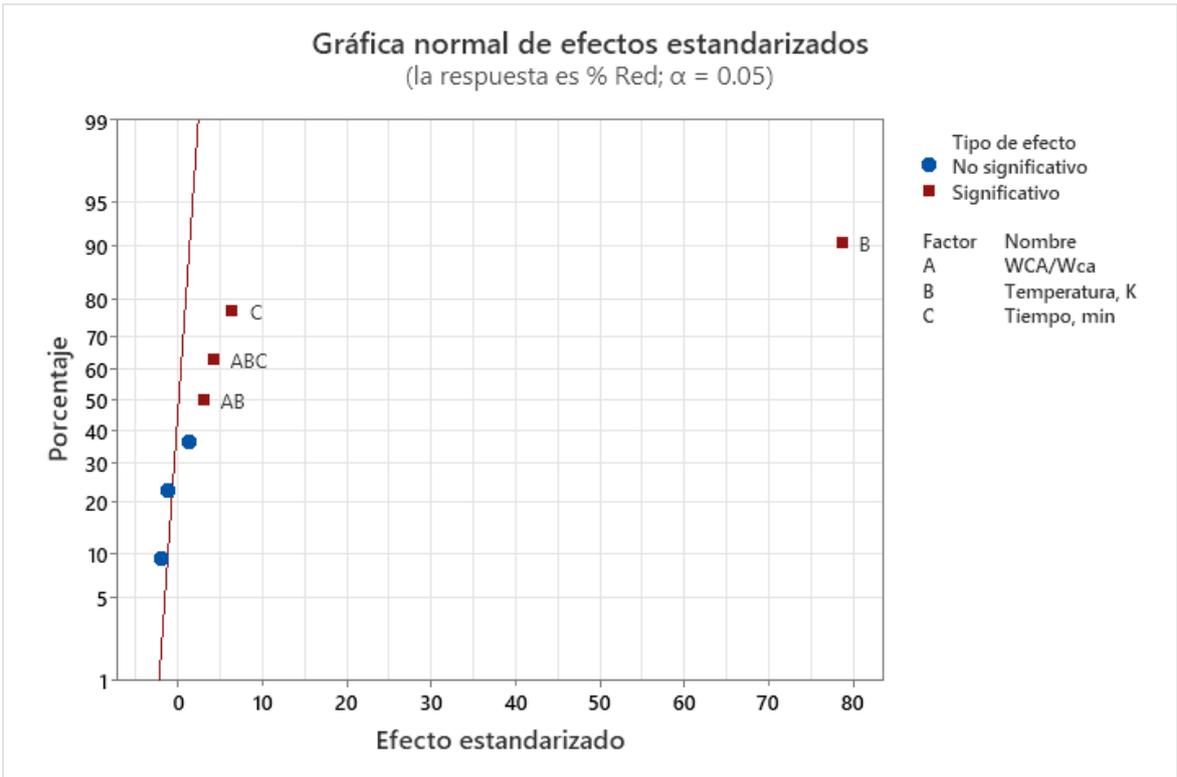
*Residuo grande R*

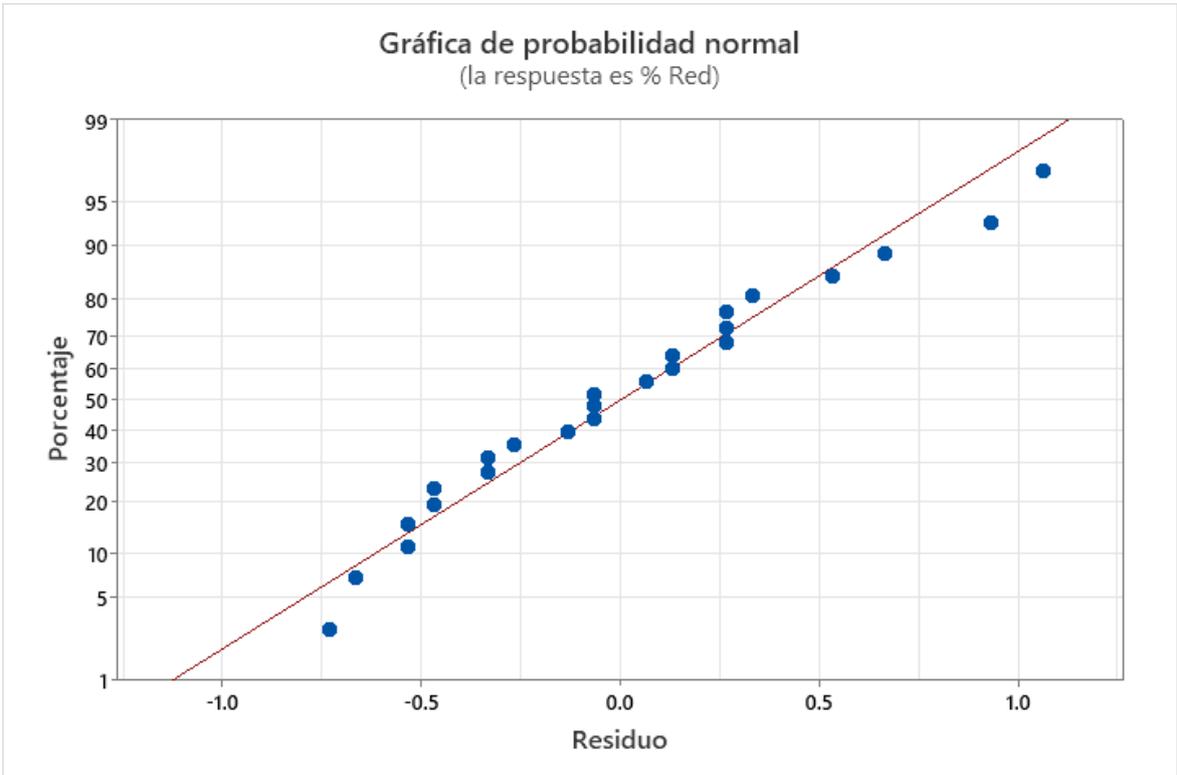
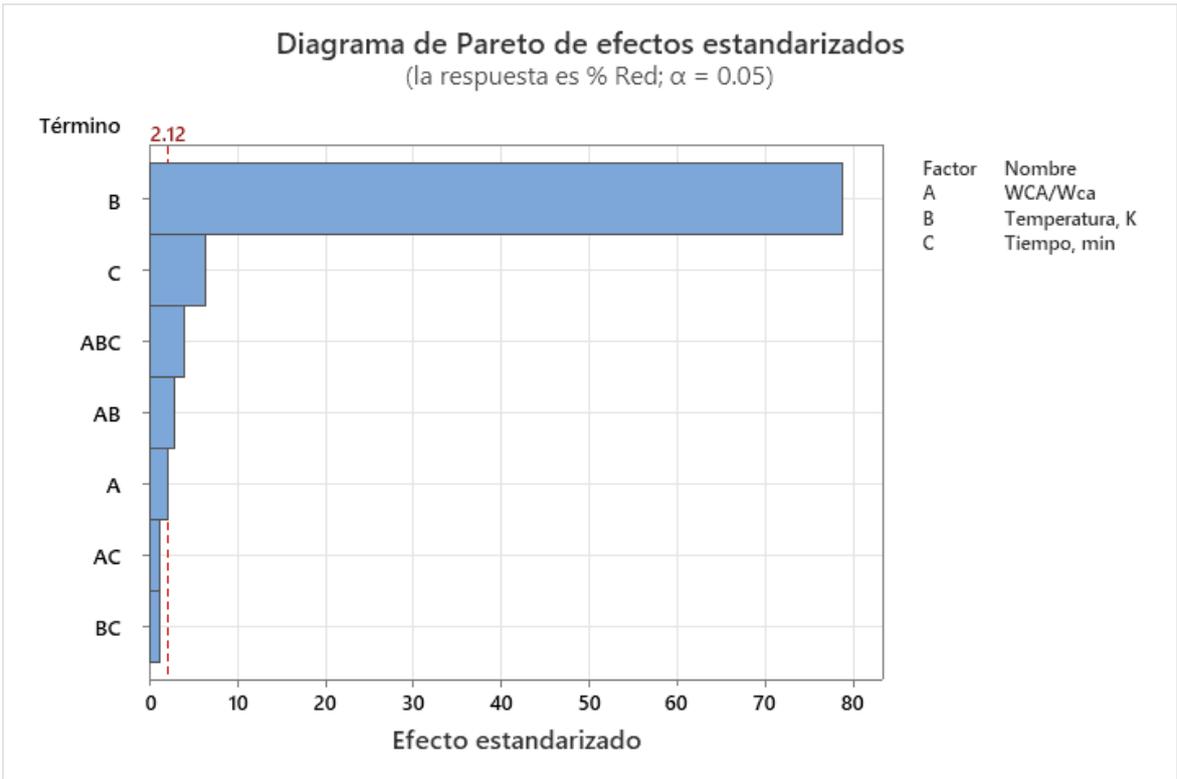
### Estructura de alias

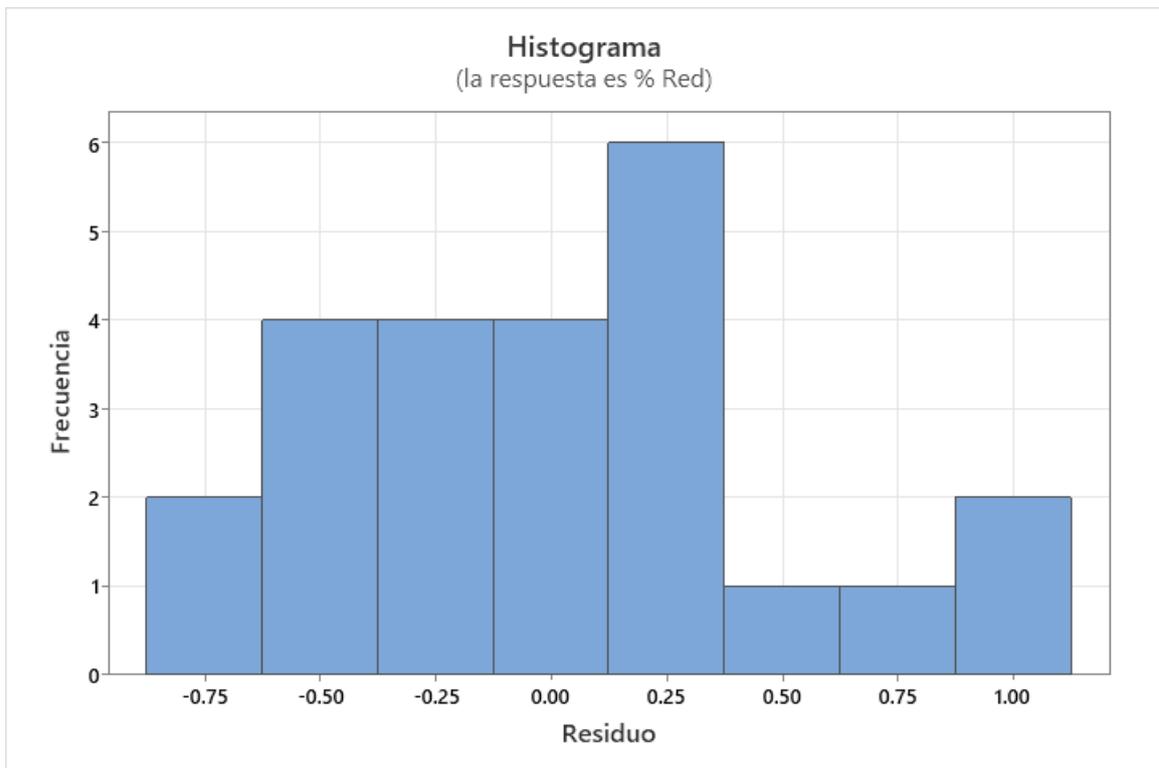
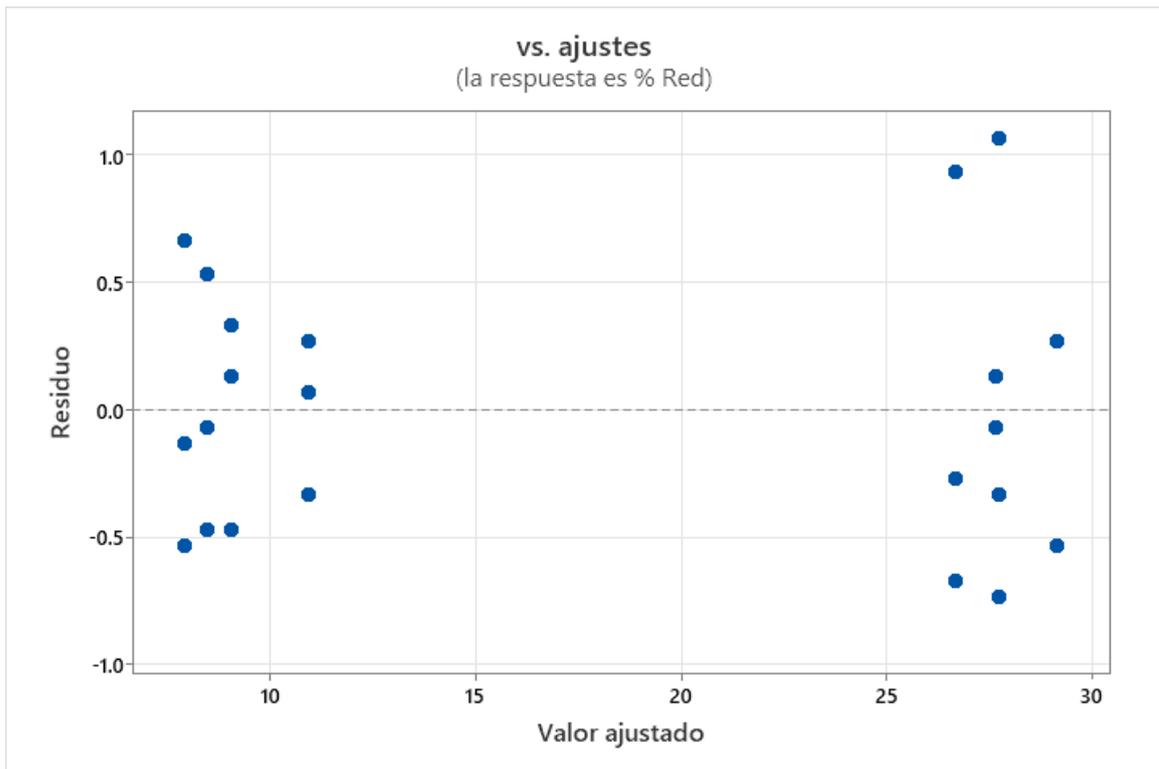
Factor	Nombre
A	WCA/Wca
B	Temperatura, K
C	Tiempo, min

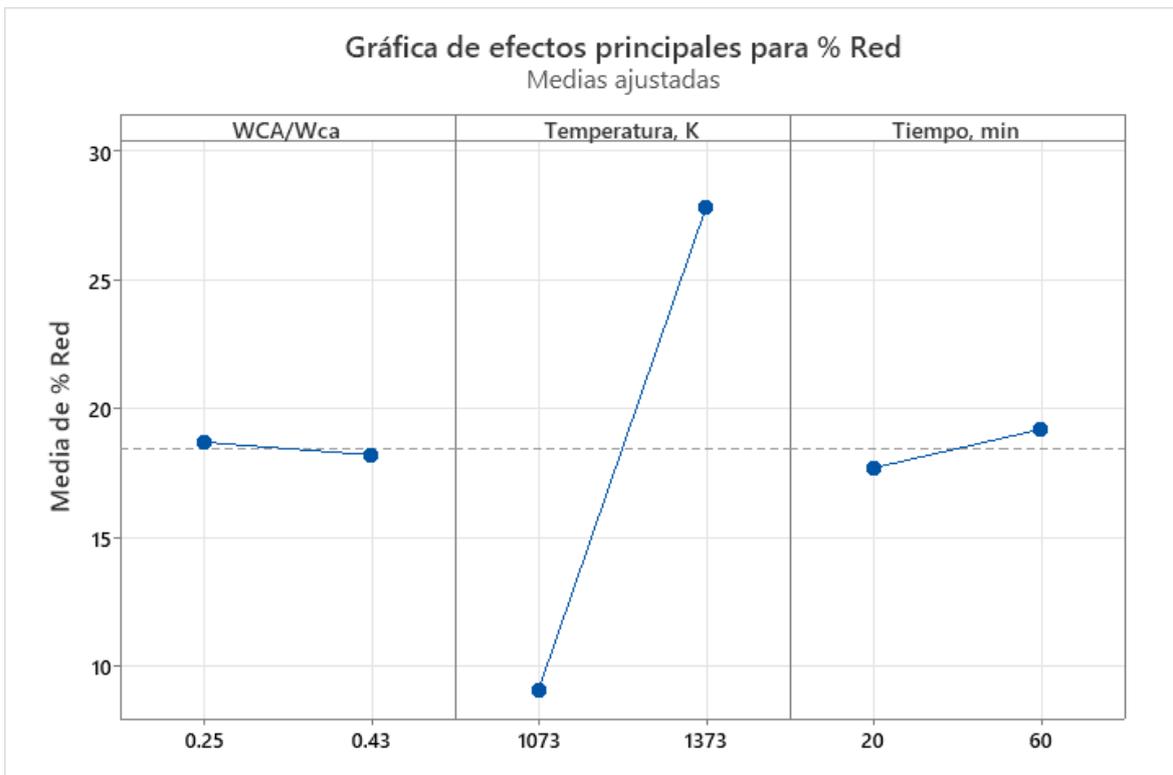
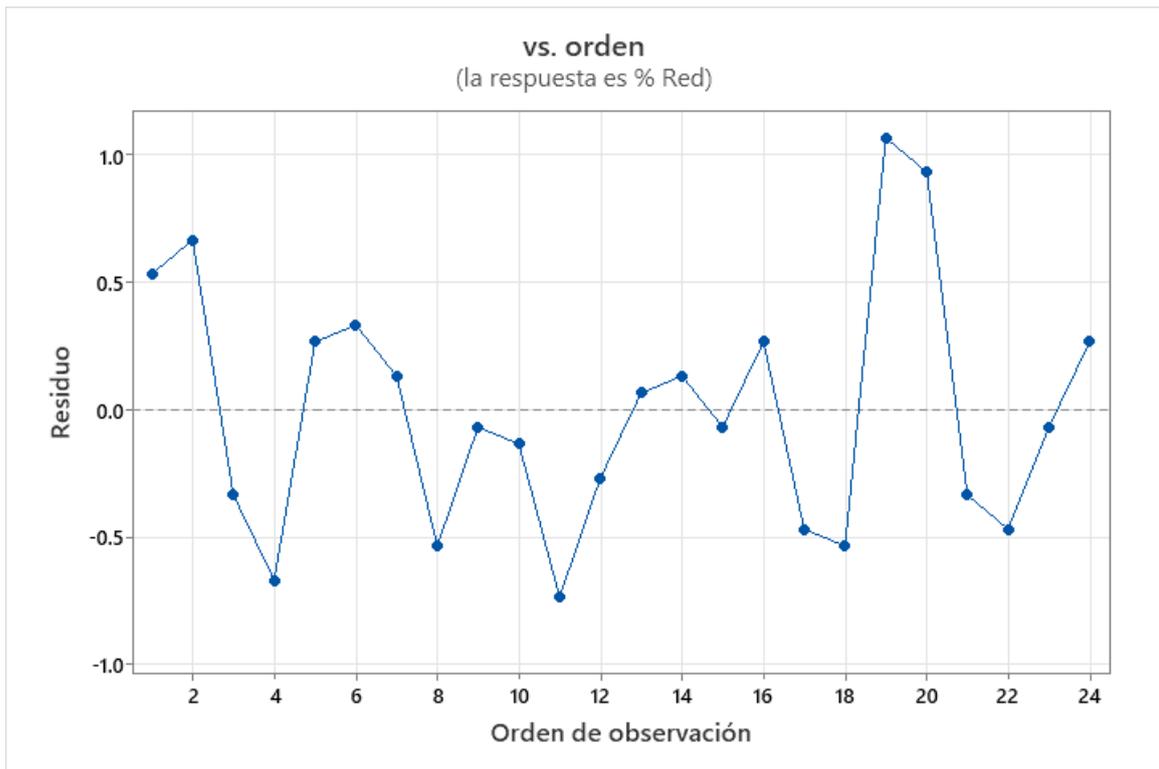
### Alias

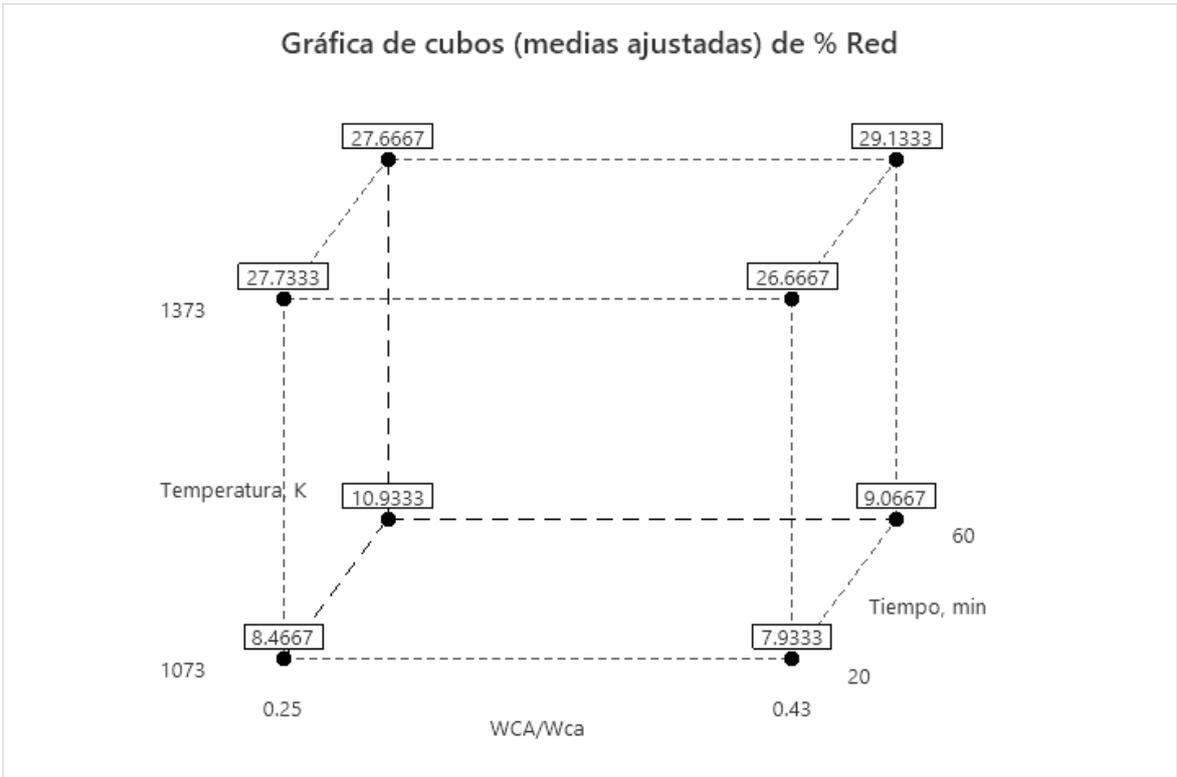
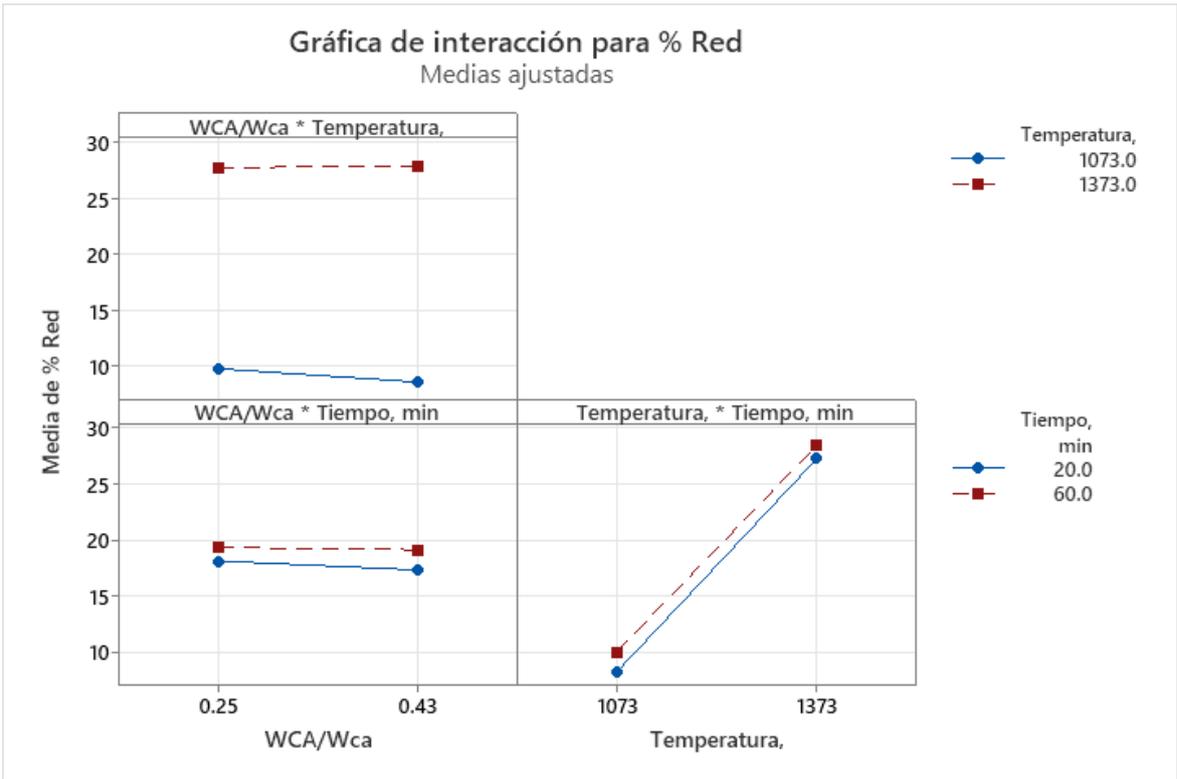
I
A
B
C
AB
AC
BC
ABC

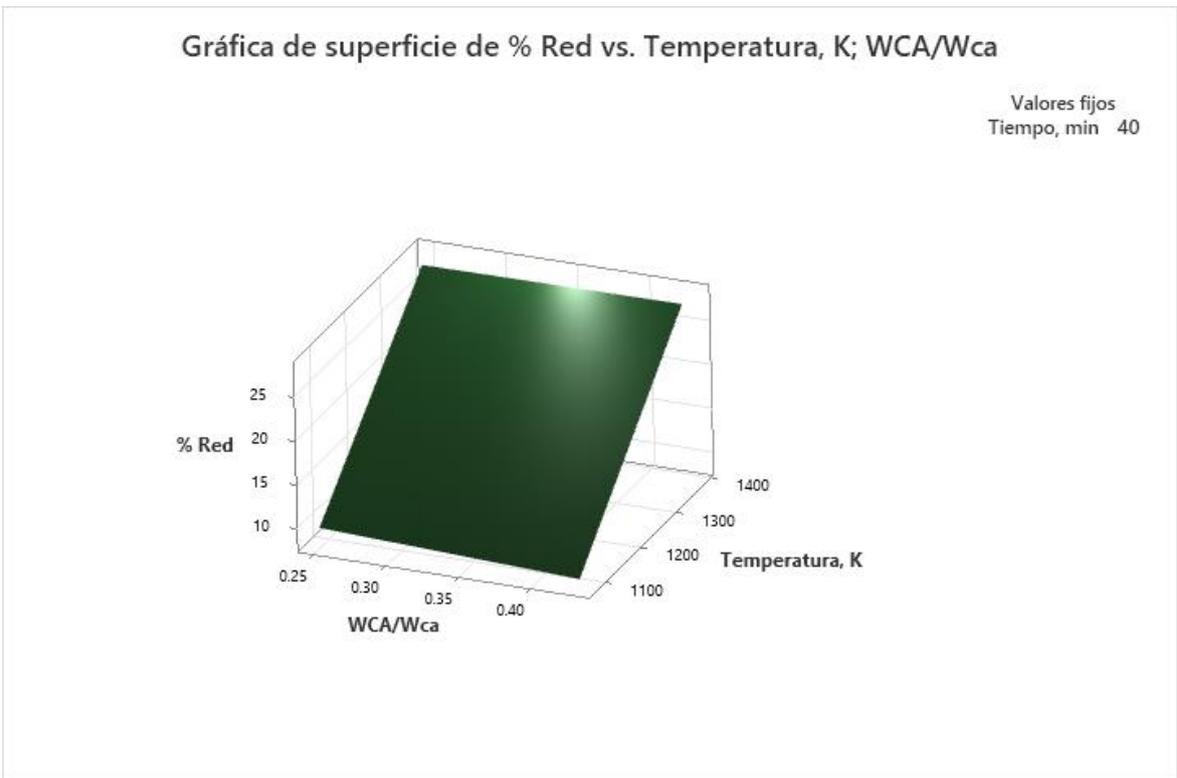
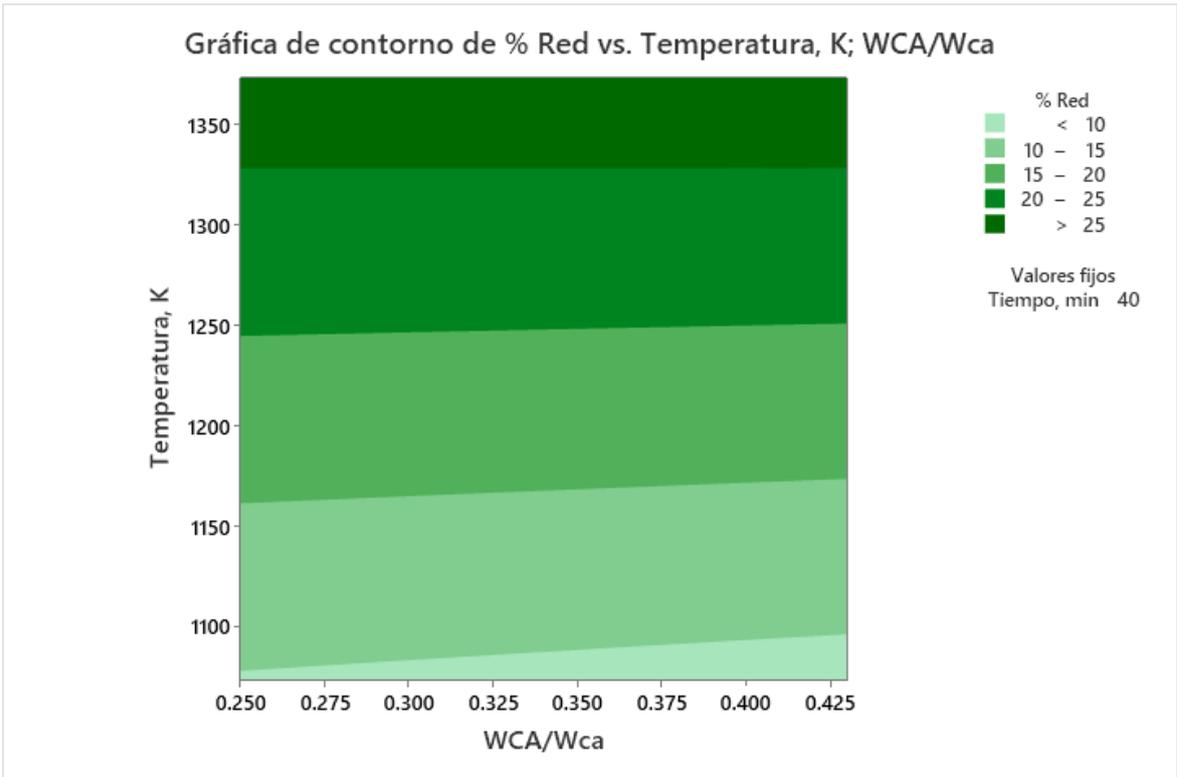












Fuente: Elaboración propia

## ANEXO 6: Resultados de Minitab de la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Vegetal

### Resumen del diseño

Factores:	3	Diseño de la base:	3; 8
Corridas:	16	Réplicas:	2
Bloques:	1	Puntos centrales (total):	0

### Coefficientes codificados

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante		41.386	0.684	60.47	0.000	
WCA/WCV	-11.901	-5.951	0.684	-8.69	0.000	1.00
Temperatura, K	14.169	7.084	0.684	10.35	0.000	1.00
Tiempo, min	18.489	9.244	0.684	13.51	0.000	1.00
WCA/WCV*Temperatura, K	-5.009	-2.504	0.684	-3.66	0.006	1.00
WCA/WCV*Tiempo, min	-4.264	-2.132	0.684	-3.11	0.014	1.00
Temperatura, K*Tiempo, min	0.836	0.418	0.684	0.61	0.558	1.00
WCA/WCV*Temperatura, K*Tiempo, min	-7.401	-3.701	0.684	-5.41	0.001	1.00

### Resumen del modelo

S	R-cuadrado	R-cuadrado(ajustado)	R-cuadrado (pred)
2.73767	98.12%	96.48%	92.49%

### Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC		Valor F	Valor p
		Ajust.	MC Ajust.		
Modelo	7	3131.89	447.41	59.70	0.000
Lineal	3	2736.91	912.30	121.72	0.000
WCA/WCV	1	566.56	566.56	75.59	0.000
Temperatura, K	1	803.01	803.01	107.14	0.000
Tiempo, min	1	1367.34	1367.34	182.44	0.000
Interacciones de 2 términos	3	175.87	58.62	7.82	0.009
WCA/WCV*Temperatura, K	1	100.35	100.35	13.39	0.006
WCA/WCV*Tiempo, min	1	72.72	72.72	9.70	0.014
Temperatura, K*Tiempo, min	1	2.80	2.80	0.37	0.558
Interacciones de 3 términos	1	219.11	219.11	29.24	0.001

WCA/WCV*Temperatura, K*Tiempo, min	1	219.11	219.11	29.24	0.001
Error	8	59.96	7.49		
Total	15	3191.85			

### Ecuación de regresión en unidades no codificadas

% = 54.6 - 124.2 WCA/WCV - 0.0232 Temperatura, K - 2.491 Tiempo, min

Red + 0.0975 WCA/WCV\*Temperatura, K + 4.185 WCA/WCV\*Tiempo, min  
+ 0.002588 Temperatura, K\*Tiempo, min  
- 0.003682 WCA/WCV\*Temperatura, K\*Tiempo, min

### Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	% Red	Ajuste	Resid	Resid est.	
8	48.20	43.84	4.36	2.25	R
16	39.49	43.84	-4.35	-2.25	R

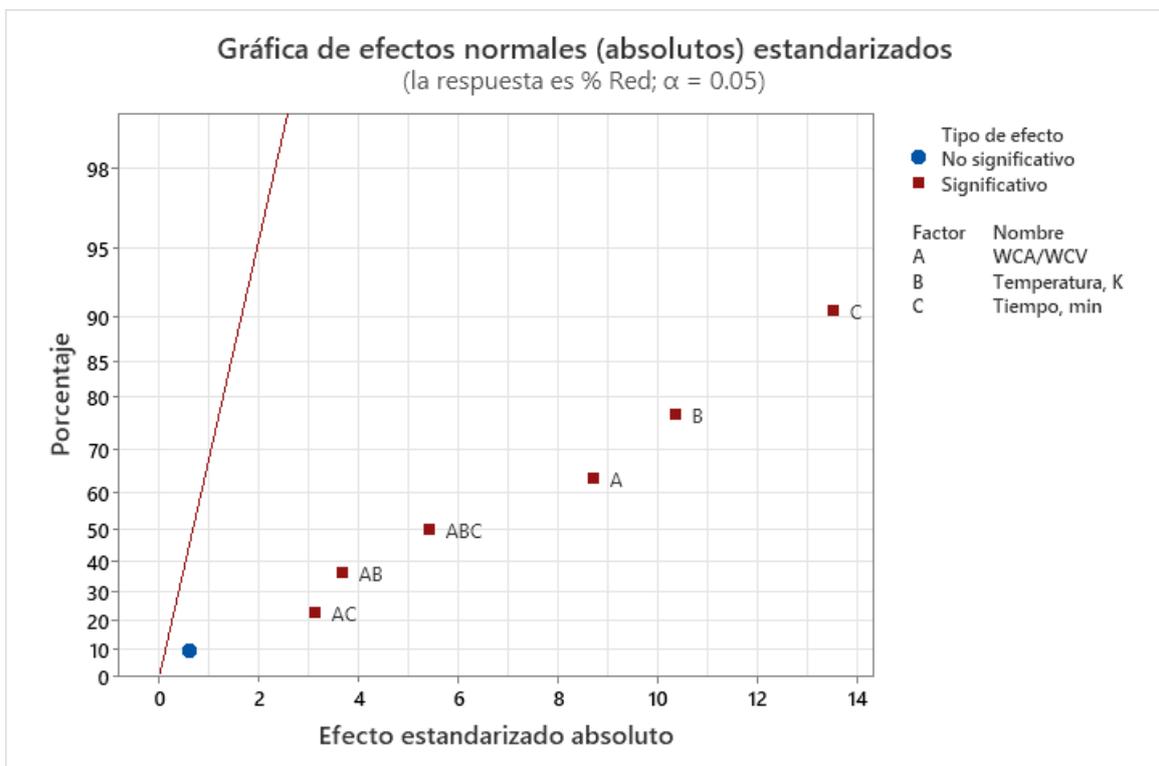
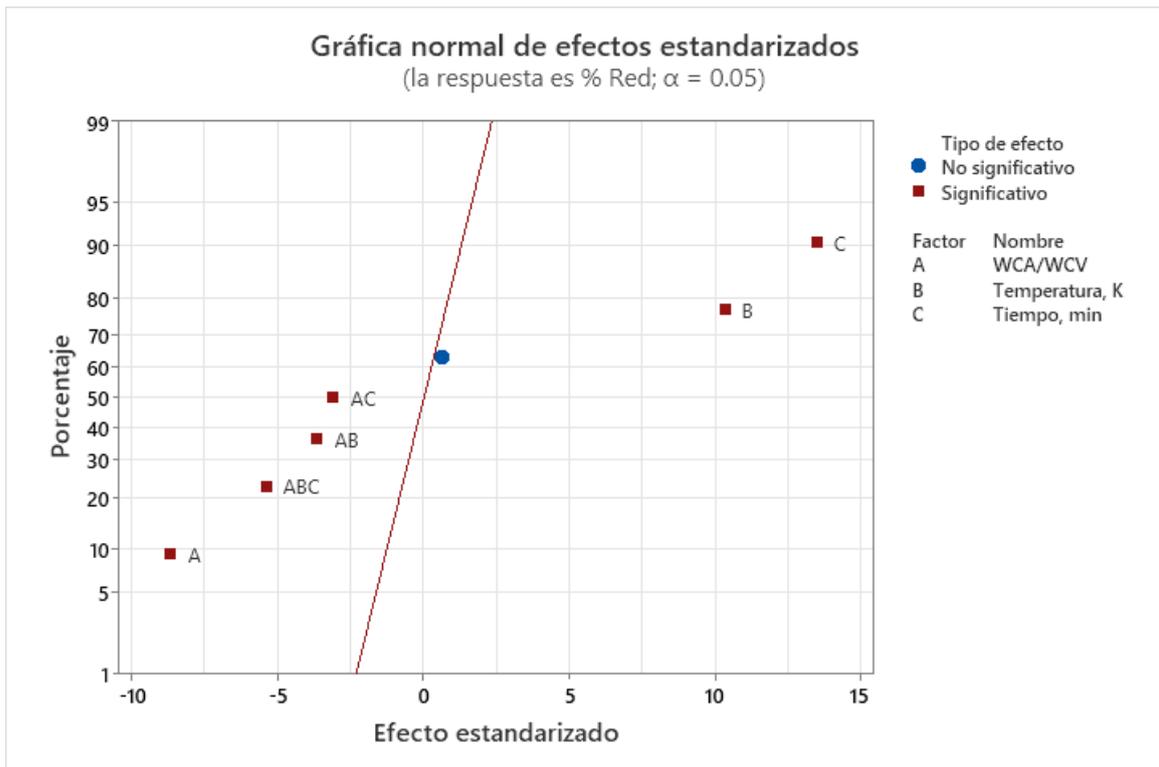
*Residuo grande R*

### Estructura de alias

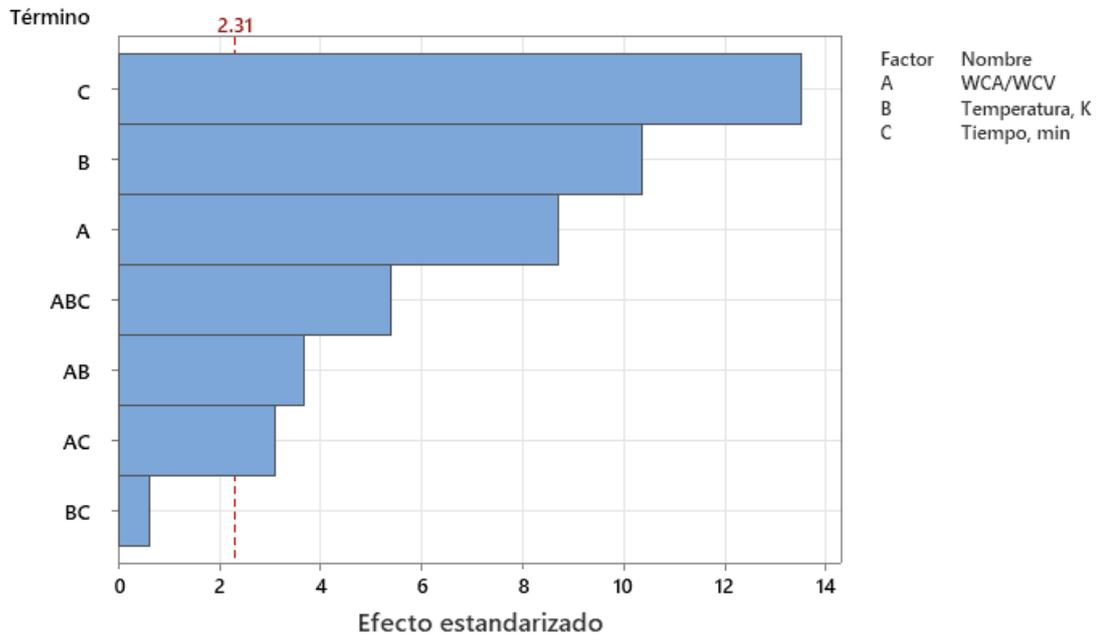
Factor	Nombre
A	WCA/WCV
B	Temperatura, K
C	Tiempo, min

### Alias

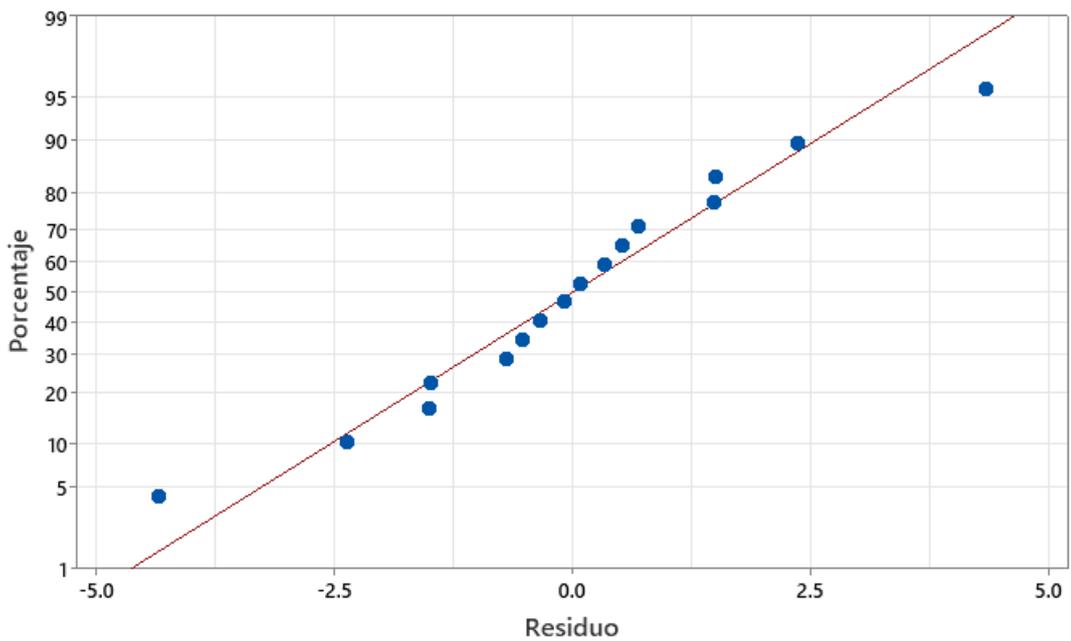
I
A
B
C
AB
AC
BC
ABC

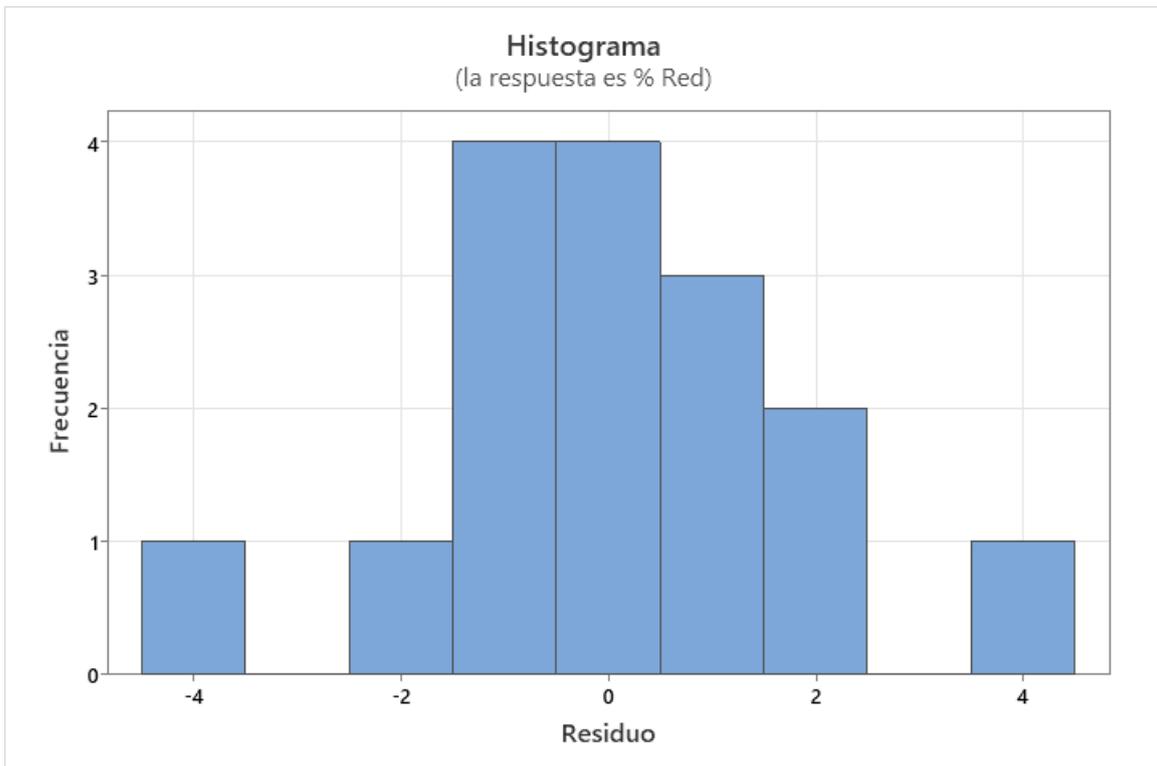
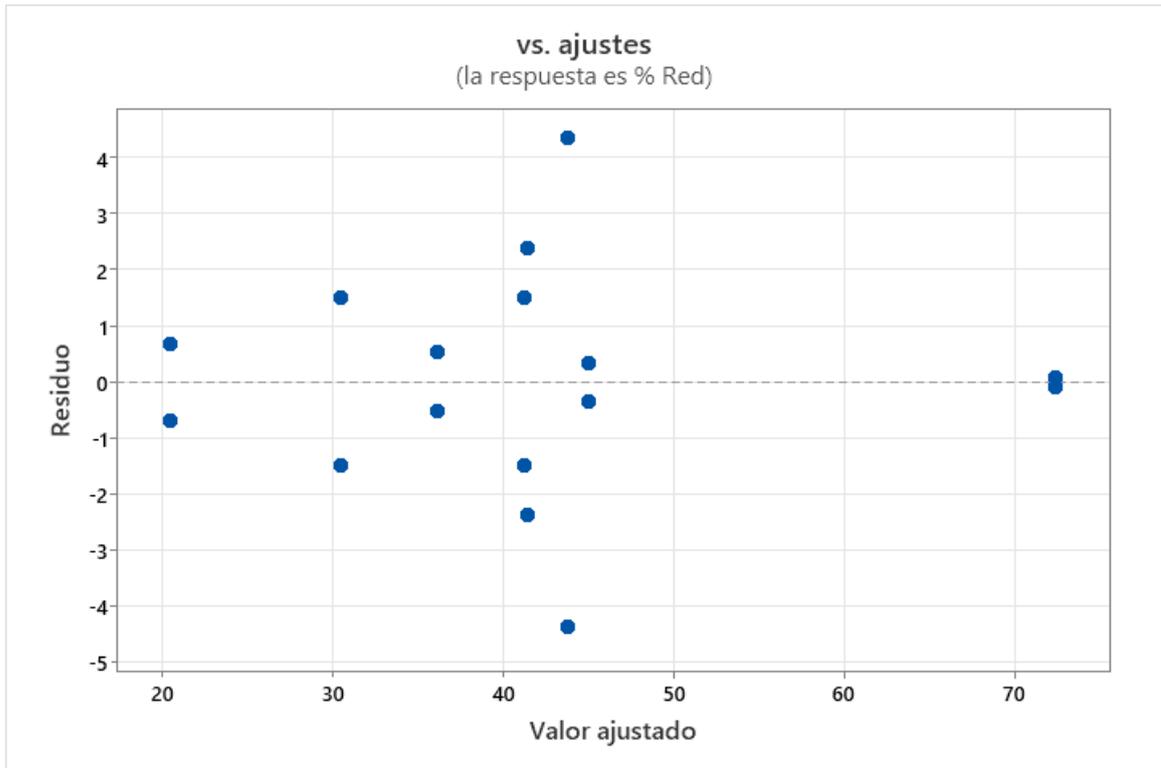


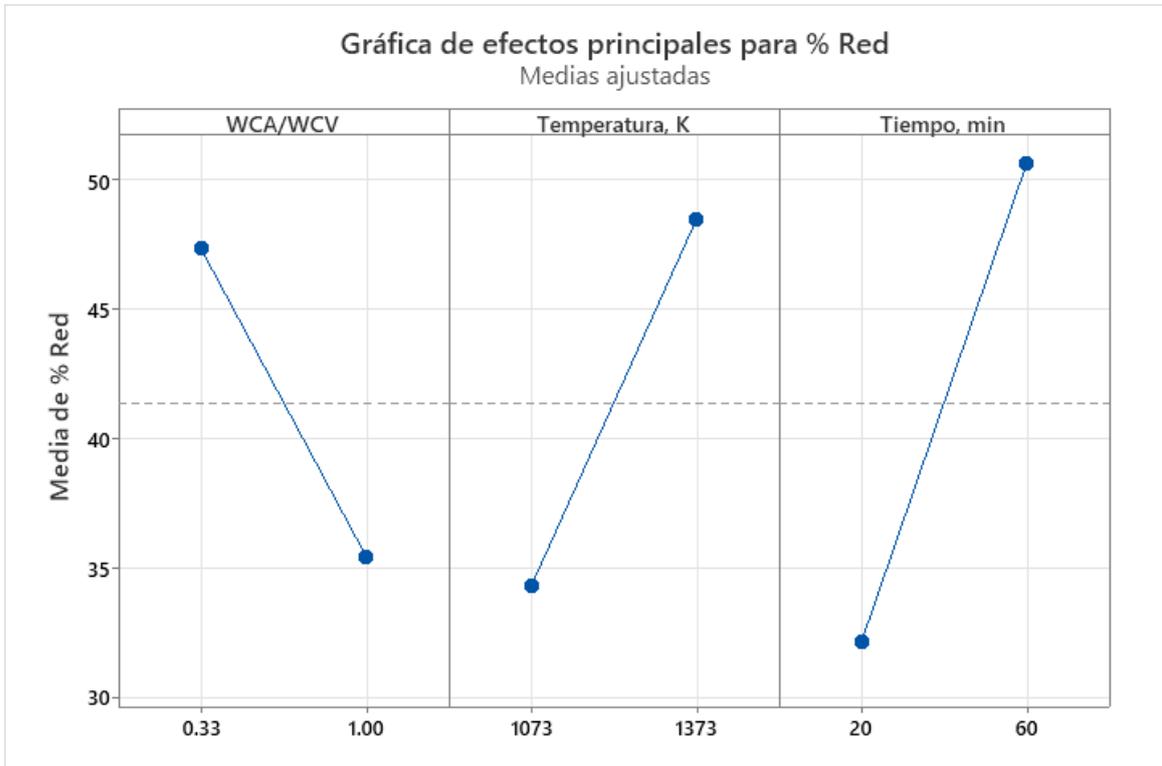
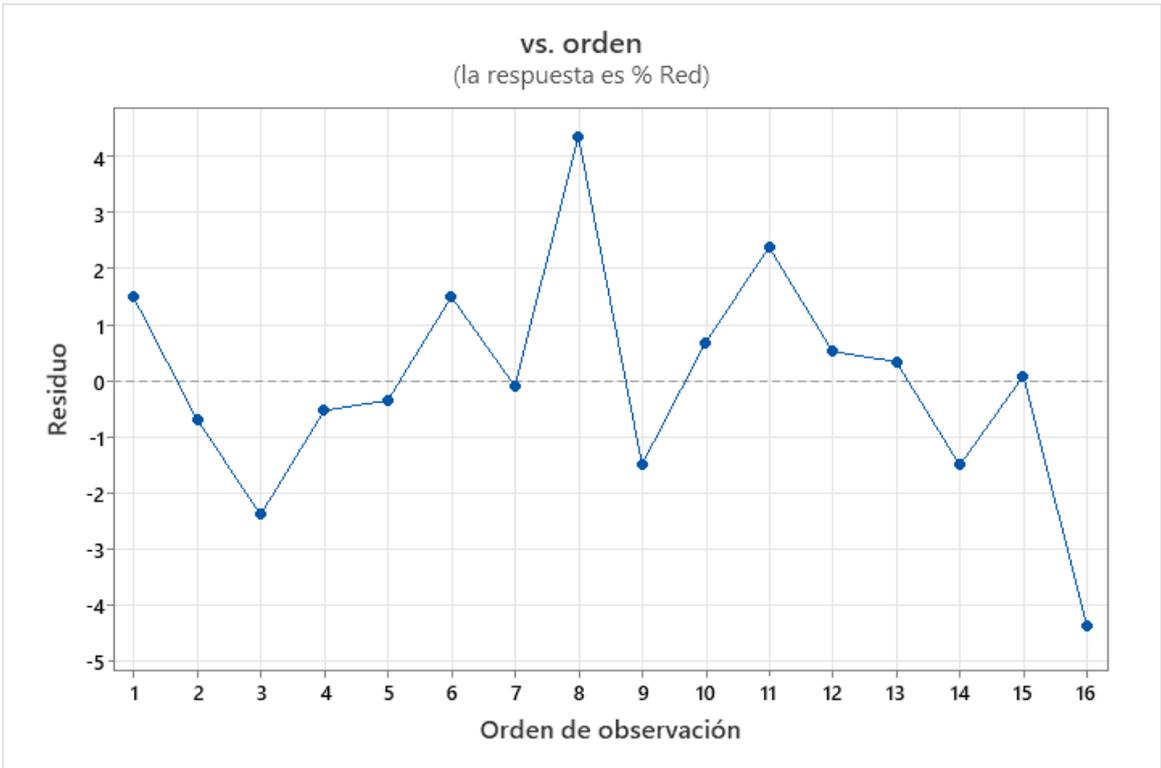
### Diagrama de Pareto de efectos estandarizados (la respuesta es % Red; $\alpha = 0.05$ )

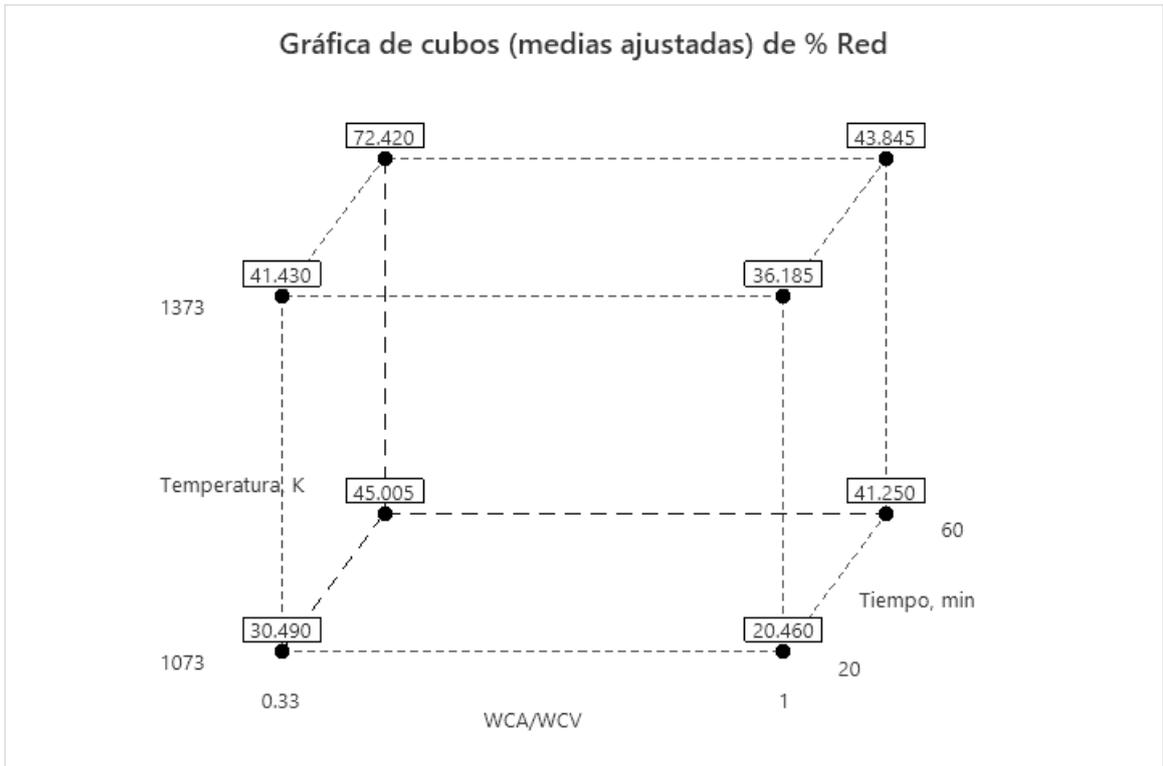
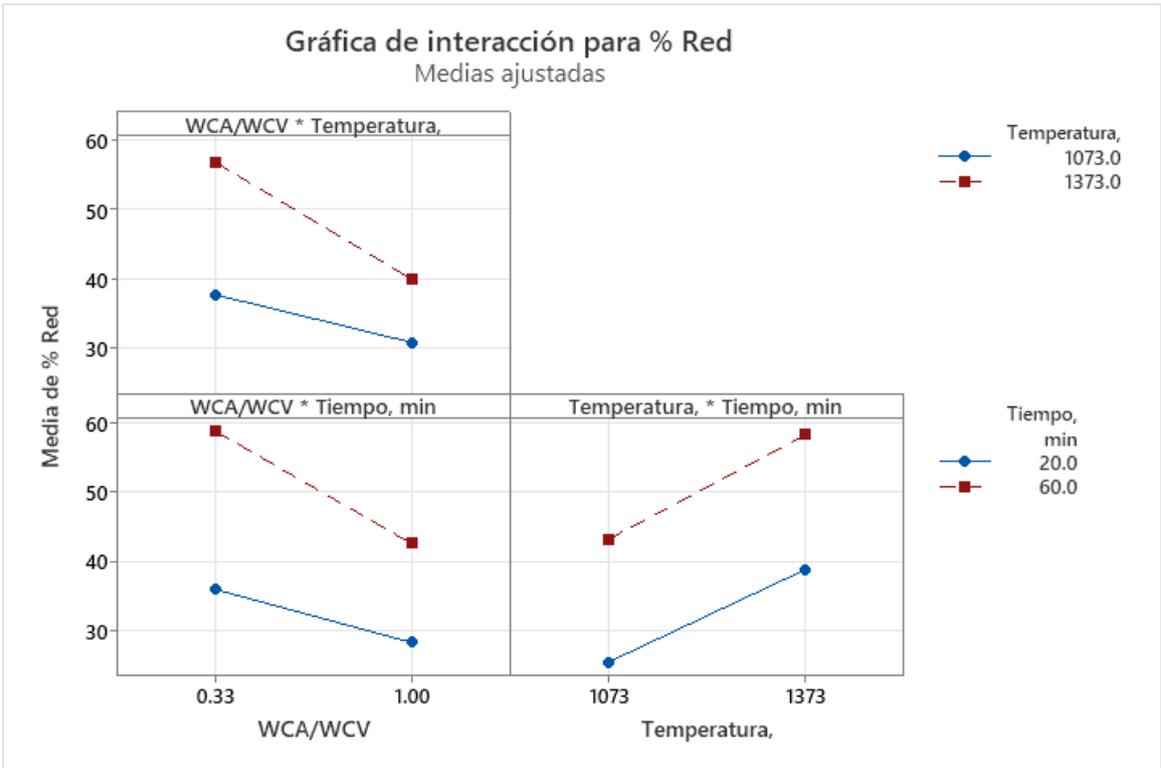


### Gráfica de probabilidad normal (la respuesta es % Red)

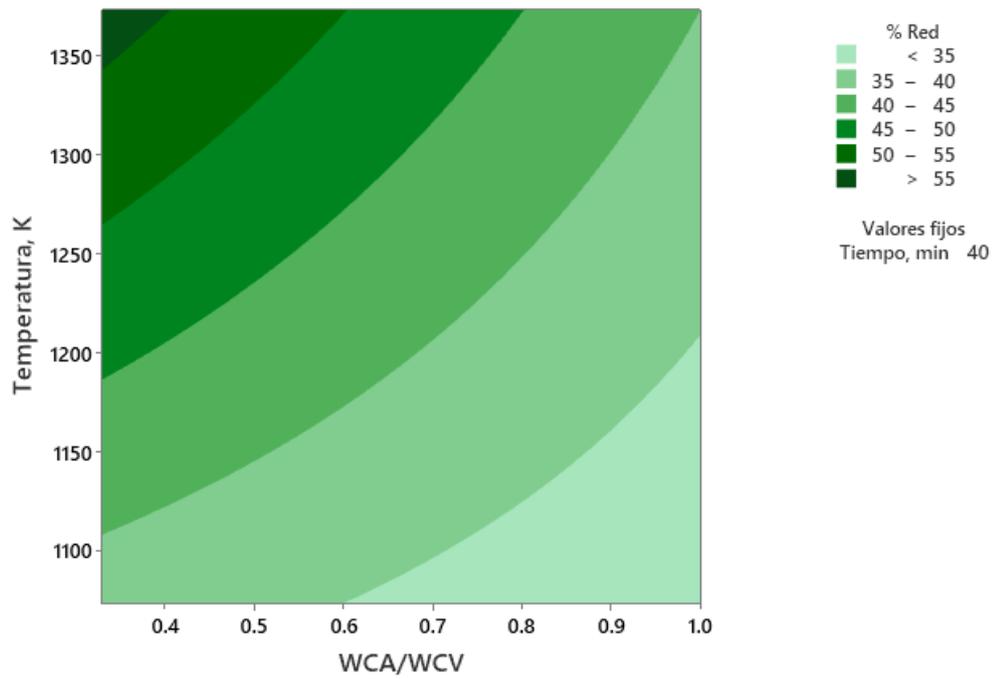




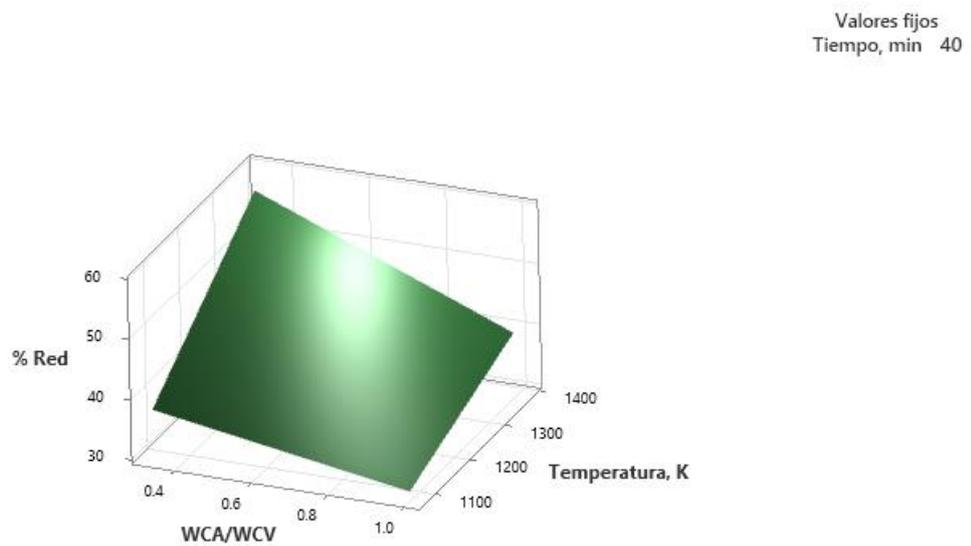




Gráfica de contorno de % Red vs. Temperatura, K; WCA/WCV



Gráfica de superficie de % Red vs. Temperatura, K; WCA/WCV



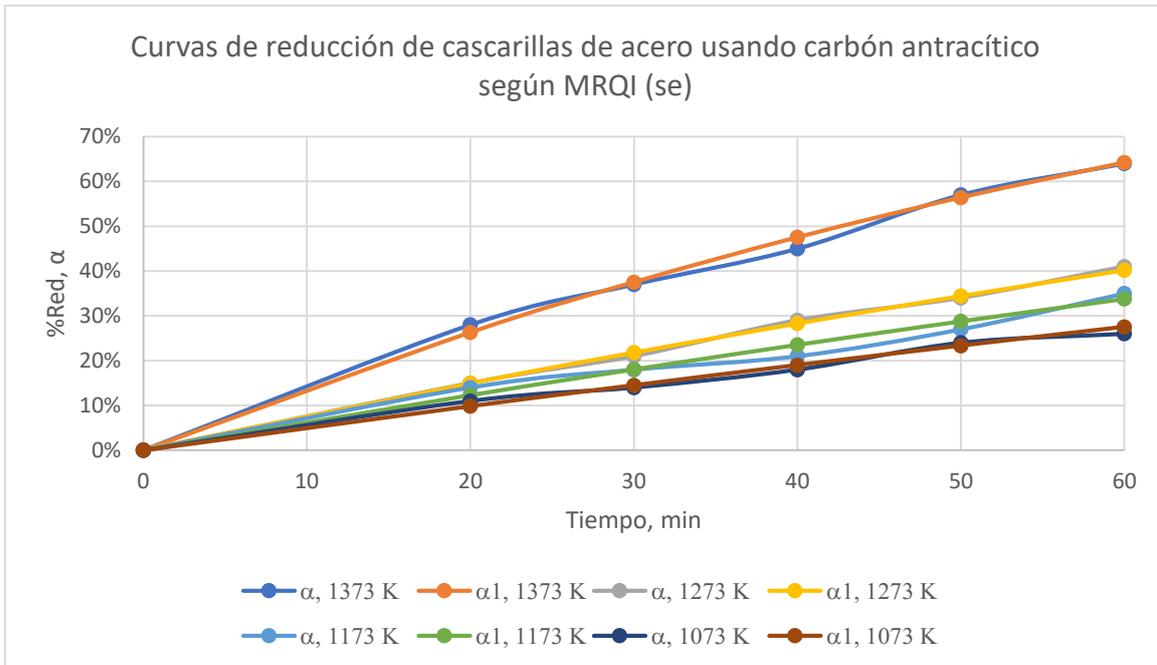
Fuente: Elaboración propia

**ANEXO 7: Estimación de  $\alpha$  y  $\alpha_1$  con los MRQI (se), MRQI (sc) y MNA (n/p) para la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Antracítico**

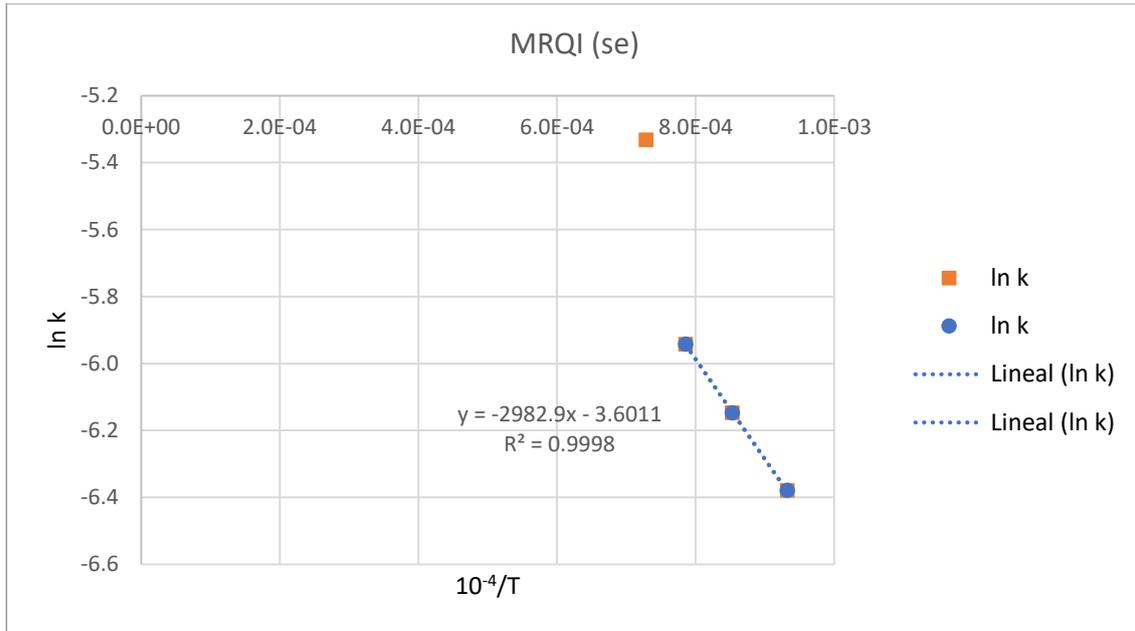
**1. Modelo de reacción química de interface con simetría esférica – MRQI (se)**

<b>1373 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	<b>0.9982</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	$\alpha$ , 1373 K	<b>0.004835</b>	= k ; kt	$\alpha_1$ , 1373 K
<b>0.004835</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00519	20.00	28.00%	0.1037191	0.0967021	26.30%
0.00476	30.00	37.00%	0.1427381	0.1450532	37.51%
0.00452	40.00	45.00%	0.1806787	0.1934042	47.52%
0.00490	50.00	57.00%	0.2452158	0.2417553	56.41%
0.00481	60.00	64.00%	0.2886213	0.2901063	64.22%
	150.00	97.93%	0.7252659	0.7252659	97.93%
<b>1273 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	<b>0.9992</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	$\alpha$ , 1273 K	<b>0.002625</b>	= k ; kt	$\alpha_1$ , 1273 K
<b>0.002625</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00264	20.00	15.00%	0.0527318	0.0525099	14.94%
0.00252	30.00	21.00%	0.0755665	0.0787649	21.82%
0.00270	40.00	29.00%	0.1078879	0.1050198	28.31%
0.00259	50.00	34.00%	0.1293412	0.1312748	34.44%
0.00269	60.00	41.00%	0.1612793	0.1575298	40.21%
	150.00	77.73%	0.3938244	0.3938244	77.73%
<b>1173 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	<b>0.9908</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	$\alpha$ , 1173 K	<b>0.002139</b>	= k ; kt	$\alpha_1$ , 1173 K
<b>0.002139</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00245	20.00	14.00%	0.0490315	0.0427821	12.29%
0.00213	30.00	18.00%	0.0640098	0.0641731	18.04%
0.00189	40.00	21.00%	0.0755665	0.0855641	23.54%
0.00199	50.00	27.00%	0.0995887	0.1069552	28.78%
0.00223	60.00	35.00%	0.1337609	0.1283462	33.77%
	150.00	68.68%	0.3208655	0.3208655	68.68%
<b>1073 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	<b>0.9955</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	$\alpha$ , 1073 K	<b>0.001696</b>	= k ; kt	$\alpha_1$ , 1073 K

<b>0.001696</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00190	20.00	11.00%	0.0380998	0.0339184	9.83%
0.00163	30.00	14.00%	0.0490315	0.0508776	14.50%
0.00160	40.00	18.00%	0.0640098	0.0678368	19.00%
0.00175	50.00	24.00%	0.0874195	0.0847961	23.34%
0.00159	60.00	26.00%	0.0954958	0.1017553	27.53%
	150.00	58.55%	0.2543882	0.2543882	58.55%



MODELO DE REACCIÓN QUÍMICA EN LA INTERFACE (PARTICULAS ESFÉRICAS SIMÉTRICAS)								
T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k	ln k	r <sup>2</sup>		Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A (mHz)
1373	7.283E-04	4.835E-03	-5.33185	0.9982	-4823.81495	<b>9.58492031</b>	<b>40.10519751</b>	<b>2.3182</b>
1273	7.855E-04	2.625E-03	-5.94249	0.9992				
1173	8.525E-04	2.139E-03	-6.14737	0.9908				
1073	9.320E-04	1.696E-03	-6.37953	0.9955				

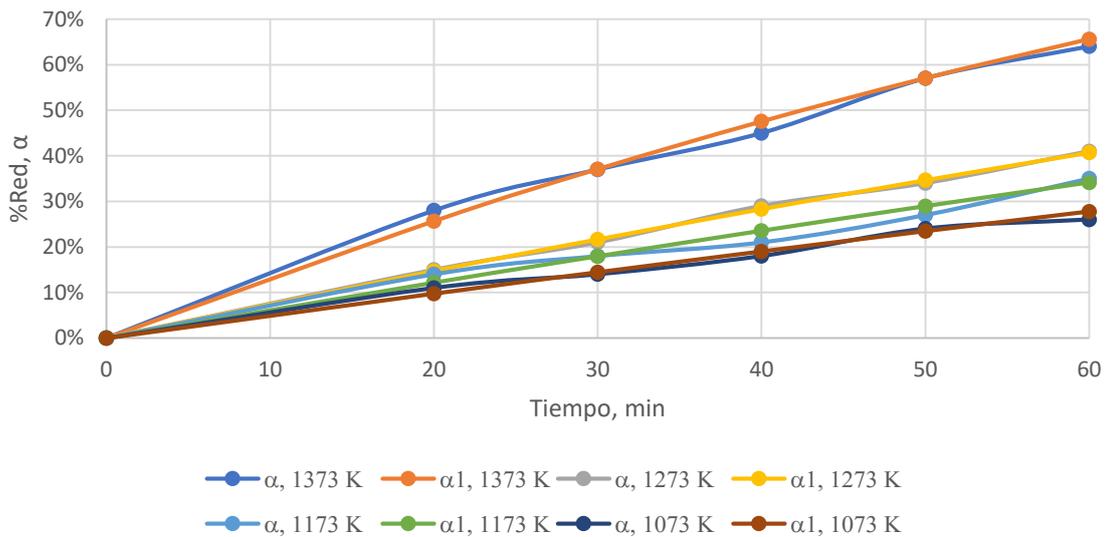


## 2. Modelo de reacción química de interface con simetría cilíndrica – MRQI (sc)

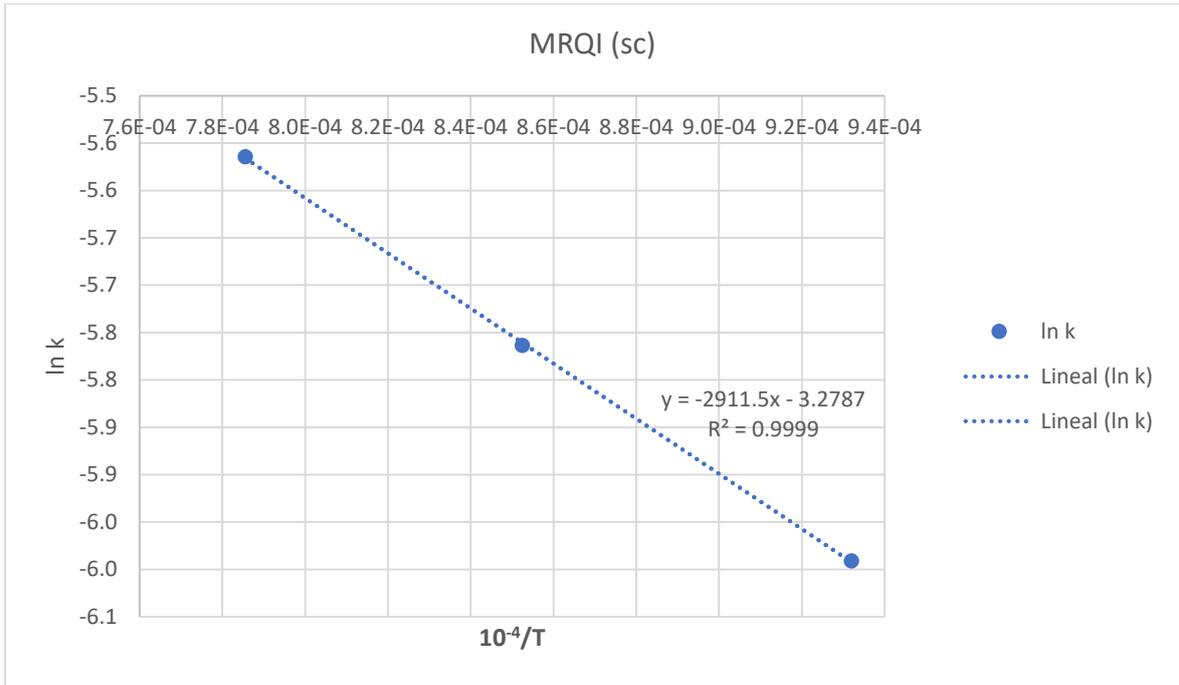
1373 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9980</b>	$(1-(1-kt)^2)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.006892</b>	= k ; kt	□□, 1373 K
<b>0.006892</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.007574	20.00	28.00%	0.1514719	0.13784	25.67%
0.006876	30.00	37.00%	0.2062746	0.20676	37.08%
0.006460	40.00	45.00%	0.2583802	0.27569	47.54%
0.006885	50.00	57.00%	0.3442561	0.34461	57.05%
0.006667	60.00	64.00%	0.4000000	0.41353	65.61%
	150.00	99.89%	0.9661788	1.0338212	99.89%
1273 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9993</b>	$(1-(1-kt)^2)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.003832</b>	= k ; kt	□□, 1273 K
<b>0.003832</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.003902	20.00	15.00%	0.0780456	0.07664	14.74%
0.003706	30.00	21.00%	0.1111806	0.11496	21.67%
0.003935	40.00	29.00%	0.1573850	0.15328	28.31%
0.003752	50.00	34.00%	0.1875962	0.19160	34.65%
0.003865	60.00	41.00%	0.2318854	0.22992	40.70%
	150.00	81.92%	0.5747881	0.5747881	81.92%
1173 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9910</b>	$(1-(1-kt)^2)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.003140</b>	= k ; kt	□□, 1173 K
<b>0.003140</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.003632	20.00	14.00%	0.0726382	0.06281	12.17%
0.003149	30.00	18.00%	0.0944615	0.09421	17.95%

0.002780	40.00	21.00%	0.1111806	0.12561	23.54%
0.002912	50.00	27.00%	0.1455996	0.15702	28.94%
0.003230	60.00	35.00%	0.1937742	0.18842	34.13%
	150.00	72.02%	0.4710510	0.4710510	72.02%
<b>1073 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión % Red.	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
	t(min)	□□□□□□□□□□	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9951</b>	$(1-(1-kt)^2)$
			<b>0.002501</b>	= k ; kt	□□, 1073 K
<b>0.002501</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.002830	20.00	11.00%	0.0566019	0.05003	9.76%
0.002421	30.00	14.00%	0.0726382	0.07504	14.45%
0.002362	40.00	18.00%	0.0944615	0.10005	19.01%
0.002564	50.00	24.00%	0.1282202	0.12507	23.45%
0.002329	60.00	26.00%	0.1397675	0.15008	27.76%
	150.00	60.96%	0.3752030	0.3752030	60.96%

Curvas de reducción carbotérmica de cascarilla de acero usando carbón antracítico según MRQI (sc)



MODELO DE REACCIÓN QUÍMICA EN LA INTERFACE (PARTICULAS CILINDRICAS SIMETRICAS)								
T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k	ln k	r <sup>2</sup>		Ea (Kcal/mol)	Ea (KJ/mol)	A (mHz)
1373	7.283E-04	6.892E-03	-4.97737	0.9980	-	<b>9.278250041</b>	<b>38.82202861</b>	<b>2.9736383</b>
1273	7.855E-04	3.832E-03	-5.56439	0.9993	4669.47662			
1173	8.525E-04	3.140E-03	-5.76342	0.9910				
1073	9.320E-04	2.501E-03	-5.99092	0.9951				

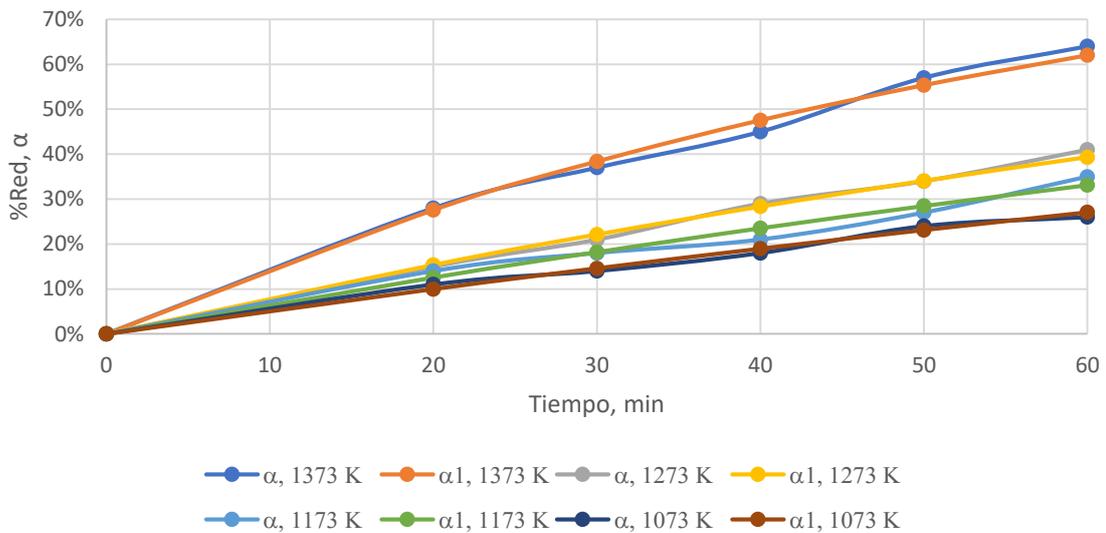


### 3. Modelo de nucleación aleatoria (núcleo/partícula) – MNA (n/p)

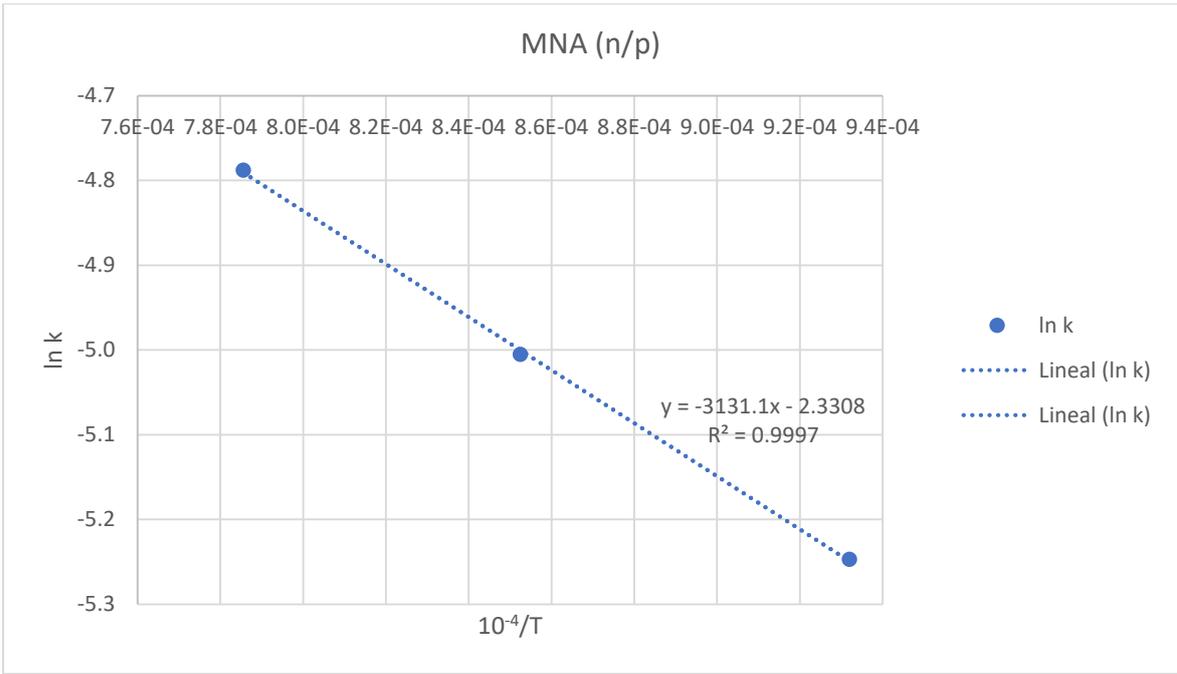
1373 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-\alpha)]$	<b>0.9973</b>	$1-\exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.016136</b>	= k ; kt	□□, 1373 K
<b>0.016136</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.016425	20.00	28.00%	0.32850	0.322717	27.58%
0.015401	30.00	37.00%	0.46204	0.484075	38.37%
0.014946	40.00	45.00%	0.59784	0.645434	47.56%
0.016879	50.00	57.00%	0.84397	0.806792	55.37%
0.017028	60.00	64.00%	1.02165	0.968151	62.02%
	150.00	91.11%	2.42038	2.420377	91.11%
1273 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-\alpha)]$	<b>0.9984</b>	$1-\exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.008330</b>	= k ; kt	□□, 1273 K
<b>0.008330</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.008126	20.00	15.00%	0.16252	0.166599	15.35%
0.007857	30.00	21.00%	0.23572	0.249899	22.11%
0.008562	40.00	29.00%	0.34249	0.333198	28.34%
0.008310	50.00	34.00%	0.41552	0.416498	34.06%
0.008794	60.00	41.00%	0.52763	0.499798	39.33%
	150.00	71.34%	1.24949	1.249494	71.34%
1173 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-\alpha)]$	<b>0.9901</b>	$1-\exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.006705</b>	= k ; kt	□□, 1173 K

<b>0.006705</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.007541	20.00	14.00%	0.15082	0.134093	12.55%
0.006615	30.00	18.00%	0.19845	0.201139	18.22%
0.005893	40.00	21.00%	0.23572	0.268185	23.52%
0.006294	50.00	27.00%	0.31471	0.335232	28.48%
0.007180	60.00	35.00%	0.43078	0.402278	33.12%
	150.00	63.42%	1.00569	1.005695	63.42%
<b>1073 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión % Red.	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
	t(min)	□□□□□□□□	$[-\ln(1-\alpha)]$	<b>0.9959</b>	$1-\exp(-kt)$
			<b>0.005265</b>	$= k ; kt$	$\square\square, 1073\text{ K}$
<b>0.005265</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.005827	20.00	11.00%	0.11653	0.105290	9.99%
0.005027	30.00	14.00%	0.15082	0.157935	14.61%
0.004961	40.00	18.00%	0.19845	0.210580	18.99%
0.005489	50.00	24.00%	0.27444	0.263225	23.14%
0.005018	60.00	26.00%	0.30111	0.315871	27.08%
	150.00	54.60%	0.78968	0.789676	54.60%

Curvas de reducción carbotérmica de cascarillas de acero usando carbón antracítico según MNA (n/p)



MODELO DE NUCLEACIÓN ALEATORIA (UN NUCLEO POR PARTÍCULA)								
T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k	ln k	r <sup>2</sup>		Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A (mHz)
1373	7.283E-04	1.614E-02	-4.12671	0.9973	5150.64876	<b>10.23433908</b>	<b>42.82249376</b>	<b>9.6697299</b>
1273	7.855E-04	8.330E-03	-4.78790	0.9984				
1173	8.525E-04	6.705E-03	-5.00496	0.9901				
1073	9.320E-04	5.265E-03	-5.24677	0.9959				



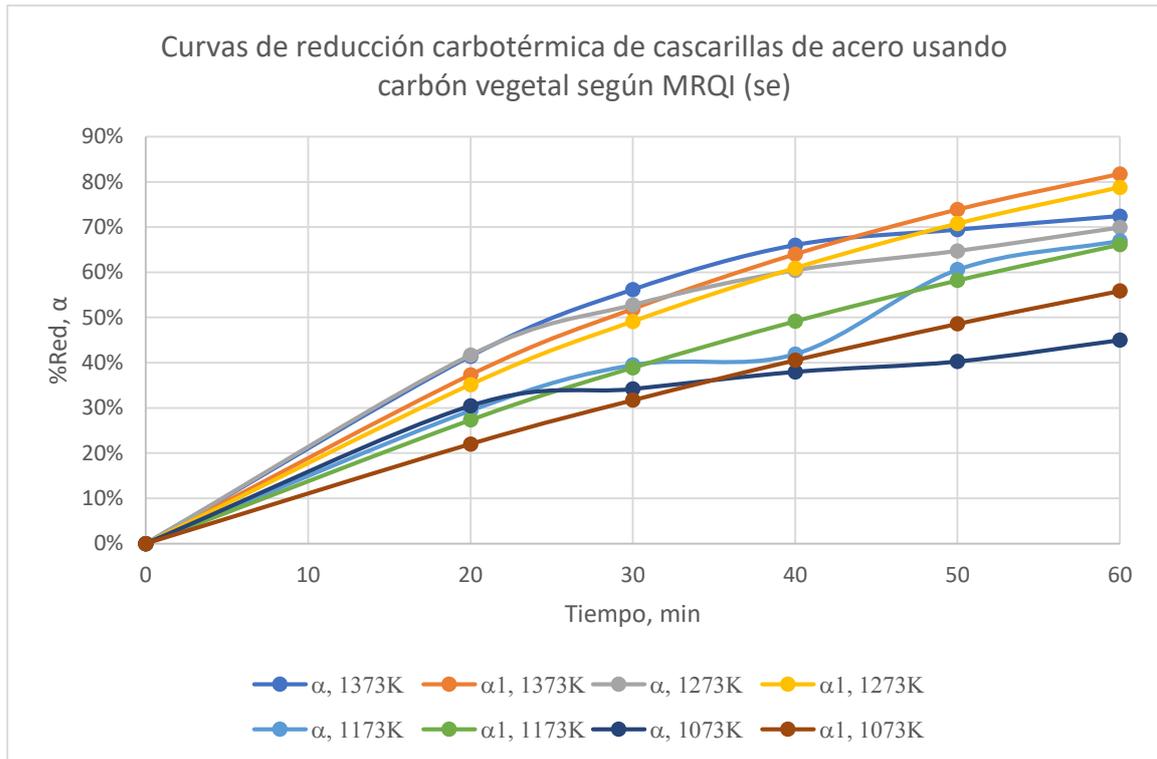
**Fuente: Elaboración propia**

**ANEXO 8: Estimación de  $\alpha$  y  $\alpha_1$  con los MRQI (se), MRQI (sc) y MNA (n/p) para la Reducción Carbotérmica de la Cascarilla de Acero usando Carbón Vegetal**

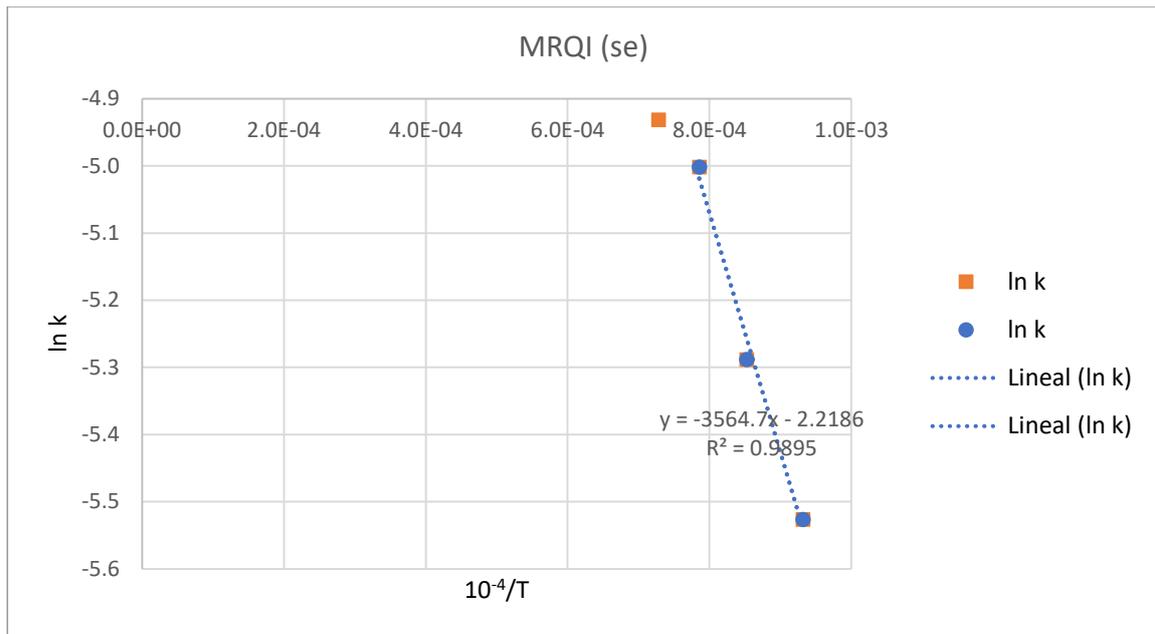
**1. Modelo de reacción química de interface con simetría esférica – MRQI (se)**

<b>1373 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/3}$	<b>0.9858</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.007215</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.007215</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00817	20.00	41.43%	0.1633386	0.1443044	37.34%
0.00801	30.00	56.17%	0.2403903	0.2164566	51.90%
0.00755	40.00	66.01%	0.3020810	0.2886088	64.00%
0.00653	50.00	69.42%	0.3262804	0.3607610	73.88%
0.00582	60.00	72.42%	0.3491116	0.4329132	81.76%
	150.00	100.06%	1.0822831	1.0822831	100.06%
<b>1273 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/3}$	<b>0.9834</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.006725</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.006725</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00823	20.00	41.69%	0.1645807	0.1345002	35.17%
0.00738	30.00	52.79%	0.2213500	0.2017502	49.14%
0.00665	40.00	60.44%	0.2659247	0.2690003	60.94%
0.00587	50.00	64.74%	0.2935309	0.3362504	70.76%
0.00550	60.00	69.92%	0.3299362	0.4035005	78.78%
	150.00	100.00%	1.0087511	1.0087511	100.00%
<b>1173 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/3}$	<b>0.9889</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.005049</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.005049</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00548	20.00	29.40%	0.1095709	0.1009827	27.34%
0.00514	30.00	39.50%	0.1542269	0.1514741	38.91%
0.00414	40.00	41.92%	0.1656529	0.2019654	49.18%
0.00534	50.00	60.60%	0.2669037	0.2524568	58.23%
0.00515	60.00	66.98%	0.3088102	0.3029481	66.13%
	150.00	98.57%	0.7573703	0.7573703	98.57%
<b>1073 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.esf.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/3}$	<b>0.9475</b>	$1-(1-kt)^3$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.003980</b>	= k ; kt	□□□□□□□□

<b>0.003980</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.0000000	0.00%
0.00571	20.00	30.49%	0.1141717	0.0795971	22.03%
0.00434	30.00	34.20%	0.1301995	0.1193956	31.71%
0.00368	40.00	37.98%	0.1472293	0.1591941	40.56%
0.00316	50.00	40.28%	0.1579049	0.1989927	48.61%
0.00301	60.00	45.01%	0.1807121	0.2387912	55.89%
	150.00	93.45%	0.5969780	0.5969780	93.45%



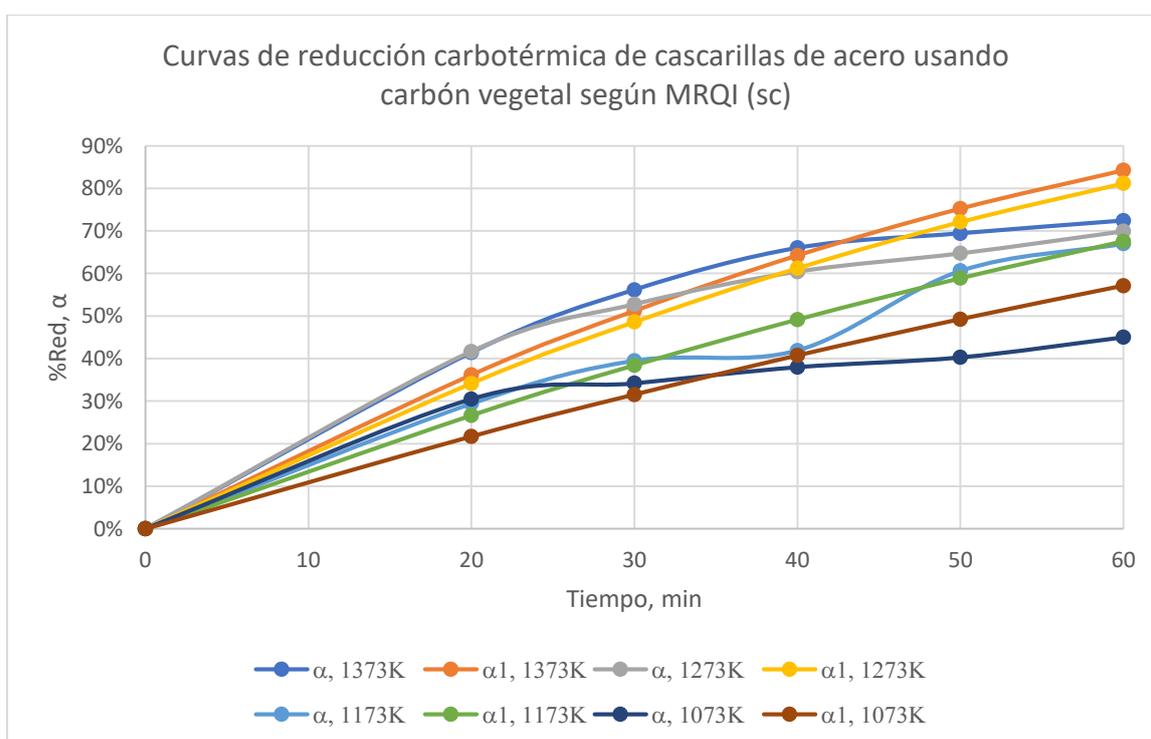
MODELO DE REACCIÓN QUÍMICA EN LA INTERFACE (PARTICULAS ESFERICAS SIMETRICAS)								
T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k	ln k	r <sup>2</sup>		Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A (mHz)
1373	7.283E-04	7.215E-03	-4.93156	0.9858	3078.19862	<b>6.116380658</b>	<b>25.59214332</b>	<b>1.1788</b>
1273	7.855E-04	6.725E-03	-5.00192	0.9834				
1173	8.525E-04	5.049E-03	-5.28854	0.9889				
1073	9.320E-04	3.980E-03	-5.52651	0.9475				



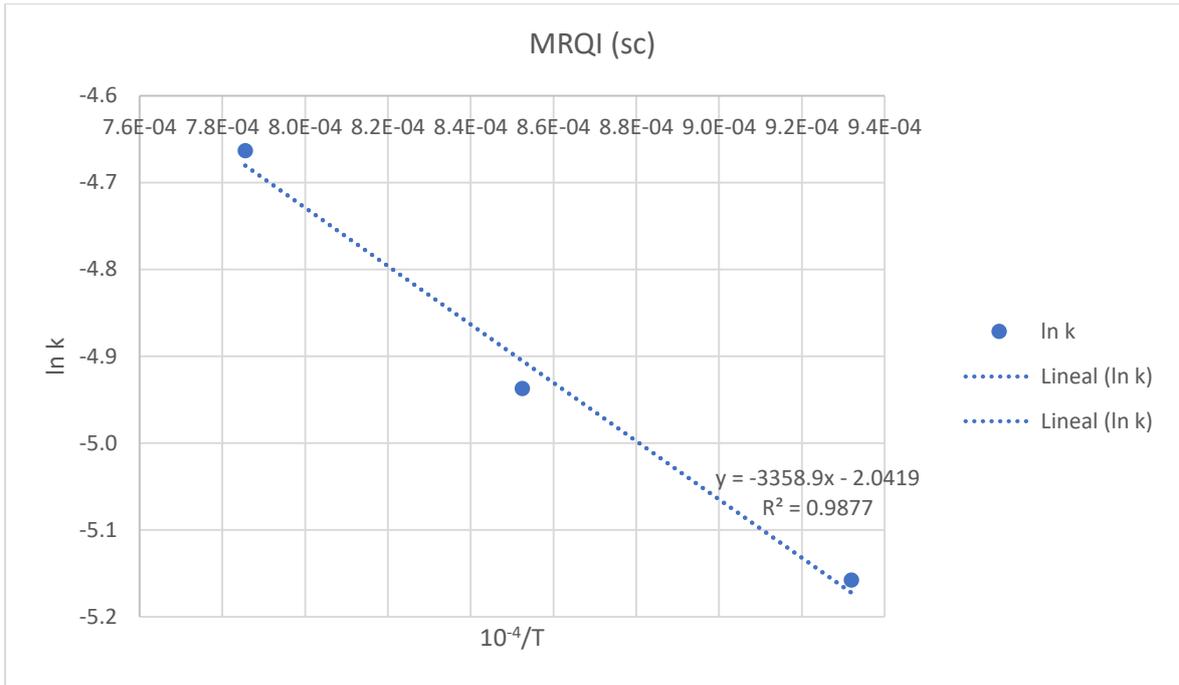
## 2. Modelo de reacción química de interface con simetría cilíndrica – MRQI (sc)

1373 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9796</b>	$(1-(1-kt)^2)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.010056</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.010056</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.011736	20.00	41.43%	0.2347126	0.20112	36.18%
0.011265	30.00	56.17%	0.3379577	0.30168	51.23%
0.010424	40.00	66.01%	0.4169477	0.40224	64.27%
0.008940	50.00	69.42%	0.4470081	0.50279	75.28%
0.007915	60.00	72.42%	0.4748785	0.60335	84.27%
	150.00	74.15%	0.4916185	1.5083815	74.15%
1273 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9772</b>	$(1-(1-kt)^2)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.009435</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.009435</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.011821	20.00	41.69%	0.2364161	0.18871	34.18%
0.010430	30.00	52.79%	0.3129103	0.28306	48.60%
0.009276	40.00	60.44%	0.3710575	0.37741	61.24%
0.008124	50.00	64.74%	0.4062006	0.47177	72.10%
0.007525	60.00	69.92%	0.4515031	0.56612	81.17%
	150.00	82.75%	0.5847006	1.4152994	82.75%
1173 K	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
		% Red.	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9893</b>	$(1-(1-kt)^2)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.007175</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.007175</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.007988	20.00	29.40%	0.1597685	0.14351	26.64%

0.007406	30.00	39.50%	0.2221770	0.21526	38.42%
0.005947	40.00	41.92%	0.2378856	0.28702	49.17%
0.007446	50.00	60.60%	0.3723153	0.35877	58.88%
0.007089	60.00	66.98%	0.4253599	0.43053	67.57%
	150.00	99.42%	0.9236870	1.0763130	99.42%
<b>1073 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión % Red.	Modelo de reacción de interfase (part.cil.sim.)		
	t(min)	□□□□□□□□	$1-(1-a)^{1/2}$	<b>0.9418</b>	$(1-(1-kt)^2)$
			<b>0.005754</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.005754</b>	0.00	0.00%	0.0000000	0.00000	0.00%
0.008314	20.00	30.49%	0.1662721	0.11509	21.69%
0.006293	30.00	34.20%	0.1887972	0.17263	31.55%
0.005313	40.00	37.98%	0.2125040	0.23017	40.74%
0.004545	50.00	40.28%	0.2272452	0.28771	49.26%
0.004307	60.00	45.01%	0.2584254	0.34526	57.13%
	150.00	98.13%	0.8631431	0.8631431	98.13%



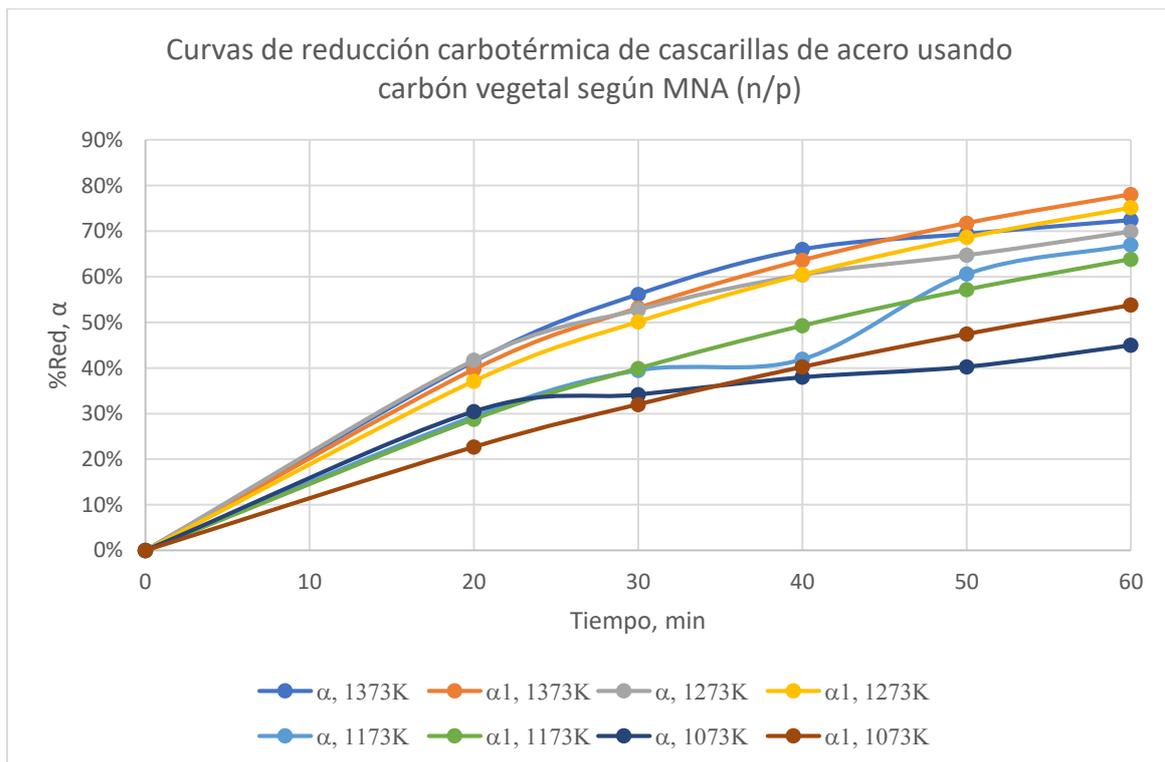
MODELO DE REACCIÓN QUÍMICA EN LA INTERFACE (PARTICULAS CILINDRICAS SIMETRICAS)								
T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k	ln k	r <sup>2</sup>		Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A (mHz)
1373	7.283E-04	1.006E-02	-4.59960	0.9796	-	<b>5.752660614</b>	<b>24.07026691</b>	<b>1.4351537</b>
1273	7.855E-04	9.435E-03	-4.66329	0.9772	2895.14877			
1173	8.525E-04	7.175E-03	-4.93709	0.9893				
1073	9.320E-04	5.754E-03	-5.15781	0.9418				



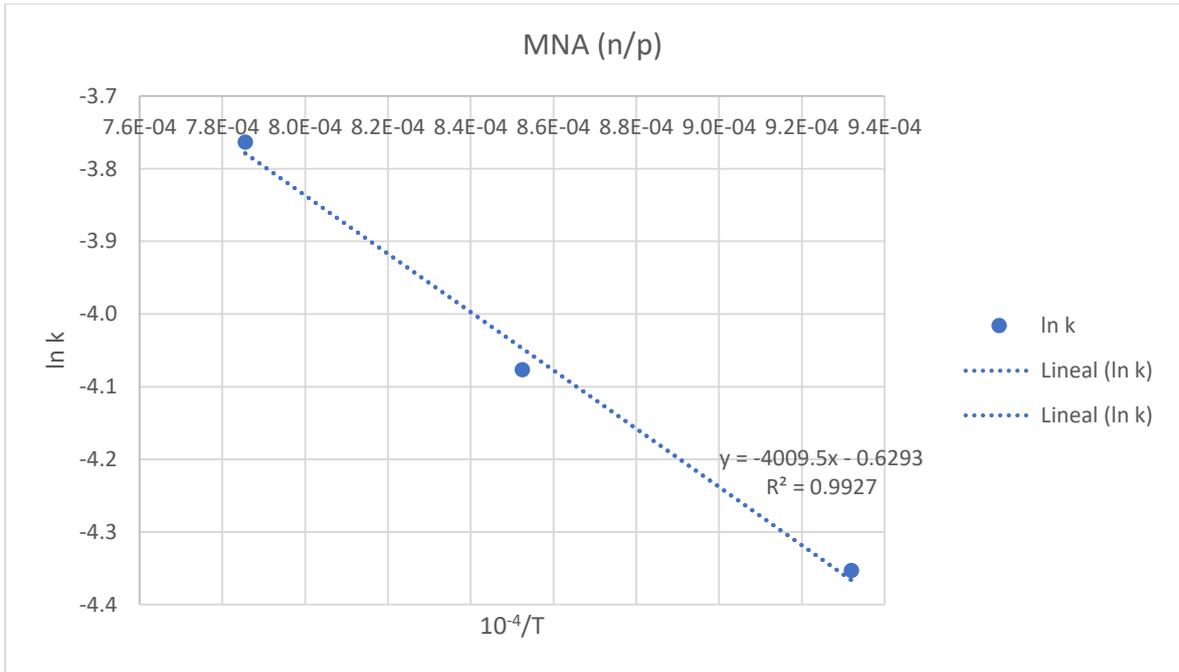
### 3. Modelo de nucleación aleatoria (núcleo/partícula) – MNA (n/p)

<b>1373 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-a)]$	<b>0.9938</b>	$a = 1 - \exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.025277</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.025277</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.026750	20.00	41.43%	0.53501	0.505547	39.68%
0.027495	30.00	56.17%	0.82485	0.758320	53.15%
0.026974	40.00	66.01%	1.07896	1.011094	63.62%
0.023696	50.00	69.42%	1.18482	1.263867	71.74%
0.021471	60.00	72.42%	1.28825	1.516640	78.06%
	150.00	97.74%	3.79160	3.791601	97.74%
<b>1273 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-a)]$	<b>0.9922</b>	$a = 1 - \exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.023209</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.023209</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.026973	20.00	41.69%	0.53946	0.464184	37.14%
0.025019	30.00	52.79%	0.75058	0.696276	50.16%
0.023186	40.00	60.44%	0.92743	0.928368	60.48%
0.020849	50.00	64.74%	1.04243	1.160460	68.67%
0.020019	60.00	69.92%	1.20115	1.392552	75.16%
	150.00	96.92%	3.48138	3.481381	96.92%
<b>1173 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-a)]$	<b>0.9869</b>	$a = 1 - \exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.016967</b>	= k ; kt	□□□□□□□□

<b>0.016967</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.017408	20.00	29.40%	0.34816	0.339347	28.78%
0.016750	30.00	39.50%	0.50251	0.509021	39.89%
0.013583	40.00	41.92%	0.54332	0.678695	49.27%
0.018629	50.00	60.60%	0.93143	0.848369	57.19%
0.018467	60.00	66.98%	1.10802	1.018042	63.87%
	150.00	92.15%	2.54511	2.545106	92.15%
<b>1073 K</b>	Tiempo de Reducción	Conversión	Modelo de núcleo aleatorio (1 núcleo/part.)		
		% Red.	$[-\ln(1-a)]$	<b>0.9575</b>	$a = 1 - \exp(-kt)$
	t(min)	□□□□□□□□	<b>0.012871</b>	= k ; kt	□□□□□□□□
<b>0.012871</b>	0.00	0.00%	0.00000	0.000000	0.00%
0.018185	20.00	30.49%	0.36370	0.257426	22.70%
0.013949	30.00	34.20%	0.41847	0.386139	32.03%
0.011945	40.00	37.98%	0.47779	0.514852	40.24%
0.010312	50.00	40.28%	0.51559	0.643565	47.46%
0.009966	60.00	45.01%	0.59796	0.772278	53.80%
	150.00	85.50%	1.93070	1.930696	85.50%



MODELO DE NUCLEACIÓN ALEATORIA (UN NÚCLEO POR PARTÍCULA)								
T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	k	ln k	r <sup>2</sup>		Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)	A (mHz)
1373	7.283E-04	2.528E-02	-3.67785	0.9938	-	<b>6.904573204</b>	<b>28.89009644</b>	<b>5.5355349</b>
1273	7.855E-04	2.321E-02	-3.76321	0.9922	3474.87328			
1173	8.525E-04	1.697E-02	-4.07646	0.9869				
1073	9.320E-04	1.287E-02	-4.35275	0.9575				



Fuente: *Elaboración propia*