

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF PELLETS MADE WITH HEMATITIC MINERAL ASSOCIATED WITH HIGH DEGRADATION.

F.V. Díaz^{a*}, W.J. Barrios^a, E.A. Díaz^a, G.M. Basanta, Y.V. Amundaraín^a, J.M. García^a, M.V Barrera^a.

^a Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales – SIDOR, Guayana, Venezuela.

*E-mail: fdiaz.sidor@gmail.com

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

ABSTRACT

In batches of pyroconsolidated pellets, produced at the Siderúrgica Del Orinoco SIDOR, C.A. From direct iron ore from the train and ore stored in the yards, similar deviations were detected in terms of Compressive Strength (C.R.), Abrasion Index (A.I.) and increase in the fraction $<1/4''$ that are associated with degradation mechanisms. In order to explain this behavior, representative samples were selected from both batches of pellets, which were analyzed using optical microscopy and scanning electron microscopy techniques coupled with an energy-dispersive microanalyzer, complemented by analysis by X-ray Diffraction. , with the interest being the identification of the compounds or phases formed in pyroconsolidation. It is determined from these analyzes that both pellet samples are microstructurally similar, characterized by presenting sintered iron particles with molten silicate unions and untransformed gangue fractions. The presence of particles made up of magnesium-rich phases related to possible MF-Magnetite compounds (Magnesium ferrite dissolved in magnetite) with a faceted appearance, with a darker tone than the grain matrix, stands out. The origin of this last phase is attributed to operating conditions of high pyroconsolidation temperatures added to high MgO/SiO₂ ratios in the pellet, which can negatively impact the resistance and favor its degradation. The XRD analysis confirms the presence of complex silicates associated with calcium - magnesium in a smaller proportion that is also related to slag enriched in magnesium.

Keywords: Pellets, Hematite, Magnetite, Magnesium Ferrite, Pyroconsolidation.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE PELLAS FABRICADAS CON MINERAL HEMATITICO ASOCIADAS A ALTA DEGRADACIÓN.

RESUMEN

En Lotes de Pellas piroconsolidadas, producidas en la Siderúrgica del Orinoco SIDOR, C.A. a partir de mineral de hierro directo de tren y mineral almacenado en los patios fueron detectados desvíos similares en cuanto a Resistencia a la Compresión (R.C), Índice de Abrasión (I.A) y aumento de la fracción $<1/4''$ que se asocian a mecanismos de degradación. A fin de explicar este comportamiento se seleccionaron muestras representativas de ambos lotes de pellas, que se analizaron mediante las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido acoplada con un microanalizador de energía dispersiva, complementándose con análisis mediante Difracción de Rayos X, teniendo como interés la identificación de los compuestos o fases formadas en la piroconsolidación. Se concreta de estos análisis que ambas muestras de pellas son microestructuralmente similares, caracterizadas por presentar partículas de hierro sinterizada con uniones de silicatos fundidos y fracciones de gangas sin transformar. Además, se destaca la presencia de partículas constituidas por fases ricas en magnesio relacionadas con posibles compuestos de MF-Magnetita (Magnesio ferrita disuelta en magnetita) de aspecto facetado, con tonalidad más oscura que la matriz del grano. El origen de esta última fase se atribuye a condiciones de operación de altas temperaturas de piroconsolidación sumado a altas relaciones de MgO/SiO₂ en la pella, las cuales pueden impactar de forma negativa la resistencia y favorecer su degradación. El análisis por DRX confirma la presencia de silicatos complejos asociados a calcio - magnesio en menor proporción que también se relaciona a escoria enriquecida en magnesio.

Palabras claves: Pellas, Hematita, Magnetita, Magnesio Ferrita, Piroconsolidación.

INTRODUCCIÓN

Las pellas son aglomerados de forma esférica de finos de mineral de hierro combinados con distintos aditivos que luego de un proceso de piroconsolidación se le confieren ciertas características químicas y físicas bien definidas que permiten su procesamiento en las plantas de reducción para luego pasar a ser la materia prima en la producción de acero. Estos aditivos pueden ser dolomitas, calizas, bentonita, cal, que favorecen la formación de fases ligantes otorgándole mayor consistencia al aglomerado y uso de combustible sólido el cual le proporciona mejor cinética de las reacciones de sinterización de las partículas del mineral entre sí y la formación de fases escorificadas. Adicionalmente, también proporciona una reducción significativa del consumo de combustible o gas natural del horno [4].

Siendo el mineral de hierro la principal materia prima del aglomerado es importante conocer la mineralogía que conforma los lotes evaluados, cabe destacar que ambos lotes provienen directo de mina y no poseen ningún tipo de homogenización, la diferencia entre ellos radica en la fecha recepción, siendo un lote utilizado para fabricación de pellas descargado directamente del tren y otro lote de un mineral almacenado en patio perteneciente a un periodo más lejano; el cual les pudiera otorgar característica mineralógicas distintas dándole mayor o menor rendimiento en los procesos de secado, molienda, boleado y por último piroconsolidación. Las características mineralógicas se relacionan directamente con el tipo de fundente empleado otorgándole la calidad de la pella [4, 5]. Sin embargo al observar que la calidad de la pella se mantiene desviada con el uso de mineral del lote de tren y el lote de patio, es relevante hacer énfasis en el cambio de fundente simultaneo, que para este caso sería de una dolomita con bajo %MgO a una dolomita con alto %MgO y su interacción con la mineralogía característica de

ambos lotes de mineral, generando como hipótesis irregularidad en las fases ligantes o escorias conformadas con este fundente y tipo de mineral, siendo necesario para su comprobación realizar la evaluación de la microestructura y el análisis elemental de las fases que conforman las pellas fabricadas con mineral de tren y patio más dolomita de alto %MgO, adicional a ello determinar las proporciones de las fases halladas mediante Difracción de Rayos X. Seguidamente contrastado con los análisis químicos y mineralógicos de la materia prima.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar la evaluación química, mineralógica y microestructural se recolectaron muestras de mineral de ambos lotes, dolomita y pellas producidas vinculadas al desvío de calidad de las mismas. Quedando identificadas como:

1. Mineral de Patio; mineral de hierro apilado en patio.
2. Mineral de Tren; mineral de hierro procesado directo de la descarga del tren.
3. Pellas de Patio; producidas con mineral de hierro de patio y dolomita.
4. Pellas de Tren; producidas con mineral de hierro de la descarga del tren y dolomita.

Análisis de las muestras seleccionadas.

- Análisis químico: determinación de los óxidos y gangas de los minerales de hierro, pellas quemadas fabricadas con mineral de patio y mineral de tren y dolomita.

- Análisis Mineralógico: las muestras de mineral de patio y tren se le realizó preparación metalográfica (Desbaste y pulido; grueso y fino) con análisis mineralógico cualitativo y cuantitativo; clasificación de Hematitas, Goetitas, Magnetita, Cuarzo y otras especies.

- **Análisis Microestructural:** caracterización microestructural de las pellas de patio y de tren, para esto las muestras de pellas fueron embutidas en frío y al vacío, con resina de fraguado rápido. El desbaste empleado fue un desbaste grueso y fino, y posterior pulido tanto grueso como fino, usando alúmina de 1 y de 0,3 μm . Además, se realizó un registro fotográfico de las pellas, en microscopio óptico Nikon Eclipse 2000, con aumentos de 100X y 200X, realizando énfasis en el centro y borde de las muestras. Se usó luz paralela, y aplicación de filtros del tipo Sharpen para definición y resolución de bordes, luego se realizó el análisis cuantitativo de fases, tamaños de poros y granos, en centro y borde de las pellas. La MEB fue realizada a las mismas muestras preparadas para MO de pellas con alto vacío, 15 Kv, usando detectores de electrones retrodispersados y de energía dispersada (EDS).

- **Análisis por Difracción de Rayos X:** Identificación de las fases conformadas en las muestras por Difrac.EVA bajo condiciones de Operación; 30 kV, 10 mA, con ángulos 2Theta desde 10 ° a 65 °, con tamaño de paso de 0.02 y 0.8 segundo por paso. Posterior.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se observan las características mineralógicas del mineral de tren y del mineral de patio, evidenciándose similitud entre los contenidos de Hematita Tabular y Hematita Granular; en cuanto a Goetita el mineral de tren presenta un 5% más que el mineral de patio, sin embargo, ambos se clasifican como Hematítico-Goetítico. Se evidencia en el Mineral de patio mayores contenidos de Cuarzo, Gibbsita y Martita; aunque ligeros con variación menor a 2%. Se destaca que, aun cuando los contenidos de Hematita Granular son similares, el mineral de patio presenta mayores contenidos, en proporciones cercanas a 2%, de hematita monocristalina, tanto tabular

como granular, pudiendo producir una afectación en la peletización, molienda y microestructura de las pellas.

Tabla 1: Composición Mineralógica del Mineral de Tren y Mineral almacenado en Patio.

Compuesto	Mineral de Patio	Mineral de Tren
Hematita Tabular	33,12%	32,22%
Hematita Granular	32,21%	32,01%
Martita	9,11%	7,00%
Magnética	0,26%	0,05%
Goetita	23,95%	28,11%
Agregado	0,00%	0,00%
Cuarzo	1,29%	0,62%
Gibbsita	0,05%	0,00%
Otros	0,00%	0,00%

En la Tabla 2, se observa que la dolomita estándar empleada para la fabricación de pellas posee una alta calidad superando el 18% de MgO. En el mineral se detecta una diferencia relevante entre ambos lotes con respecto al porcentaje de SiO_2 que estos presentan; siendo mayor en el mineral de patio. Por otro lado se observa que la química de las pellas obtenida evidencia bajo porcentajes de gangas con un alto tenor de Hierro en concordancia con los altos porcentaje de hematita detectados en el análisis mineralógico, también se caracteriza por ser una pella acida con valores de Basicidad binario alrededor de 0,4 para ambas pellas.

Tabla 2: Composición Química del mineral, pellas quemadas y dolomita.

Muestras	FeT	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	PPC	H_2O		B_2
Dolomita	-	1,7	0,28	30,61	19,6	0,04	44,9	5,06		-
Mineral de Patio	66,05	1,4	0,52	0,04	0,01	0,03	3,358	0,01		-
Mineral de Tren	-	0,5	0,51	0,04	0,02	0,02	3,429	0,02		-
Pellas de Patio	67,07	1,7	0,59	0,71	0,5	0,04	-	-		0,418
Pellas de Tren	67,08	1,6	0,59	0,66	0,48	0,05	-	-		0,413

En la Tabla 3, se observa que las pellas de patio y las pellas de tren presentan diferencia de 20 kgf en cuanto a resistencia a la compresión, siendo este valor más elevado en las pellas de tren; esto podría estar influenciado por el perfil térmico de la pella al momento de la piroconsolidación; el resto de los atributos físicos resultan ser similares siendo sus atributos físicos satisfactorio para uso como materia prima en el proceso posterior de reducción directa.

Tabla 3: Ensayos físicos de pellas quemadas.

R.C: Resistencia a la Compresión; I.T: Índice de Tambor; I.A: Índice de Abrasión.

Muestras	R.C [kgf]	Porosidad [%]	IT [%]	IA [%]
Pellas de Patio	251	24,74	93,41	5,80
Pellas de Tren	272	25,00	92,83	6,24

De la figura 1 a la 4 más el resumen de la Tabla 4, evidencian que la estructura de ambas pellas es similar, caracterizadas por ser de granos definidos mayormente redondeados (poco facetados) y con altas proporciones de Magnesioferrita, lo cual es un indicador de altas temperaturas de quemado [1-3]. Las Pellas de tren fabricadas, presentan mayores contenidos de Magnesioferrita, Calcioferrita y Silicatos Fundidos; así como menor porosidad, indicios de mayor temperatura de calcinación que las pellas fabricadas con mineral de patio, sin embargo, éstas últimas presentan mayores tamaños de granos, el cual puede estar asociado a la granulometría proveniente del molino.

En ambas muestras de Pellas, como se detallan en las figuras 2 y 4, se observa presencia de magnetita, poco usual en este tipo de pellas; con una tonalidad más oscura que la Hematita y más clara que la Magnesioferrita o la Magnetita; denominándose por otros autores [4,5] como MF-Magnetita; que se define como Magnesioferrita disuelta en Magnetita. El origen de esta fase se asocia a

altas relaciones MgO/SiO_2 con temperaturas de procesamiento en la etapa de quemado de $1.300^{\circ}C$ [4,5], para el caso de estudio de los autores la MF-Magnetita se generó con basicidades variables de 0,2 a 0,8 y agregado adicional de 1,5% de MgO , mediante el uso de Dolomita y Piroxenita, mientras que en las pellas libres de MgO la misma solo se generó con 0,8 de Basicidad [4,5]. En relación a las pellas evaluadas con basicidad alrededor de 0,4 (Tabla 2), la aparición de esta fase pudo estar asociada a elevada adición de MgO .

La formación de MF-Magnetita se debe a que el MgO en la pella se asocia de manera preferente a la magnetita; dado que la Hematita no permite el arreglo del Magnesio en su estructura cristalina debido a que los Iones $Mg+2$ no pueden reemplazar los Iones $Fe+3$, sin embargo, la Magnetita en su estructura posee Iones de $Fe+3$ e Iones $Fe+2$, siendo posible que los Iones $Mg+2$ puedan sustituir los $Fe+2$ contenidos en la Magnetita formando una MF-Magnetita [5]. El MgO se distribuye tanto en las escorias de las pellas como en los granos de óxidos, además el MgO tiende a desplazar hacia la escoria proporciones de Óxidos de Hierro que pueden resistir las tensiones durante la reducción [4, 5].

La MF-Magnetita detectada en ambas pellas se encuentra asociada a elevados contenidos de MgO en la pella, aportado por la Dolomita estándar; sumado a temperaturas cercanas a $1.300^{\circ}C$ en la zona de quemado [4, 5]. La presencia de estas fases se asocia a una baja resistencia de las pellas, una alta reducibilidad por formación de fases de alto punto de fusión aunado a su vez a menor hinchamiento; el cual toma lugar por la transformación de hematita a magnetita y wustita; originado por las fases de alto punto de fusión que limitan el hinchamiento [4, 5].

En lo que respecta a la degradación a baja temperatura, la misma es dada por la transformación de la estructura hexagonal de la hematita a la estructura cúbica de la magnetita, con una expansión volumétrica de 25 % en

planos de la red cristalina; el cambio dimensional anisotrópico debido a la transformación conduce a tensiones severas en ciertos planos, lo que resulta en grietas en la matriz, este efecto es más severo en bordes de granos, pudiendo ser contrarrestado por la presencia de silicatos fundidos y una alta densidad de poros pequeños [4, 5]; por lo tanto la degradación a baja temperatura es mayor en pellas con tamaños de granos pequeños, ausencia de silicatos fundidos y presencia de poros grandes con baja densidad. La presencia de MF-Magnetita, se asocia a su vez a escorias ricas en MgO y óxidos de hierro, lo que puede contribuir a mejorar la degradación a baja temperatura, sin embargo, este tipo de escoria puede afectar la densidad de poros, disminuyéndola drásticamente, siendo esto perjudicial para la degradación [4, 5].

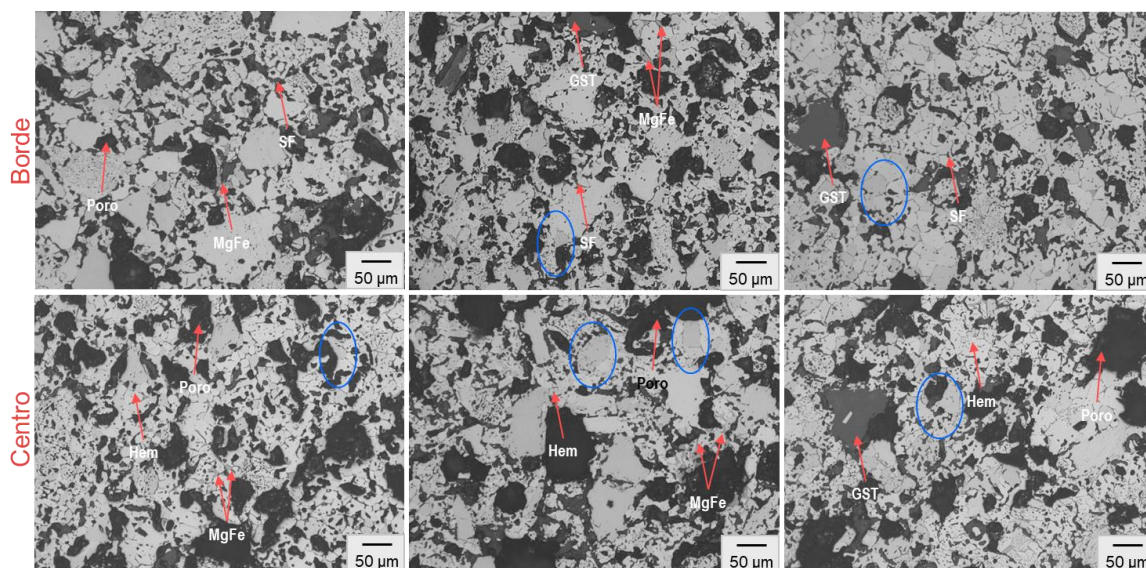


Figura 1: Características Microestructurales de Pellas Fabricadas con Mineral de Patio.

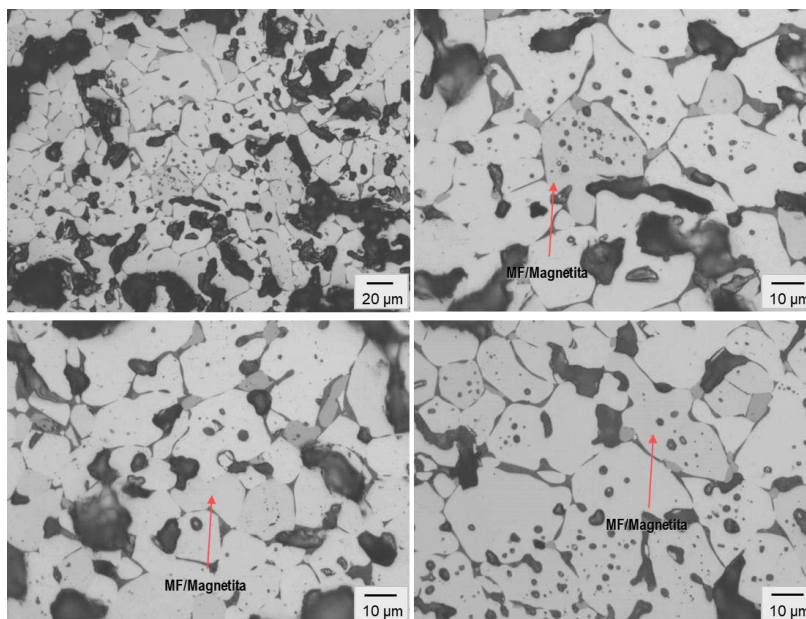


Figura 2: Detalles Microestructurales de Pellas Fabricadas con Mineral de Patio.

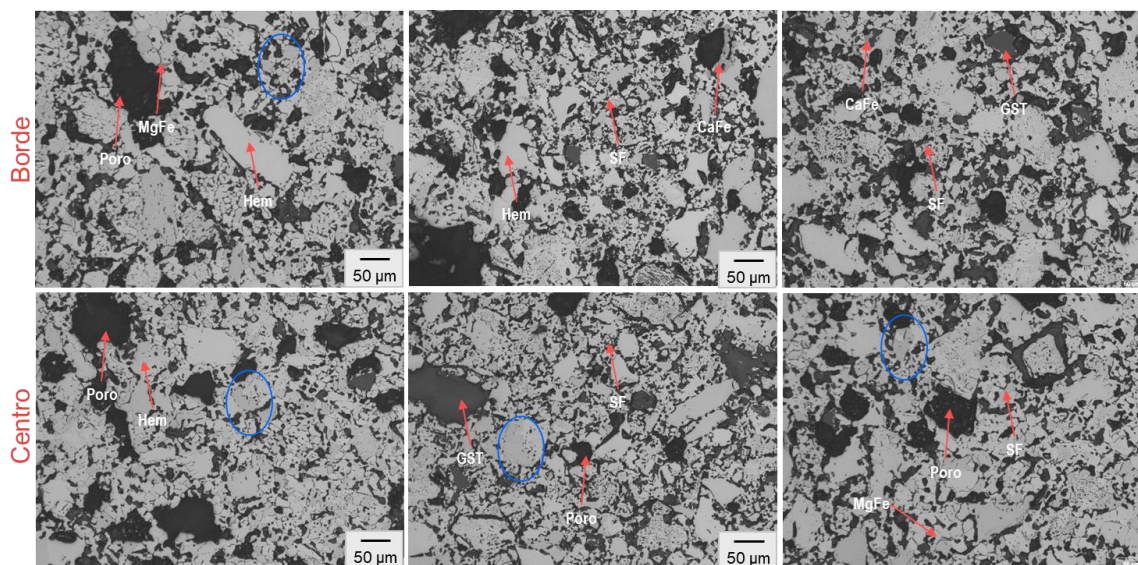


Figura 3: Características Microestructurales de Pellas Fabricadas con Mineral de Tren

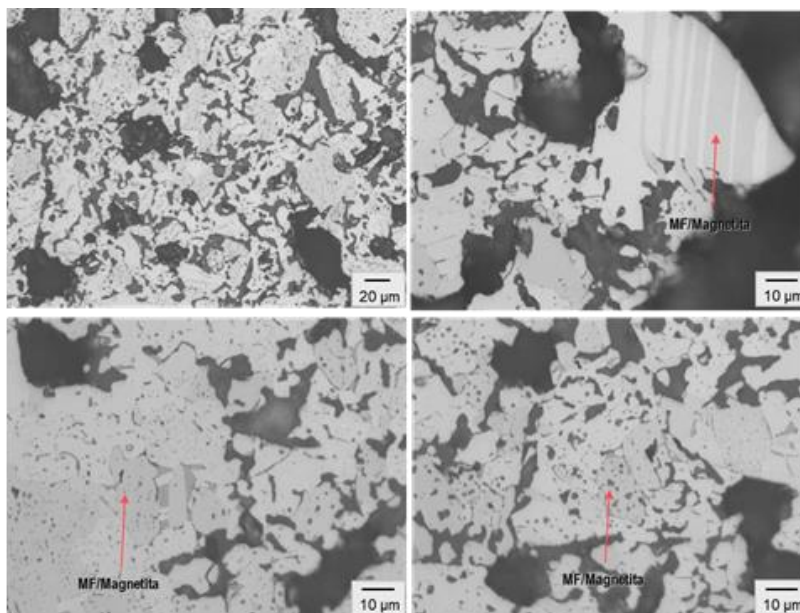


Figura 4: Detalles Microestructurales de Pellas Fabricadas con Mineral de Tren.

Tabla 4: Características Microestructurales Cuantitativas de las Pellas Fabricadas

Hem: Hematita; **P:** Poros; **SF:** Silicatos Fundidos; **GST:** Ganga sin Transformar; **MgFe:** MagnesioFerrita; **CaFe:** CalcioFerrita; **MF en Mag:** magnesioFerrita disuelta en magnetita.

Muestras	Pellas de Patio	Pellas de Tren
TG Hem (μ^2)	288.16	194.30
TP (μ^2)	73.14	33.34
% Hematita	43.42	44.73
%P	25.01	18.38
%SF	5.10	6.46
%GST	15.53	16.91
% MF en Mag	2.86	2.71
%MgFe	6.72	8.40
% CaFe	4.24	5.18

Además de lo evidenciado en los análisis de MO en ambas muestras de pellas por MEB se identificaron partículas de aspecto rugoso con contenido de Aluminio (Fe,Al) envueltas en una matriz de hematita y con segundas fases precipitadas en su interior con proporciones variables de este elemento, se observan detalles en la figura 5. Las uniones están constituidas por

Silicio, Calcio y Fósforo que corresponden a silicatos fundidos y también se destaca la presencia de partículas constituidas por fases ricas en magnesio (Fe,Mg) relacionadas con posibles compuestos de MF-Magnetita (Magnesio ferrita disuelta en magnetita) observadas por MO en las figuras 2 y 4.

Además de lo evidenciado en los análisis de MO en ambas muestras de pellas por MEB se identificaron partículas de aspecto rugoso con contenido de Aluminio (Fe,Al) envueltas en una matriz de hematita y con segundas fases precipitadas en su interior con proporciones variables de este elemento, se observan detalles en la figura 5. Las uniones están constituidas por Silicio, Calcio y Fósforo que corresponden a silicatos fundidos y también se destaca la presencia de partículas constituidas por fases ricas en magnesio (Fe,Mg) relacionadas con posibles compuestos de MF-Magnetita (Magnesio ferrita disuelta en magnetita) observadas por MO en las figuras 2 y 4. En las fases precipitadas de aluminio se encontraron valores de 18% de este elemento, con 57% de Fe y 24%

de O, mientras que las fases ricas en magnesio oscilan en rangos entre 30 y 40% de este elemento incrementándose hacia el borde de los granos previamente identificados como Magnesio ferrita disuelta en magnetita (MF/Magnetita).

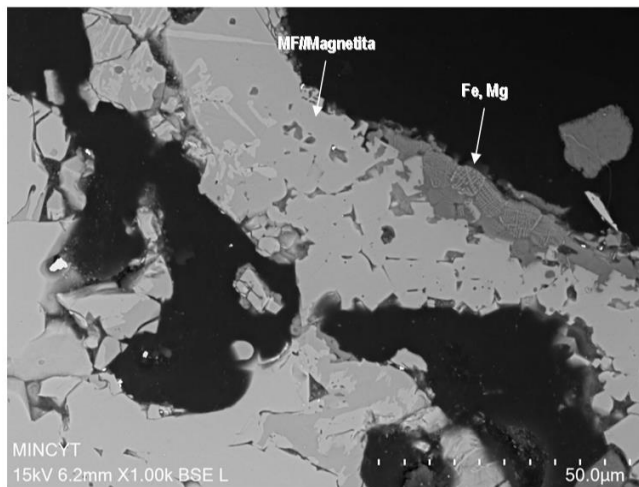
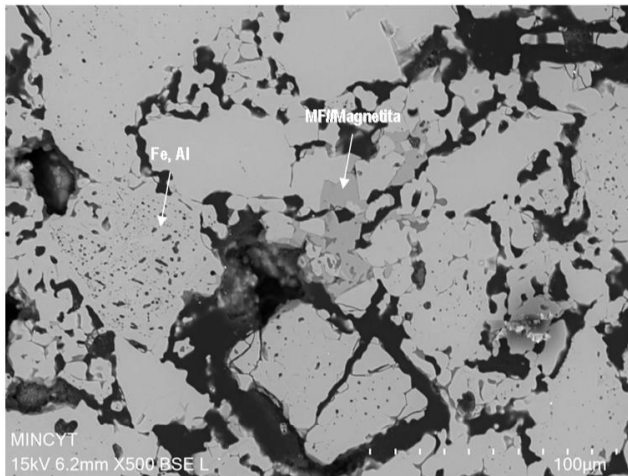


Figura 5: Detalles de fases detectadas mediante MEB en la microestructura de pellas piroconsolidadas.

(Fe,Al): Fase enriquecida en aluminio; Fe,Mg: Escoria enriquecida en magnesio; MF-Magnetita: Magnesio ferrita disuelta en magnetita).

El análisis por DRX de la pella de patio (figura 6) evidencia la presencia de hematita, en la mayor proporción; lo cual es de esperar, con presencia de

magnesioferrita y magnetita, que se asocia a fases que se originan durante el proceso de quemado de pellas a elevadas temperaturas; se evidencia la presencia de cuarzo, asociado a la ganga sin transformar, además de silicatos complejos, uno asociado únicamente a calcio; que se relaciona a escorias-silicatos fundidos; y otro asociado a calcio-magnesio en menor proporción que se relaciona también a escoria enriquecida en magnesio.

El análisis por DRX de la pella de tren (figura 7), presenta similitud con la pella de patio; con menores proporciones de magnetita, magnesioferrita y de escoria rica en magnesio, presenta además mayor contenido de cuarzo y de silicato fundido asociado a calcio.

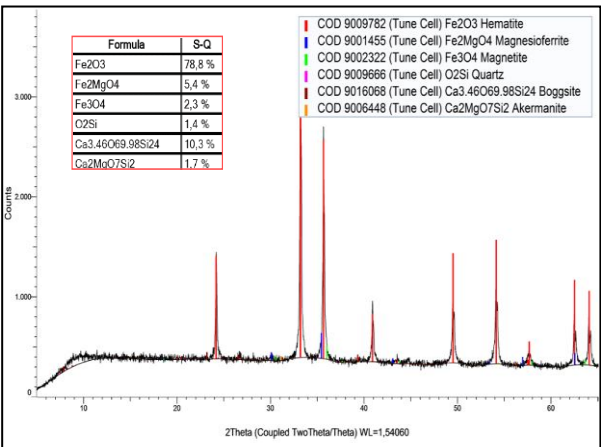


Figura 6: Patrón de DRX de la Pella de Patio.

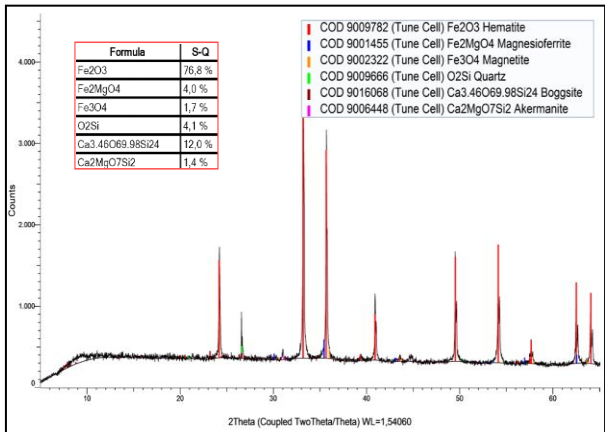


Figura 7: Patrón de DRX de la Pella de Tren.

CONCLUSIONES

Se evidencian indicadores que apuntan que;

Las pellas producidas con el mineral de patio y las producidas con el mineral descargado directo de tren con el uso de dolomita presentan una estructura similar, presentando ambas gangas sin transformar afectada térmicamente, originadas por la química de la pella y altas temperaturas de piroconsolidación, además de MF-Magnetita (Magnesio ferrita disuelta en magnetita), originada por altas temperaturas, altas relaciones de MgO/SiO_2 y óxidos de hierros presentes. Estas fases impactan negativamente la resistencia y la degradación de las pellas.

La MEB de ambas muestras de pellas adicional a la fase de MF-Magnetita también detectó una fase con altas concentraciones de aluminio embebidas en una matriz de hematita.

REFERENCIAS

1. P. Prusti, K. Barik, N. Dash, et al., Effect of limestone and dolomite flux on the quality of pellets using high LOI iron ore, Powder Technology (2020), <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.063>.
2. Dwarapudi, S., Devi, T., Mohan, S & Ranjhan, M. (2008). Influence of Pellet Size on Quality and Microstructure of Iron Ore Pellets. ISIJ International, 48, pp.768-776.
3. Díaz, E; Amundaraín, Y; García, J. (2021). MOE-21-27 Relación entre las Características Microestructurales de la Pellas y su Resistencia a la Compresión. Sidor-Venezuela.
4. Dwarapudi, S., Ghosh, T., Shankar, A. and Tathavadkar, V. (2011). Effect of pellet basicity and MgO content on the quality and microstructure of hematite

pellets. International Journal of Mineral Processing, (99), pp.43-53.

5. Dwarapudi, S., Devi, U., Rao, M. and Ranjan, M. (2008). Influence of Pellet Size on Quality and Microstructure of Iron Ore Pellets. ISIJ International, (48), pp.768-776.