UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGEMIERIA MECANICA Y ELECTRICA DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



## MECANISMO DE FORMACION DE CAPAS SOBRE LAS PAREDES EN LOS REACTORES DE REDUCCION DIRECTA

## TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

QUE PRESENTA

M. en C. JORGE DOMINGO BERRUN CASTAÑON

MONTERREY, N. L.

JULIO DE 1995





1020112511



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



# UNIVERSIDAD AUTÓN CESISA DE NUEVO LEÓN

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

QUE PRESENTA

M. en C. JORGE DOMINGO BERRUN CASTAÑON

### MECANISMO DE FORMACION DE CAPAS SOBRE LAS PAREDES EN LOS REACTORES DE REDUCCION DIRECTA





## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO TE

#### **AGRADECIMIENTO**

Esta tesis no hubiese sido posible sin el apoyo de HYLSA, CONACYT, y FIME-UANL. Se agradece la asesoría del Dr. Ubaldo Ortiz, el soporte financiero de CONACYT, y la aprobación del estudio a la División Tecnología de HYLSA.



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### INDICE

RESUMEN	5
LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE FOTOGRAFIAS	8
1. INTRODUCCION	10
1.1 ASPECTOS GENERALES	10
1 2 DESCRIPCION DEL SISTEMA A ESTUDIAR	12
1 2.1 EL PROCESO INDUSTRIAL	12
1.2.2 EL REACTOR	13
1.2.3 LAS CAPAS	13
2. OBJETIVO	23
3. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	24
3.1 PUBLICACIONES QUE SEÑALAN LA IMPORTANCIA	
DEL FENOMENO DE FORMACION DE CAPAS	24
3 2 EJEMPLOS DE PROCESOS INDUSTRIALES DONDE	
EXISTE FORMACION DE CAPAS	25
3.3 REPASO DE LOS MECANISMOS DE ADHESION	· · ·
MENCIONADOS EN LA LITERATURA	26
3.4 LA ECUACION DE RUMPF PARA EL CALCULO DE	
UNIVESFUERZOS PHINTUALES ON A DE NUEVO I 3.5 REFORZAMIENTO DE LA ADHESION POR LA	29ÓN
DEFORMACION DE LAS SUPERFICIES EN CONTACTO 3.6 EL AREA REAL DE CONTACTO ENTRE DOS	30
SUPERFICIES	30
3 7 TABLA DE PROPIEDADES DE FASES DE LOS	
REFRACTARIOS	36
4. CARACTERIZACION DEL LADRILLO SIN	
TRATAMIENTO Y DEL FIERRO ESPONJA	36
5, BALANCE DE FUERZAS Y CALCULO DEL ESFUERZO	
NORMAL A LA PARED DEL REACTOR	41

6. EXPERIMENTACION	42
6.1 CELDA DE CORTE CON MOVIMIENTO	
RECTILINEO HORIZONTAL	42
6.2 CELDA DE CORTE CON MOVIMIENTO	
ROTACIONAL	44
6.3 EXPERIMENTACION PARA ESTUDIAR	
MECANISMO DE ADHESION	50
6.3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	52
6.3.2 DESCRIPCION DE EQUIPO	54
6.3.3 EXPERIMENTOS	54
6.3.4 RESULTADOS	55
6.4 PRUEBA DE TRATAMIENTOS PARA EVITAR	2
ANCLAJE	60
6.4.1 PLANTEAMIENTO DE HIPOTESIS	60
6.4.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	60
6.4.3 RESULTADOS	64
7. EXPERIMENTACION PARA OBTENER MODELO DE	
CRECIMIENTO DE LAS CAPAS	73
7.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	73
7.2 RESULTADOS	74
8. ESPECIFICACIONES DE TRATAMIENTOS Y DIBUJOS	
PARA PRUEBA A ESCALA INDUSTRIAL	78
9. DISCUSION DE RESULTADOS	85
10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES A DE NUEV	G88LEON
11. BIBLIOGRAFIA	90 R
12. APENDICES CCION GENERAL DE BIBLIOTE	C.92S
12.1 CALCULO DE ESFUERZOS PUNTUALES	92
12.2 CALCULO DE ESFUERZOS NORMALES A LA PARED	93

#### RESUMEN

Los ladrillos refractarios son de los materiales más usados en los equipos de proceso de alta temperatura en las industrias productoras de acero, cemento, vidrio, etc. Al igual que otros materiales de construcción que trabajan en condiciones extremas de operación, los refractarios juegan un papel importante en la disponibilidad de los equipos de proceso, ya que su cambio o reparacion generalmente implica paro del equipo. Debido a ésto es obvio que un mejor conocimiento de las propiedades de los refractarios ayudará a mejorar su calidad, así como los procedimientos de selección del refractario más adecuado para cada necesidad.

Uno de los fenómenos que se presentan en los reactores u hornos que tienen pared interna de refractario es la formación de capas que al ir incrementando su tamaño y resistencia generalmente producen perturbaciones en la calidad del producto o bajan la capacidad o disponibilidad de la planta por paros no programados o programados para deshacerse de las mismas. En el ambiente industrial a estas capas se les llama "lajas", "morros", etc.

En los reactores de reducción directa se presenta este fenómeno, se forman capas de fierro esponja adheridas al ladrillo silico-aluminoso. La descripción del mecanismo de anclaje y crecimiento de las capas constituye el propósito de esta tesis.

Se logró la simulacion de la formación de capas en el laboratorio en base al diseño de equipo que permitio aplicar esfuerzos de corte a la interfase pelet-refractario bajo condiciones de atmosfera reductora y alta temperatura. Se midió la masa de fierro esponja adherida a las muestras de ladrillos en un diseño de experimentos con nueve variables independientes. Se identifico el mecanismo de anclaje y crecimiento de las capas. Se obtuvieron resultados que indican la facubilidad de resolver el problema de adhesión mediante un tratamiento del refractario. También se desarrolló un método y el equipo adecuado para aplicar el tratamiento. Refractario a escala industrial. Este tratamiento tiene varios usos potenciales en la tecnología de reduccion directa. Se lograron tratar aproximadamente 2000 ladrillos para el reactor de ITYLSA Monterrey y 4000 para el reactor de HYLSA Puebla.

5

#### LISTA DE TABLAS

1. Densidad y porosidad de capas	16
2. Composición química de capa sacada de un reactor industrial en Hylsa	16
3 Propiedades de algunas fases del ladrillo y el fierro	36
4. Porosidad y macroanálisis químico	36
5. Análisis del ladrillo en HYL	37
6. Porosidad del fierro esponja	40
7. Análisis químico típico del fierro esponja	41
8. Diseño de experimentos y resultados	53
9. Análisis de varianza	58
10. Análisis químico de polvos usados en los tratamientos	61
11. Diseño de experimentos para tratamientos	63
12. Miligramos adhendos a las muestras tratadas	68
13. Analisis de resultados de los tratamientos	72
14. Diseño de experimentos para obtención del modelo	74
15. Análisis estadistico del modelo	74
16. Análisis estadístico de las variables	75
17. Análisis estadístico de los coeficientes	75

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### LISTA DE FIGURAS

1. Equipo para simular capas sin aplicar esfuerzo cortante	11
2. Diagrama de flujo del proceso	12
3. Esquema encontrado en la literatura que describe el problema de las capas	24
4. Conceptos de fricción, cohesión, y adhesión que muestra la literatura	24
5. Clasificación de los mecanismos de adhesión propuesta por Rumpf	25
6. Modelos de rugosidad de pared	31
7. Modelos de rugosidad de partículas	31
8. Modelo de contacto inicial entre dos superficies	34
9. Análisis de superficie del ladrillo por espectroscopía de rayos x	40
10. Esquema de celda con movimiento rectilíneo horizontal	42
11. Celda rotacional	45
12. Esquema de microreactor	50
13. Gráfica de efectos tipo Pareto	59
14. Pronóstico vs valor observado de la masa adherida	76
15. Masa adherida vs temperatura y esfuerzo	77
16. Esquema del equipo para tratar ladrillos por separado	80
17. Esquema del equipo para tratar ladrillos en el reactor	81

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

	1 Fragmento de una capa sacada del reactor	10
	2 Marcas dejadas por las capas al desprenderse del reactor	13
	3 Marcas dejadas por las capas al desprenderse del reactor	14
	4 Seccion transversal de una capa	14
	5 Cara exterior de una capa	15
	6 Capa con refractario adherido	17
	7 Corte transversal de capa con refractario	17
	8 Aspecto de la superfície de una capa	18
	9. Superficies de fierro esponja	18
	10 Aspecto de interfase en capa de laboratorio	19
	11 Aspecto de interfase en capa industrial	19
	12a. Mapeo puntual de fierro en capa industrial	20
$\mathbb{R}$	12b. Mapeo de fierro en area de capa industrial	20
	13 Mapeo puntual de fierro en capa de laboratorio	21
S	14. Mapeo de calcio en capa industrial	21
H	15. Mapeo de potasio en capa industrial	22
E	16. Mapeo de calcio en capa de laboratorio	22
A	17 Mapeo de potasio en capa de laboratorio	23
	18. Superficie del pelet de Alzada a 2000x	32
	19 Superficie del pelet de Peña Colorada a 2000x	32
	20. Superficie de refractario sin tratamiento a 500x	33
UN	21. Superficie de refractario sin tratamiento a 1000x DE NUEVO L	E33 N
	22 Mapeo de silicio en capa industrial	38
	23 Mapeo de aluminio en capa industrial L DE BIBLIOTECAS	38
	24 Mapeo de potasio en capa industrial	39
	25. Mapeo de calcio en capa industrial	39
	26. Celda con movimiento rectilineo horizontal	43
	27. Levantamiento del anillo	44
	28 Celda rotacional	46
	29. Ladrillo listo para probarse	47
	30. Fierro esponja en anillo inferior	48
	31 Comparación de capa real vs simulada	49
	32. Refractario con fierro esponja adherido	49
	33 Microreactor	51

	34 Microreactor en operación	51	
	35 Panorámica del laboratorio	52	
	36. Cortadora de muestras de ladrillo refractario	55	
	37 Muestra de ladrillo con capa	56	
	38 Fierro esponja separado del refractario	56	
	39 Tratamiento con soplete	61	
	40. Ladrillo sin tratamiento	64	
	41. Ladrillo tratado con polvo de Alúmina	64	
	42 Ladrillo tratado con polvo de ladrillo sílico-aluminoso	65	
	43 Ladrillo tratado con polvo de cemento blanco	65	
	44 Ladrillo tratado con polvo de cemento gris	66	
	45. Ladrillo tratado con polvo de magnesita	66	
	46. Ladrillo tratado con polvo de cal	67	
$\overline{\mathbf{x}}$	47. Ladrillo fundido, sin aplicar polvo	67	
	48. Ladrillo tratado con polvo de arena sílica	68	
K	49. Capa en ladrillo sin tratamiento	69	
B	50. Capa en ladrillo fundido	69	
E	51. Capa en ladrillo tratado con polvo de alúmina	70	
E.	52 Capa en ladrillo tratado con polvo de magnesita	<b>7</b> 0	
	53. Capa en ladrillo tratado con polvo de cemento blanco	71	
	54. Capa en ladrillo tratado con polvo de cemento gris	71	
	55. Capa en ladrillo tratado con polvo de cal	72	
UN	56 Desarrollo de método y equipo ONOMA DE NUEVO L	178)N	
	57 Desarrollo de método y equipo	79	(F
	58 Desarrollo de método y equipo ERAL DE BIBLIOTECAS	79	
	59. Muestra de ladrillo sin tratar a 20x	82	
	60. Muestra tratada a 20x	82	
	61. Muestra sin tratar a 500x	83	
	62. Muestra tratada a 500x	83	
	63. Ladrillo tratado ya instalado	84	

#### **1. INTRODUCCION**

#### 1.1 ASPECTOS GENERALES

Existen reactores donde el material procesado se adhiere a las paredes formando capas, en el ambiente industrial se les llama lajas, morros, etc. Este fenómeno se puede presentar, por ejemplo, en los reactores de lecho móvil y hornos rotatorios a escala industrial. Se entiende por capa una formación de material aglomerado que se adhiere a la pared de los reactores en alguna parte donde las condiciones de esfuerzos, temperatura, composición y tamaño de partícula alcanzan los valores críticos para que la capa crezca. El fenómeno de las capas generalmente implica pérdida de disponibilidad de las plantas cuando las capas se desprenden y bloquean la salida del reactor o perturban la calidad del producto. Algunas capas son bastante resistentes mecánicamente. La Fotografía 1 muestra un fragmento de una capa sacada de un reactor durante



Fotografía 1. Fragmento de una capa sacada del reactor.

En el pasado hubo varios intentos para simular en el laboratorio la formación de capas sobre las paredes de los reactores de lecho móvil en las plantas industriales de reducción directa. Un ejemplo de un equipo para tratar de simularlas se muestra en la Figura 1.



Este equipo se construyo y operó en 1983 con el fin de reproducir las capas en el laboratorio. En ese equipo solo se aplicaba una fuerza vertical sobre la muestra, los esfuerzos normales fueron hasta de 5 kg/cm<sup>2</sup> Las condiciones de operación de temperatura y esfuerzo normal eran suficientes para la formación de capas pero no se obtenía su reproducción porque el esfuerzo cortante no era aplicado

En esta tesis se presentan los resultados de un equipo a nivel laboratorio que considera la temperatura, esfuerzo normal y esfuerzo cortante en la interfase pelet-refractario como variables importantes en la formacion de capas. Este equipo hizo posible la reproducción del fenómeno a escala laboratorio dando asi oportunidad de diseñar experimentos para encontrar el mecanismo de adhesion con el que se inician las capas.

Ya conociendo el mecanismo se desarrollaron métodos y equipos para aplicar tratamientos a los refractanos de forma que la adherencia de los materiales procesados, en este caso fierro esponja,

disminuyese significativamente. El método es original (se está tramitando una patente), eficiente, y de muy bajo costo.

También se obtuvo un modelo cinético para el crecimiento de la capa en función del esfuerzo, el tiempo, y la temperatura.

#### **1.2 DESCRIPCION DEL SISTEMA A ESTUDIAR**

#### 1.2.1 EL PROCESO

Dentro de la industria siderúrgica destaca por su importancia a nivel mundial la ruta reducción directa-horno eléctrico para producir acero. El proceso HYL de reducción directa es conocido mundialmente. La Figura 2 muestra un diagrama de flujo muy simplificado de los principales equipos usados en la producción de fierro esponja. Se alimentan al reactor pelets de mineral de hierro que se transforman en fierro esponja al quitarles el oxígeno con el gas reductor. El gas reductor se produce al reaccionar el gas natural con vapor de agua en el reformador. Los equipos principales son: (1) reformador, (2) calentador, (3) enfriadores, (4) absorbedora de CO2, (5) compresores, y (6) reactor.



Figura 2 Diagrama de flujo del proceso.

#### 1.2.2 EL REACTOR

Este es un recipiente con una coraza de acero (6.1), un plenum de entrada de gas caliente (6.2), un plenum de salida de gas de enfriamiento (6.3), un plenum de entrada de gas frio (6.4), una capa de concreto refractario aislante (6.5), y una capa de ladrillo en contacto con el fierro esponja (6.6). También tiene una salida de gas reductor (6.7), una entrada de mineral (6.8), y una salida de fierro esponja (6.9)

#### 1.2.3 LAS CAPAS

Estas se forman en las posiciones 6.10 y 6.11 indicadas en la Figura 2. Son capas de material aglomerado que llegan a medir hasta aproximadamente 15 cm de espesor y entre 2 y 3 m de altura, extendiéndose algunas veces en todo el perímetro del reactor. Las Fotografías 2 y 3 muestran las marcas dejadas por las capas al desprenderse del reactor.





Cuando una capa se desprende durante la operación se presentan algunas perturbaciones en el flujo de sólidos. Cuando hay un paro programado se dedica algún tiempo a tumbarlas y sacarlas del reactor.



Fotografia 4 Sección transversal de una capa.

La Fotografía 5 muestra la cara externa de una capa.



La Tabla 1 muestra los valores de densidad y porosidad de muestras de capas sacadas de los reactores en diferentes fechas.

La densidad aparente de una capa es aproximadamente un 50% mayor a la de una partícula de fierro esponja. La composición química es basicamente hierro metálico, la Tabla 2 muestra un análisis químico típico de una capa.

Muestra	Densidad	Porosidad	Densidad	Porosidad
No.	gr/cm3	%	gr/cm3	%
1	4.0	42.2	4.2	38.4
2	3.9	45.2	4.3	36.5
3	3.8	45.1	3,7	47.2
4	3.9	43.4	4.2	38.4
5	3.8	44.8	4.2	39.5
6	3.9	43.2	4.3	37.6
7	4.0	41.5	4.4	35.7
8	3.9	42.5	4.5	35.7
9	3.9	43.9	4.8	32.1
10	4.0	42.9	4.1	41.0
11	3,9	42.4	4.1	43.2
12	3.9	42.8	5.0	29.9
13	40	42.5	4.1	39.7
TIS <b>14</b>	23,9	42.7	4.1	41.3
15	4.0	41.2	4.2	37.7
16	4.0	42.1	4.2	43.3

# Tabla 1. Densidad y porosidad de capas

Tabla 2 Composición química de capa sacada de un reactor industrial en Hylsa (2M5)

	Identificacion	%	Identificacion	%	
	Fe tot	89.040	MgO	0.670	
	Fe met.	82.700	CaO	2.380	
UNIVERS	Fe met. Fe tot	92.880	NiO+Cr2O3	0.041	EVO LEON
	FeO	7.114	CuO+CdO	0.140	R
DIRE	Fe2O3 N GI	1 158	APBODE BII	0.120	ΓECAS
	С	2 060	ZnO	0.253	
	S	0 008	TiO2	0.177	
	Р	0.033	V2O5	0.121	
	SiO2	2.450	MnO	0.264	
	AI2O3	0.790	K2O+Na2O	0.168	

La Fotografía 6 muestra una capa con refractario adherido. La Fotografía 7 muestra un corte transversal donde se aprecia la capa adherida al refractario



Fotografia 7 Corte transversal de capa con refractario (6x)

La Fotografía 8 muestra el aspecto microscópico de una capa a 1000 aumentos. Si esta fotografía se compara con la Fotografía 9, correspondiente a la superficie de los pelets, se aprecia una gran diferencia en la porosidad. Esto muestra el proceso de densificación que sucede al pasar las partículas a formar parte de la capa.



Fotografía 9. Superficies de fierro esponja (1000x).

Las Fotografias 10 y 11 muestran la interfase capa-refractario en las capas de laboratorio e industriales respectivamente



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



Fotografía 11 Aspecto de interfase en capa industrial (400x).

Las Fotografías 12 y 13 muestran los mapeos de fierro en muestras de capa adheridas al refractario a escala industrial y laboratorio respectivamente. Se puede observar que el fierro no se difunde dentro de la matriz del refractario, ésto es que el anclaje primario es mecánico. No obstante en las muestras industriales, después de un año de operación, se tiene una difusión del calcio, como se muestra en la Fotografía 14, dentro de la matriz del refractario y un desplazamiento del potasio, como se muestra en la Fotografía 15. Esto puede considerarse como parte del mecanismo de anclaje secundario ya que las capas simuladas en el laboratorio solo muestran el anclaje mecánico, Fotografías 16 y 17.



UNIVERSIÓN DAUTOR CONTRACTOR DIRECCIÓN GUNBRAL DIRECCIÓN GUNBRAL DIRECCIÓN GUNBRAL Preso Por Frero Por Frero Por Frero Por Frero Por

Fotografia 12b. Mapeo de fierro en área de capa industrial.



Fotografia 14. Mapeo de calcio en capa industrial.



Fotografia 16. Mapeo de calcio en capa de laboratorio.



# <sup>2</sup>. OBJETIVOS R SIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

1. Diseñar un equipo para simular la formación de capas en el laboratorio aplicando esfuerzo cortante en la interfase pelet-refractario con posibilidad de cambiar la temperatura, atmósfera reductora y otras variables típicas del proceso que pudieran ser importantes.

2. Entender cuales son las variables e interacciones importantes en los procesos de anclaje y crecimiento de las capas para proponer un mecanismo de anclaje de las capas en el refractario.

3. Una vez conocido el mecanismo de anclaje, proponer métodos y aparatos para aplicar un tratamiento que disminuya significativamente la adherencia del fierro esponja al refractario, y por lo tanto la formación de capas, buscando que estos métodos puedan aplicar el tratamiento a los ladrillos por separado o ya instalados en el reactor.

#### 3. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

# 3.1 PUBLICACIONES QUE SEÑALAN LA IMPORTANCIA DEL FENOMENO DE FORMACION DE CAPAS

En la literatura (2 y 3) se menciona como un problema común el acumulamiento de los sólidos granulares en partes de los sistemas de manejo y almacenamiento. Las Figuras 3 y 4 muestran como Bates (4) y Roberts (2) reconocen y describen como un problema el residuo permanente en las tolvas o partes de los sistemas de manejo. Este problema está asociado con la adhesión entre el sólido granular y la pared. Para que la acumulación de las capas tenga lugar, es necesario que las fuerzas que tienden a desprender la capa, por ejemplo la fuerza de gravedad, sean insuficientes para vencer las fuerzas de adhesión que tienden a formar la capa. Los mecanismos de adhesión han sido descritos con mayor detalle por Rumpf (15) como se muestra en la Figura 5.



Figura 4 Conceptos de friccion, cohesión, y adhesión que muestra la literatura (2) de flujo de sólidos.

•••	reacción química sinterizado fusión parcial	OO <sup>fu</sup>	erzas moleculares erzas de Van der Waals
<b>89</b>	capas adsorbidas	O 🖱 fu	erzas electrostáticas
<b>64</b>	puentes líquidos puentes de aglomerante	SNSN	fuerzas magnéticas
Ø	entrelazado		fuerzas de valencia

Figura 5. Clasificación de los mecanismos de adhesión propuesta por Rumpf

# 3 2 EJEMPLOS DE PROCESOS INDUSTRIALES DONDE EXISTE FORMACION DE CAPAS

Se sabe qué en varios procesos industriales la formacion de capas sobre las paredes de los reactores u hornos causa los problemas siguientes variaciones en la calidad , disminución de la productividad (baja el volumen activo de reaccion), paros de planta debido a la obstrucción de la salida o desprendimiento de parte del refractario cuando las capas se caen, etc. Algunos ejemplos de estos procesos son los siguientes: Hornos rotatorios que producen o tratan materiales cerámicos como los diversos tipos de cemento o escorias, hornos de tipo shaft, rotatorio, o lecho fluidizado (6) que reducen minerales de fierro La literatura (5) muestra cómo la compañía Sumitomo de Japón, después de varios años de investigacion y desarrollo, para resolver un problema de formación de capas en un horno rotatorio tuvo que recurrir al cambio de un ladrillo silico-aluminoso por uno de carburo de silicio. El cambiar los ladrillos es mucho más costoso que solo tratar la superficie de trabajo del ladrillo, sobre todo cuando se tiene que recurrir a cambiar un ladrillo comercial por uno más sofisticado.

#### 3.3 MECANISMOS DE ADHESION

La adhesión es la atracción que se manifiesta entre los átomos o moléculas de cuerpos diferentes que se encuentran en contacto. La adhesión ideal simplemente significa el trabajo reversible, por unidad de área, necesario para separar dos fases que inicialmente tienen una interfase común.

La producción de una unión entre dos materiales requiere la activación de fuerzas adhesivas. En el caso de la formación de capas, explicar el mecanismo de anclaje y crecimiento es identificar las variables decisivas y su interacción en el proceso, entre las partículas de fierro esponja y la pared que produce una unión adhesiva con una determinada resistencia, porosidad y estructura. Al conocer las variables importantes se podrá seleccionar el mecanismo ya publicado que mejor concuerde o proponer uno diferente

A continuación se analiza brevemente cada uno de los mecanismos de adhesión reportados en la literatura, descartando aquellos que no influyen en el mecanismo de fijación o crecimiento de las capas

Mecanismos de adhesión que no tienen lugar en este fenómeno:

#### 1. Fuerzas de Van der Waals

La fuerza de Van der Waals es una atracción entre átomos y moléculas aun cuando no están cargados eléctricamente, resulta de las interacciones entre los momentos dipolares fluctuantes debido a la mobilidad de los electrones y actua en todas las combinaciones de la materia dentro de la distancia de influencia de estas interacciones, aproximadamente 1000 Å. London en 1930 (20) demostró la existencia de este tipo de fuerza eléctrica entre átomos. Esta fuerza es conocida como fuerza de dispersion. Esta fuerza es siempre atractiva y surge del hecho que aun los átomos neutros constituyen sistemas de cargas oscilantes porque tienen un núcleo positivo y electrones negativos. La fuerza de dispersión depende de la propagación de campos eléctricos oscilantes o, alternativamente, del intercambio de fotones virtuales entre átomos; presumiblemente, ésta se propaga a la velocidad de la luz en el medio.

2. Potencial electrostático de contacto

Además de las fuerzas de Van der Waals, dos materiales en contacto desarrollan un potencial de contacto que da lugar a una fuerza de atraccion electrostatica. El estado de energia local de las superfícies y las funciones de trabajo de los electrones, las cuales dependen de los materiales, son los factores decisivos que desarrollan el potencial de contacto

3, Cargas electrostáticas en exceso

Para los conductores, las cargas en exceso se balancean al entrar en contacto. Para no conductores, ellas producen fuerzas de atracción las cuales se calculan con la fórmula de Coulomb.

El papel que pudieran jugar estas tres fuerzas en la formación de capas tiene que ver con mantener las partículas menores de 1000 Angstroms cerca de la pared hasta que puedan ser intoducidas a los poros del refractario empujadas por otras partículas o por el gas. Sin embargo estas fuerzas no pueden ser las determinantes en el mecanismo de anclaje y crecimiento de las capas porque de ser así tambien habría capas en el reactor piloto que produce 1Ton/hr de fierro esponja y usa el refractario con las mismas características que el reactor industrial. En el reactor piloto no se forman capas.

4. Atracción magnética.

No es factible que ésto influya en la formación de las capas porque el refractario no es magnético, ademas a las temperaturas existentes en la zona de formación de capas tampoco el fierro esponja es magnetico

5 Puentes liquidos

6. Presión capilar dentro de poros llenos de líquido

7 Unión por agentes altamente viscosos

Estos mecanismos, 5, 6, y 7, no pueden influir en la formación de capas porque no existe una fase líquida, diferente al fierro esponja y al refractario, que produzca la unión.

8 Puentes solidos

A temperaturas elevadas los puentes solidos se pueden desarrollar por difusion de moleculas de una particula a otra en los puntos de contacto. Los puentes solidos también se pueden hacer por reacción química, cristalizacion de substancias disueltas, pegamentos que endurecen y solidificación de componentes fundidos

8 1 Sales que cristatizanCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

8.2 Aglutinantes que se endurecen

8.3 Puentes o uniones originados por tusion con posterior solidificación

8 4 Puentes originados por sinterizado

8.5 Puentes formados por reaccion química o difusion por diferencia en concentración

Para que 8.1 y o 8.2 influyeran en el mecanismo de formación de capas sería necesaria la acción de un agente externo diferente al refractario y al fierro esponja

Para que 8.3 u 8.4 fueran considerados se tendria la formación de una union continua entre el fierro esponja y el refractario. Se puede observar en las Fotografías. 10 y 11 que tal cosa no existe. Se puede diferenciar claramente cual es refractario y cual es fierro esponja. Cuando se

hace un mapeo con la sonda del microscopio electrónico, Fotografías 12 y 13, se observa como el nivel de fierro es el esperado en el refractario, tanto en las capas de laboratorio como en las industriales. Por lo tanto no hay una sola fase sinterizada o fundida que tenga igual composición a uno y otro lado de la interfase.

Mecanismos de adhesión que si tienen lugar en este fenómeno:

Mecanismos 8.5, difusión o reacción química.

Las Fotografías 14 y 15 muestran que en las capas del reactor industrial hay una zona de aproximadamente 5 micras en el refractario contiguo a la interfase donde existen una concentración más baja de potasio y una concentración más alta de calcio que en el resto del ladrillo, ésto implica que el mecanismo 8.5 está presente. Las Fotografías 16 y 17 muestran el mapeo de la microsonda aplicado a una capa de laboratorio. La Fotografía 17 muestra que el potasio sigue en su lugar aunque se aprecia una tendencia al enriquecimiento de las zonas cercanas a la superfície, como si el potasio se estuviese difundiendo lentamente para salir del refractario. La Fotografía 16 muestra una difusión incipiente del calcio aunque en ésta es mucho menos claro, o quiza despreciable, comparado con la capa industrial.

Mecanismo 9, entrelazado o anclaje mecanico

Dado que se observa claramente, tanto en la capa industrial como en la de laboratorio, que hay una separación química del fierro a uno y otro lado de la interfase pero existe un contacto intimo entre fierro esponja y refractario, podemos formular la hipótesis que el mecanismo de anclaje primario es físico, debido a la penetración del fierro esponja en los poros impulsado por los esfuerzos cortantes, esto implica la presencia del mecanismo 9. Tambien podemos decir que existe un anclaje secundario, que sucede despues del mecanico, el cual no se distingue claramente en las capas de laboratorio, que consiste en la difusion del calcio dentro del ladrillo impulsado por un gradiente de concentración

No obstante que el sinterizado (84) se descarto como mecanismo iniciador del anelaje, este toma parte en el aumento de resistencia de las anelas y crecimiento de las capas porque las partículas de fierro esponja se unen, disminuyendose la porosidad y aumentando la resistencia, en parte impulsadas por la energia de superfície a tal grado que la densidad de la capa es hasta un 50% mayor que la de la particula de fierro esponja

Por lo tanto el mecanismo propuesto por esta tesis para el anclaje sería como sigue: se inicia por la extrusión o penetración mecánica de los finos del fierro esponja a los poros o grietas del refractario con el subsecuente sinterizado que da resistencia al ancla sobre la cual después crece la capa. Este mecanismo sería el generador de las anclas y explicaría también el crecimiento al penetrar los finos y sinterizarse dentro de los poros de la capa. Simplemente el pelet, blando y poroso, al arrancársele pequeños fragmentos, debido a los

## esfuerzos cortantes contra las aristas de la superfície y orillas de los poros, penetran éstos por extrusión o empujados por el mismo pelet a los poros para después sinterizarse y dar lugar al proceso ya explicado.

Otra posibilidad es que los finos generados por la fricción con la pared u otros mecanismos se adhieran a la pared por las fuerzas 1, 2, y 3 y después sean empujados dentro de los poros continuando con el proceso de sinterizado y crecimiento ya descrito. Otra posibilidad es una combinación de ambos; 1, 2, 3, y 8 5, 9

En base a lo observado en el laboratorio, planta piloto, y planta industrial, se prefiere elegir solo los mecanismos 9 y 8 5 ya que los mecanismos 1, 2, y 3 se pueden eliminar tentativamente perque en la planta piloto tambien debe de haber finos que se puedan adherir a la pared por fuerzas de Van der Waals así como que se puedan meter a los poros pero nunca se han observado capas Si acaso el mecanismo 1 está presente es en forma secundaria. En las plantas piloto e industrial se tienen composiciones de gases y solidos, perfiles de temperatura, y flujos por unidad de area muy similares. Todo ésto debe de ser así para que el proceso pueda funcionar bien quimicamente La mayor diferencia entre planta piloto e industrial esta en el nivel de esfuerzos en la pared Esto indica que la formación de capas está directamente relacionada con el nivel de esfuerzo cortante en la pared. Reconociendo esta situación, desde el principio que se intentó simular la formación de capas, ver Figura 1, se hicieron experimentos a escala de banco pontendo especial atención a tener el nivel de esfuerzos adecuados pero no se consideró que el esfuerzo cortante era el importante. Desarrollar el equipo para aplicar esfuerzos cortantes era complicado Lo que posibilito el desarrollo de esta forma de probar fue el poner ventanas a los equipos operando a alta temperatura para poder observar y controlar la aplicación de los esfuerzos y el suministro de material a la superficie de contacto. El diseño de este equipo es una de las aportaciones de esta tesis

Resumiendo, los mecanismos 1-2, y 3 quedan descartados como indispensables en base a que no se han detectado capas en la planta piloto donde tambien ha habido muchos finos en algunas condiciones de operación. Los mecanismos del 4 al 8-4 quedan descartados por definición y en base a lo observado en el microscopio electronico. Por lo tanto todo indica que la variable clave para el anclaje y crecimiento es tener un cierto nivel de esfuerzo cortante. Esto se investigo con el diseño de experimentos en la sección para determinar el mecanismo.

34 LA ECUACION DE RUMPEPARA EL CALCULO DE ESFUERZOS PUNTUALES

La ecuación de Rumpf (8) ver descripción en Apendice 12.1, se puede usar para el calculo de fuerzas puntuales entre las particulas en una cama empacada en función de la porosidad de cama el diametro de particula, numero de coordinación, y el esfuerzo sobre la cama

Esta ecuación nos muestra que en los puntos de contacto existe un efecto multiplicativo de la fuerza para ciertas configuraciones geométricas de la cama. Esto quiere decir que si por ejemplo el esfuerzo sobre la cama es de 1Kg/cm<sup>2</sup>, la fuerza puntual, para los parámetros típicos de una cama de fierro esponja, puede ser de hasta 2.5 Kg/punto de contacto.

### 3.5 REFORZAMIENTO DE LAS FUERZAS ADHESIVAS MEDIANTE LA DEFORMACION DE LAS SUPERFICIES EN CONTACTO

Por los efectos de las fuerzas de atracción y de presión de contacto adicional, los cuerpos están sujetos a deformaciones elásticas y plásticas. En la literatura (15) se menciona que generalmente el aumento de la fuerza adhesiva debido a la deformación elástica no juega un papel importante. Sin embargo en el caso de la deformación plástica el aumento en la fuerza adhesiva puede ser más importante.

Se ha reportado (15) que la fuerza adhesiva promedio de las partículas en contacto con una pared o superficie plana ha aumentado hasta por un factor de 10 cuando se sometieron a esfuerzos a compresión Este reforzamiento de las fuerzas adhesivas se ha explicado por la deformación de las nanorugosidades de dimensiones de 10 - 30 Å. La presión de contacto deforma las rugosidades y en consecuencia la distancia entre la partícula y la pared disminuye, aumentando las fuerzas adhesivas considerablemente. Es bien conocido en la literatura el reforzamiento con el tiempo de los enlaces adhesivos con la ayuda del sinterizado y la deformación viscoelástica provocada por las fuerzas externas como la generada por el propio peso del sólido. Para la formación de cuellos de sinterizado entre dos esferas impulsados por la tensión superficial y la presión de contacto se ha reportado (15) la siguiente fórmula:

# IVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEO DIRECCIÓ $\begin{pmatrix} b \\ x \end{pmatrix}^2 = \left(\frac{4\gamma}{5x} + \frac{2F_t}{5\pi x^2}\right) \frac{t}{7}$ BIBLIOTECAS

En esta fórmula Ft = F0 + Fp, siendo Fp la fuerza externa y F0 la fuerza adhesiva. t es el tiempo,  $\eta$  la viscosidad,  $\gamma$  la tensión superficial, x el diámetro, y b el diámetro del cuello de sinterizado. Se supone que la resistencia a la deformación está basada en un modelo de flujo viscoso.

#### 3.6 EL AREA REAL DE CONTACTO ENTRE DOS SUPERFICIES

Roberts et al.(29) mencionan que la interacción entre el sólido granular y la pared depende de las siguientes propiedades del sólido granular: tamaño de partícula, composición química, temperatura, dureza, rugosidad, tiempo de almacenamiento; y las siguientes propiedades de la pared: dureza de la superficie, rugosidad, composición química y vibraciones. La Figura 6 muestra diversos modelos de rugosidad de la superficie de la pared como los propone Ooms (28).



Figura 7. Modelos de rugosidad de partículas.
Las Fotografías 18 y 19 tomadas con el microscopio electrónico muestran el tamaño de las protuberancias de los pelets de fierro esponja.



Fotografia 19. Superficie de pelets de Peña Colorada a 2000x.

Las fotografías 20 y 21 muestran la superficie del refractario.



Fotografia 21. Superficie de Refractario sin tratamiento a 1000x.

Con estas imagenes en mente podemos estimar la multiplicación de los esfuerzos puntuales debido a la geometria de la cama y a la geometria de las rugosidades. Por lo tanto es comprensible que los esfuerzos puntuales iniciales lleguen a ser de 100 a 1000 veces mayores que los esfuerzos sobre el area aparente de la particula en el punto de contacto. Por esto el material fluye plasticamente en algunos puntos hasta lograr un equilibrio de fuerzas. En seguida, si la temperatura es suficientemente alta, el sinterizado continua disminuyendo - la porosidad e incrementando aun mas el area de contacto reforzando simultaneamente el enlace.

Existe evidencia (20) de que aun superficieis de apariencia muy lisa son irregulares en una escala molecular de distancias. La naturaleza de tales irregularidades puede ser estudiada por microscopia electronica. A resoluciones de 10 Angstroms se pueden apreciar imperfecciones, escalones, etc sobre la superficie, así como las marcas dejadas por una superficie que se desliza sobre otra. Tecnicas de difraccion de electrones de baja energia han proporcionado mucha informacion acerca de las estructuras superficiales. Recientemente también el microscopio de fuerza atomica se ha usado para estudiar fenomenos superficiales. Los resultados de tales estudios han dejado claro que las superficies de materiales cristalinos pueden tener escalones bastante irregulares de cientos o miles de angstroms de profundidad y que superficies lapeadas o lijadas pueden ser bastante irregulares en esta escala de distancias. Aun superficies de metal pulidas no son realmente lisas

Como resultado de la naturaleza irregular, aun de las mas lisas superficies disponibles, dos superficies que se ponen en contacto se tocaran solo en regiones aisladas. De hecho en el contacto inicial, uno esperaria a lo maximo tener solamente tres puntos de contacto, pero aun para cargas muy pequeñas, el esfuerzo en esos puntos sería suficiente para causar deformacion que produciría múltiples contactos. Las regiones iniciales de contacto parecerían como en la Figura 8.



Figura 8. Modelo de contacto inicial entre dos superficies.

Si mediante la ecuación de Rumpi se estimo una fuerza de hasta 2.5 Kg en el punto de contacto, y tomando en cuenta que las areas reales son del orden de 100 a 1000 veces menores que el area aparente, entonces los esfuerzos en los puntos reales de contacto pueden llegar hasta 250 ~ 2500 Kg/cm<sup>2</sup>. Obviamente mucho antes de llegar a ese valor el material fluye plasticamente incrustándose en el primer poro o grieta en su trayectoria. Esto también explica el reforzamiento de los enlaces adhesivos impulsado por la deformación plastica. Por experiencia en el biqueteado en la planta piloto de llvisa, se sabe que el fierro esponja fluve plasticamente v disminuve su porosidad dramaticamente cuando a temperaturas mayores o iguales a 650 C es compactado con una presión de aproximadamente 1000 Kg/cm<sup>2</sup> en adelante. Creemos que lo mismo esta sucediendo en los puntos de contacto entre pelets y pared de refractario. Esto permite formular la hipótesis de que los mecanismos de anclaje y crecimiento de la capa se deben en parte a la extrusion de los finos o protuberancias de la superfície del fierro esponja dentro de los poros del refractario o de la capa.

En resumen, ha sido bastante claro que el contacto entre dos superficies esta limitado a una pequeña fraccion del area aparente y que como una consecuencia de esto se pueden desarrollar altos esfuerzos locales. Por lo tanto, cuando dos superficies se ponen en contacto, la presion es extremadamente alta en los pocos puntos iniciales de contacto, y la deformacion inmediatamente ocurre. Este flujo plastico continúa hasta que la presión local llega a un valor característico de esfuerzo de cedencia del material mas suave. Normalmente el area real de contacto A se determina por la presion de cedencia Pm y la carga W.

Para la mayoría de los metales, Pm esta en el rango de 10 a  $100 \text{Kg/mm}^2$ , de forma que en un experimento de fricción con una carga de 10 Kg, el área de contacto real sería ciertamente del orden de  $0.001 \text{ cm}^2$ .

Un aspecto interesante de la interacción partículas-pared es la manera en la cual el área de contacto cambia cuando hay deslizamiento. Este cambio se puede medir ya sea por conductividad en el caso de metales, o por la adhesión normal, o sea, la fuerza para separar las dos superficies. Como un ejemplo de este efecto de los esfuerzos cortantes, se ha medido (20) que una bola de acero presionada brevemente contra una superficie de Indio con una carga normal de 15g requirió aproximadamente los mismos 15g para separala. Sin embargo cuando se deslizaba, un coeficiente de fricción de 5 fué medido y, al detenerla, la fuerza normal requenda para separarla se había elevado hasta 100g La relación de 100g a 15g se puede tomar como la relación de las áreas de contacto en ambos casos, <u>ésto indica que los esfuerzos cortantes</u> generaron casi 7 veces más área que los <u>esfuerzos normales</u>.

#### 3.7 PROPIEDADES DE ALGUNAS FASES DE L'EADRIELO Y DEL FIERRO

La l'abla 3 muestra algunas propiedades encontradas en la literatura. Lo importante es la diferencia en dureza entre las fases del refractario y el fierro.

Identificación	l orinula	Liusion	Dure/a	Densidad
Silimanita	<u>AI</u> 2O3-SiO2	ריר	65-75	3 23-3 27
Mulita	3AI2O3-2SiO2	1810	6-7	
Corundum		2050	9	3 95-4 10
Tridinita	Si()2	1710	7	2 65
Fierro	le le	1535	4-5	7 85

Tabla 3 Propiedades de algunas fases del ladrillo y el fierro

\* a esta temperatura se transforma en Mulsta

# 4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DEL LADRILLO SIN TRATAMIENTO Y DEL FIERRO ESPONJA

La Tabla 4 muestra los datos dados por el fabricante respecto a la porosidad y el analisis químico del ladrillo La Tabla 5 muestra los analisis medidos en el laboratorio de Hylsa

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE N

Tabla 4 Porosidad y macroanalisis químico

DIRECCILadrillo refractario (datos del fabricante)

Porosidad aparente	00	11.0 -15.0
Densidad	gr cm3	2.26 - 2 36
Analisis Químico		
<u>SiO2</u>	00	<u>51.0 - 5</u> 5 0
AI2O3	00	42.0 - 45.0
Fe2O3	00	15-2.5
CaO	%	0.2 - 0.8
MgO	° o	00-0.5
T1O2	υ <sub>0</sub>	1.2 - 2.2
Na2O + K2O	%	0.5 - 1.0

ΓECAS

#### 3.7 PROPIEDADES DE ALGUNAS FASES DE L'EADRIELO Y DEL FIERRO

La l'abla 3 muestra algunas propiedades encontradas en la literatura. Lo importante es la diferencia en dureza entre las fases del refractario y el fierro.

Identificación	l orinula	Liusion	Dure/a	Densidad
Silimanita	<u>AI</u> 2O3-SiO2	ריר	65-75	3 23-3 27
Mulita	3AI2O3-2SiO2	1810	6-7	
Corundum		2050	9	3 95-4 10
Tridinita	Si()2	1710	7	2 65
Fierro	le le	1535	4-5	7 85

Tabla 3 Propiedades de algunas fases del ladrillo y el fierro

\* a esta temperatura se transforma en Mulsta

# 4. CARACTERIZACIÓN DE LAS SUPERFICIES DEL LADRILLO SIN TRATAMIENTO Y DEL FIERRO ESPONJA

La Tabla 4 muestra los datos dados por el fabricante respecto a la porosidad y el analisis químico del ladrillo La Tabla 5 muestra los analisis medidos en el laboratorio de Hylsa

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE N

Tabla 4 Porosidad y macroanalisis químico

DIRECCILadrillo refractario (datos del fabricante)

Porosidad aparente	00	11.0 -15.0
Densidad	gr cm3	2.26 - 2 36
Analisis Químico		
<u>SiO2</u>	00	<u>51.0 - 5</u> 5 0
AI2O3	00	42.0 - 45.0
Fe2O3	00	15-2.5
CaO	%	0.2 - 0.8
MgO	° o	00-0.5
T1O2	υ <sub>0</sub>	1.2 - 2.2
Na2O + K2O	%	0.5 - 1.0

ΓECAS

	Identificación	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	
	Fe total	0.510	0 310	0 2 1 0	
	Fe2O3	0 729	0 443	0.300	
	С	0 040	0 020	0.020	
	S	0 002	0 001	0.002	
	Ρ	0 058	0 056	0.088	
	SiO2	53 300	52 280	53.240	
	Al2O3	42 640	43 950	43.040	
TON	MgO	0 180	0 184	0.198	
	MnQ	0.038	0 0 3 6	0.040	
ALERE F	CaO	0 230	0 246	0.280	
8	NIO	0 000	0 002	0.014	
ST ST	61203	0.040	0.040	0 048	
E X	Рыс)	0.000	0.000	0 000	
EXIC	ZnO O	0 000	0 000	0.000	
	102	1 980	1 960	2 170	
	V205	0.026	0 026	0 026	
	CuO	0 072	0 020	0.036	
	Na2O	0.046	0117	0.064	VOLEÓN
UNIVER	K20 A	0 143	0 324	0 190	VU LEUN
DIDI	CdO	0.018	0 018	0 044	
DIRE	LUCIUN G	ENERA	LDEB	IRFIGU	ECAS

Tabla > Analisis del fadrillo en HYL

## MICROANALISIS QUIMICO

Las fotografías de la 22 a la 25, y la Figura 9, muestran los mapeos, mediante el microscopio electronico, de los principales elementos químicos que forman el ladrillo. Se observa que hay concordancia entre el analisis micro y el macro, excepto en la zona de la interfase del ladrillo ya que en esta hay una disminución del potasio que es sustituido por el calcio.



Fotografia 23. Mapeo de aluminio en capa industrial.



Fotografia 25. Mapeo de calcio en capa industrial.



figura 9 Analisis de superfície de ladrillo por espectroscopia de rayos x (EDX). EÓN

CARACH RIZACION DEL HILRRO ESPONJA La Labla 6 muestra los valores de porosidad medidos a 5 muestras de pelets

Muestra	Porosidad
Número	%
1	58.04
2	61 22
3	61.68
4	60.26
5	58 61

#### 1 abla 6 Porosidad del fierro esponja

La Tabla 7 muestra un analisis químico típico del fierro esponja.

Fc tot 89 27   Fe met. 83 92   Met. 94 01   FeO 6 66   C 2 23   S 0 012   P 0 024   StO2 2.16   MgO 0 54   CaO 2.21   A12O3 0 74		ESPECIE	° o I·N PI:SO
Fe met 83.92   Met 94.01   FeO 6.66   C 2.23   S 0.012   P 0.024   StO2 2.16   MgO 0.54   CaO 2.21   Al2O3 0.74		Fc tot	89 27
Met 94 01   FeO 6 66   C 2 23   S 0 012   P 0 024   StO2 2.16   MgO 0 54   CaO 2.21   Al2O3 0 74		Fe met	83 92
FeO 6 66   C 2 23   S 0 012   P 0 024   StO2 2.16   MgO 0 54   CaO 2.21   Al2O3 0 74	n.	Met.	94 01
C 2 23 S 0 012 P 0 024 StO2 2.16 MgO 0 54 CaO 2.21 A12O3 0 74		FeO	6 66
S 0 012   P 0 024   StO2 2.16   MgO 0 54   CaO 2.21   Al2O3 0 74		С	2 23
P 0 024 StO2 2.16 MgO 0 54 CaO 2.21 Al2O3 0 74		S	0 012
StO2 2.16   MgO 0.54   CaO 2.21   Al2O3 0.74		Р	0.024
MgO 0 54 CaO 2.21 Al2O3 0 74		StO2	2.16
CaO 2.21 Al2O3 0.74		Mg()	0 54
Al2O3 0 74	よ シ	CaO	2.21
	M	Al2O3	0 74
Otros 1.50		Otros	1.50
	$\geq$	Õ	

Tabla 7 Analisis químico típico del fierro esponja

En base a lo encontrado en la literatura, las propiedades mostradas en las tablas de la 3 a la 7. las figuras de la 6 a la 9, y las Fotografias 18 a 21 se explica que la falla a corte ocurra en el fierro esponja. Por lo tanto, parte de las partículas que entran a los poros del refractario son las que se generan por la interacción de las duras superficies del refractario con la superficie menos dura y mucho más porosa del fierro esponja.

Con estas observaciones, con lo investigado en la literatura y algunos cálculos se empezaron a formular y analizar hipótesis con respecto al mecanismo de anclaje y crecimiento. Las siguientes respectores tratan en detalle el desarrollo de la investigacion.

## 5. BALANCE DE FUERZAS Y CALCULO DEL ESFUERZO NORMAL A LA PARED DEL REACTOR

Antes de diseñar el equipo y los procedimientos para simular la formación de las capas fue necesario calcular los perfiles de esfuerzos normales y cortantes a la pared del reactor. Un ejemplo de esos cálculos se encuentra en el Apéndice 12.2. Se puede observar que el maximo esfuerzo normal a la pared del reactor 3M5 en su zona cónica es de aproximadamente 2 8 Kg/cm<sup>2</sup>. Tomando en cuenta lo calculado para varios valores de los parámetros se decidió considerar como representativo del máximo esfuerzo normal un valor de 3.1 Kg/cm<sup>2</sup> para el reactor piloto.

Ya con los esfuerzos calculados se diseñó equipo para intentar formar una capa en el laboratorio.

#### **6. EXPERIMENTACION**

#### 6.1 CELDA DE CORTE CON MOVIMIENTO RECTILINEO HORIZONTAL

Antes de hacer un diseño de experimentos más completo, se decidió probar la hipótesis de la importancia del esfuerzo cortante. La primera celda que se usó se muestra en la Figura 10 y en la Fotografia 26.



Figura 10. Esquema de celda con movimiento rectilíneo horizontal.



DIR Fotografia 26. Celda con movimiento rectilineo horizontal. ECAS

Esta celda permitía una operación de máximo 5 ciclos antes de que se perdiera la muestra por el levantamiento del anillo que la contiene y empuja. La Fotografía 27 muestra la operación en caliente y el levantamiento del anillo que obliga a detener la prueba. Este tipo de arreglo es útil para medir coeficientes de fricción pero no es adecuado para operar suficientes ciclos como se requiere para formar una capa.



## 62 CEI DA DE CORTE ROTACIONAL

Para lograr tiempos de operacion mas largos se cambio el diseño a una celda rotacional Para evitar el derrame de la muestra conforme se aplica esfuerzo normal y movimiento, se invirtio la posicion del refractario a la parte superior y la muestra a la parte inferior, siendo esta empujada hacia arriba conforme se consumia La Figura 11 y la Fotografía 28 muestran el arreglo de la celda rotacional



Figura 11. Celda rotacional.

.



#### El procedimiento utilizado es el siguiente

Se corta el ladrillo refractario y se monta en el anillo superior de la celda como se muestra en la Fotografía 29. Se prepara la muestra de fierro esponja con una granulometria  $\pm$  9.5 mm -15.9 mm y se llena el anillo inferior de la celda como se muestra en la Totografia 30. Se coloca y se fija la celda dentro de la mufla. Se coloca el termopar en contacto con el fierro esponja. Se empuja el fierro esponja hacia arriba para asegurar el contacto con el refractario y evitar el contacto con el anillo metalico. Se cierra y se purga el horno con flujo de N2, 20 lts/min. Se enciende la mufla pasando N2, y controlando la temperatura hasta estabilizarla en 800.°C. Se coloca el pelo encima del plato para consolidar la muestra a  $0.4 \text{ kg/cm}^2$ 

Se hace girar el anillo superior para transmitir esfuerzo cortante a la interfase pelet-refractario, controlando la velocidad tangencial entre 3 y 5 cm/min que es aproximadamente la velocidad del material en el reactor. Se verifica la separación entre los anillos contínuamente. En caso necesario, se empuja la muestra hacia arriba y se continúa la rotación hasta terminar la muestra o acumular 10 horas de operación. Se quita la consolidación (esfuerzo normal), se apaga la mufla, y se deja enfriar con flujo de N2. Se corta el flujo de N2, se abre la mufla, y se saca la celda. Se toman las fotografías para verificar el estado final del refractario.



Fotografia 29 Ladrillo listo para probarse.



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Las Fotografía 31 muestra la comparacion entre los trozos de la capa real y la capa simulada La Fotografía 32 muestra el refractario con el fierro esponja pegado

De esta forma se confirmo nuestra hipotesis el esfuerzo cortante es una variable importante en el proceso de generacion de capas. Ya con este resultado se procedio a hacer un diseño de experimentos mas elaborado para estudiar el mecanismo de fijación.



Fotografia 32. Refractatio con lierro esponja adherido

#### 6.3 EXPERIMENTACION PARA ESTUDIAR MECANISMO DE ADHESION

Debido a la cantidad de recursos requeridos para operar el equipo a escala banco se decidió diseñar un microreactor para la simulacion de capas tomando en cuenta más variables. La Figura 12 muestra un esquema del mismo. Las Fotografías 33 y 34 muestran el microreactor en operación. La Fotografía 35 muestra una panorámica donde se ve el microreactor, los rotámetros y el controlador de temperatura.



Figura 12. Esquema de microreactor.



Fotografia 34 Microreactor en operación



Fotografía 35 Panoramica del laboratorio.

## 6.3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Cuando se estudia un fenomeno complejo, como es identificar el mecanismo de la formación de capas, inicialmente se considera que muchas variables pueden tener efecto en la variable dependiente o respuesta En estos casos se recomienda usar los diseños fraccionados. Estos reducen el tiempo y costo de la experimentación. En estos diseños se reduce el número de corridas experimentales en base a agrupar algunas de las variables principales con las R interacciones. En seguida se usa el analisis de varianza para identificar cuales grupos son los importantes. En seguida se aplica el conocimiento fisicoquímico del sistema para sugerir cuales de las variables o interacciones de cada grupo son las realmente importantes. Obviamente es recomendable confirmar estas conclusiones con otros experimentos. Esta confirmación se hará con la obtencion del tratamiento para evitar la formacion de capas y en la obtencion del modelo cinético de crecimiento de la capa. En el estudio de las capas se consideraron 9 variables en el diseño de experimentos inicial. Algunas que, después de lo observado hasta el momento, son obviamente importantes como lo es el nivel de esfuerzo, otras porque son típicas del proceso y pueden tener una interaccion importante o bien se les quiere descartar de una manera objetiva. Las variables consideradas son las siguientes: esfuerzo, temperatura, adición de cemento, tipo de pellet, % de metalización, % de carbono, velocidad, tiempo, y tipo de gas. Después se corrieron

otros diseños para la confirmación de las variables importantes encontradas en esta etapa. La Tabla 8 muestra el diseño seleccionado para estimar cuales de las nueve variables son importantes La columna con el encabezado Cem indica si se aplicó o no cemento. Met significa la relación de fierro metalico a fierro total en el pelet. A y PC significan que se usaron pelets de dos tipos de minerales diferentes. Alzada y Peña Colorada

	l-sp	Gas	Cem	Pelet	Met	C	Vel	Гіетро	Esfuerzo	Temp	Capas	1
		• • • • •	-		٥ <sub>₽</sub>	0 0	RPM	min	Kg/cm <sup>2</sup>	C	(gr) 10 <sup>3</sup>	đ
	1	CO	_ SI	A	95	35	0	1 <b>1</b>	3.1	950	02	-
	2	H2	SI	٨	95	01	30	1	3.1	950	76.8	
	3_	<u>H</u> 2	SI	A	95	_3 5	0	30	01	600	0.1	1
	4	$\underline{CO}$	NO	PC	85	3.5	30	Î I	31	950	14.7	
ONC	5	CO	SI	Δ	85	35	30	30	0.1	950	0.1	
AT THE	6	CO	NO	PC	95	01	_ 30	1	3.1	600	0.3	1
TALERE FLA	1 M M	H2	NO	PC	85	35		30	0.1	600	0.0	
VERITAT	IS <b>8</b>	CO	SI_	_PC	85	0.1	30	30	3.1	950	29.7	
	9	H2	NO	A	85	3.5	0	1	0.1	950	0.0	
	10	H2	NØ	PC	95	01	30	30	0.1	950	0.6	1
H	N	CO	NO	$\Lambda_{-}$	95	[01	0	30	3.1	950	1.9	
	12	<u>H2</u>	NO	Λ	85	01	30	30	3.1	600	45.7	
	13	H2	SI	A	85	0.1	0	30	0.1	950	0.2	
	14	CO	SL	Α	85	0.1	0		3.1	600	0.0	
	15	CO.	SL	Α	95	01	_ 30	30	01	600	2.1	
	16	CO.	_SL_	PC	95	35	30	30	3.1	600	7.1	
	17	CO	SI	PC	85	3.5	0	1	0.1	600	0.0	
<b>UNIVERS</b>	18	CO	NO	A	95	3.5	30/	AID	EONI	600/	0.7	EÓN
	19	<u>H</u> 2	SI .	PC	95	35	30	1	0.1	950	1.8	
	20	CO	NO.	PC	95	35	_ 0		0.1	950	0.0	
DIKE	ΔĒ	CO	NO	JÆI	85	01	30	EBI	ROIO	950	0.4	
8	22.	H2_	NO	PC	95	35	0	1	3.1	600	0.0	
	23	<u>H</u> 2.	51	PC :	95	01	0	30	3.1	600	0.0	
	24	H2 .	SL.	PC	85	01.	30	Ĩ.	0.1	600	0.8	
	25_	C()	N()	A	85	35			31	600	0.5	
_	26	H2 .	SI I	PC ]	85	35	()	30	31	950	0.0	
	27	112	NO	PC	85	01	0_1	1	3.1	950	_0.3	
	28	H2	NO	Λ	95	35	30	30	3.1	950	112.3	
	29	112	NO	A	95	0.1	0	1	0.1	600	0.0	
c c	_30	CO	NO	PC [	85	0,1	0	30	0.1	600	0.0	
	31	CO	SI	PC	95	01	0	1	0.1	950	0.0	
	32	H2	SI	A	85	35	30	1	3.1	600	3.3	

Labla 8 Diseño de experimentos y resultados

#### 6.3.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental se muestra en la Figura 12 y en las Fotografías 33 y 34. Los principales componentes son los siguientes:

 Coraza de reactor de acero al carbón, 2. Celda de carga para medir esfuerzo aplicado a la muestra, 3. Porta muestra de refractario, 4. Porta muestra de pelet, 5. Motor y engranes para hacer girar el pelet, 6. Resistencia eléctrica para calentar, 7. Aislante, 8. Termopar, 9. Controlador e indicador de temperatura, 10. Cilindros de gas reductor y nitrógeno, 11. Rotámetros para medir flujo de gas.

#### 6.3.3 EXPERIMENTOS

En seguida se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en cada una de las pruebas. Se corta y se seca la muestra de ladrillo. La Fotografía 36 muestra la cortadora de refractario. Se coloca la muestra del ladrillo en el portamuestra. Se pasa flujo de nitrógeno. Se precalienta hasta la temperatura deseada. Se calibra la velocidad angular contando las revoluciones y tomando el tiempo con un cronómetro. Se fija el pelet en el portapelet usando cemento refractario. Se aplica cemento al pelet en una suspensión de 15 partes de cemento gris por 100 partes de agua en peso. Se cambia el flujo de nitrógeno por gas reductor. Se coloca el pelet dentro del reactor y se esperan dos minutos para que la superficie se caliente. Se pone el pelet en contacto con el refractario y se aplica el esfuerzo normal. Se hace girar el pelet sobre la muestra de refractario para aplicar el esfuerzo cortante. Se quita el esfuerzo normal. Se sustruye el gas reductor por nitrógeno. Se saca el pelet y la muestra de refractario. Se enfria la muestra en atmosfera de nitrogeno. Se saca la muestra de refractario del enfriador cuando la temperatura sea menor de 70 C. Se desprende la capa y se tritura para separar el fierro magnéticamente. Se pesa la capa en la balanza analitica



Fotografía 36 Cortadora de muestras de ladrillo refractario DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 6.3.4 RESULTADOS

La Fotografia 37 muestra refractario con el fierro esponja adherido 1 a l'otografia 38 muestra el fierro esponja separado con el iman despues de triturar la muestra listo para pesarse en la balanza analitica



Lotografia 58 Electro e ponja - eparado del refractario

La Tabla 9 muestra los resultados del análisis de varianza. La nomenclatura de esta tabla es la siguiente: A representa la variable tipo de gas (H2 ó CO), B representa la variable de aplicación de cemento ( si ó no), C representa la variable tipo de pelet (Alzada ó Peña Colorada), D representa la variable nivel de metalización del pelet (85 ó 95%), E representa la variable porciento de carbón del pelet (0.1 ó 3.5%), F representa la velocidad angular (0 ó 30 RPM), G representa el tiempo que dura el experimento (1 ó 30 minutos). H representa el esfuerzo normal aplicado (0,1 ó 3,1 Kg/cm<sup>2</sup>), I representa la temperatura (600 ó 950°C). En la literatura (14) se encuentran detalles de los significados y la forma de calcular los conceptos siguientes usados en el análisis de varianza: S de C significa suma de cuadrados. G de L significa grados de libertad. CM significa cuadrados medios. F significa el valor del estadístico F usado en análisis de varianza. P es la probabilidad de equivocarse al aceptar que la variable o interacción es importante. Cuando existen dos variables separadas por una coma en un renglón es porque las dos pueden ser importantes. Esto implica que el efecto medido corresponde a la suma de las dos pero se señaló la que es más consistente con las experiencias a nivel planta piloto e industrial así como los resultados observados en los experimentos en la sección de obtención del tratamiento para evitar el anclaje y la sección de obtención del modelo. Cuando existen dos o más variables no separadas por comas se trata de una interacción entre las mismas. Las variables e interacciones en negritas son las consideradas como más importantes.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN R DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

	lat	ola 9 Anal	lisis de var	nanza			-
	VARIABLF	S de C	G de I	СМ	ŀ	<u>р</u>	5 6
	CFH	1060 3	1	1060 3	5019.2	0.009	н
	CGH	95.2	1	95.2	450.8	0.030	
	C	1116.3	1	1116.3	5284.2	0.009	_
	D, CHI	365.9	1	365.9	1731.8	0.015	-
	Ι	10 1	<u> </u>	101	47 9	0 090	
	F	2686 4	1	2686-4	12716.9	0.006	
	G	318.8	1	3188	1509.0	0.016	_
	H	2556.1	<u> </u>	25561	12100.0	0.006	
	NOM	994 6	I	994.6	4708 1	0.009	_
	FG	291.6	<u> </u>	291.6	1380.4	0.017	
AL	ERE FLAMMAM	2464.0	l	2464 0	11664.0	0.006	
	FI	950 5	1	950 5	4499 3	0.009	
A C	AE	0.6	1	0.6	26	0 348	
B	СН	1106.9		1106.9	5239 5	0.009	
	CFGH	80.6	1	80.6	381.8	0.032	
	CF	1055.7	1	1055.7	4997.4	0.009	
	СЕНІ	349.8	1	349.8	1655.9	0 015	
	GH	326.4	1	326.4	1545 1	0.016	
	BD	0.0	L.	0.0	0.0	0 952	EÓN
UNIVE	FHI DAD I	968.0		968.0	4582 3	0 009	EON
DI	CG	120.1	1	120.1	568 6	0.026	4
	DGCCION	JE 4.8	RA <sub>L</sub> D	4.8	$SLIQ_{2.8}$	0.130	
	н	1008.0	<u> </u>	1008 0	4771.6	0 009	
	CE	0.1	<u> </u>	0.1_	0.5	0 620	
	CI	316.3	1	316.3	1497.1	0.016	
	FGH	306.3	1	306.3	1449.9	0.016	
	CGI	6.8	1	6.8	32.4	0.109	
	CFI	298.9	1	298.9	1414.9	0 017	
	DFG	7.2	1	7.2	34.2	0.106	
	CFG	99.4	1	99.4	470.6	0.029	
	Error Total	0.2	1	0.2			

las tres primeras en orden de importancia considerando el efecto que tienen en la variable dependiente Las que siguen en importancia son tipo de pelet, temperatura y tiempo.

### 6 4 PRUEBA DE TRATAMIENTOS PARA EVITAR ANCLAJE 6.4.1 PLANTEAMIENTO DE HIPOTESIS

Una manera de confirmar que la variable más importante es el esfuerzo cortante, es proponer un tratamiento basado en la dísminución del mismo y que se note el efecto en la masa depositada sobre la muestra de ladrillo. Basado en lo encontrado en la sección de mecanismo se pensó la manera de disminuir el esfuerzo cortante entre pelet y refractario. La idea era lograr una superficie mas tersa y menos porosa, o sea con menos filos y huecos, para probar si la cantidad de masa adherida disminuía. Sin embargo no era fácil lograr este acabado con suficiente estabilidad a las condiciones de operación de los reactores. Los azulejos comerciales no tienen tal resistencia. Se probaron ladrillos tratados por proveedores de refractarios con tratamientos en la superficie con temperaturas de fusión de hasta 1300 ° C sin tener resultados adecuados. Se sabe que existen otras piezas que podrían dar el servicio, sin embargo, se busca resolver el problema con el mínimo costo y también enfocando el resultado a otras aplicaciones claves para mejorar la tecnologia de reduccion directa, se ensavó la manera de evitar el anclaje de las capas en los ladrillos conservando el mismo tipo de ladrillo. Aunque se probaron y se conocen otros tipos de ladrillos refractarios con una superfície mucho mas tersa que el silico-aluminoso, como pueden ser los de alta alúmina, la instalación de este tipo de ladrillos implica hacer reingeniería para ver si es factible su uso en el reactor

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

#### 6.4.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

# TRATAMIENTOS A ESCALA LABORATORIO L DE BIBLIOTECAS

A fin de disminuit el area de contacto entre pelets y refractario se propuso quitar lo filos y rellenar los poros mediante la fusion de la superficie del ladrillo. Se penso en rellenar los poros con material refractario en polvo, despues tumbar los excesos para que quedara la superficie lisa, y despues tratar con flama oxidante para fundir los filos y el material dentro de los poros. Para lograr el acabado deseado a escala laboratorio se uso un soplete quemando una mezcla de oxigeno-acetileno para fundir la superfície de las muestras. La literatura (19) reporta una temperatura maxima de flama, de acetileno con aire seco a 25 C, de 2586 C. La Fotografía. 39 muestra un ensavo para preparar las muestras. Se decidio usar una gama de los materiales refractarios mas comunes. Los analisis químicos se muestran en la Labla 10.



Fotografía 39. Tratamiento con soplete.

LINIVETa	LEÓN						
IDENTIFICACION	ARENA	ALUMINA	CEM BCO	CAL	LSA	MGO	CEM GRIS
Fe2O3	<u>l.40</u> (́	3.69		0.27	R1110	0.41	<u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u><u></u></u>
SiO2	95.20	13.52	19.98	0.83	52.44	6.40	19.08
MgO	0.04	3.65	1.21	1.06	0.21	87.16	2.40
CaO	0.08	1.04	65.73	65.21	0 40	1.56	63.66
A12O3	1.62	78 14	5.41	1.16	43.23	1.98	4.95
Na2O	0.23	0.00	0 17	0.04	0.36	0.03	0.63
K2O	1.23	0.00	0 0 1	0.00	0.07	0.35	0.45
PXC	0.28	0.00	3 42	28 76	0.22	1 4 5	5.48

LSA – polvo de ladrillo sílico-aluminoso.

#### PROCEDIMIENTO

El procedimiento experimental para probar los tratamientos se describe a continuación.

Se preparan muestras molidas de los materiales siguientes para ser aplicados a los ladrillos: ladrillo sílico-aluminoso, cal, magnesita, cemento gris, cemento blanco, alúmina, y arena sílica. Estos materiales son pasados a través de una malla 100 Las muestras de los ladrillos son limpiadas hasta asegurar que no existe contaminación con fierro esponja

Las muestras de polvo son analizadas en el laboratorio para conocer los porcentajes de: Fe2O3, CaO, MgO, SiO2, Al2O3, K2O, Na2O. Se prepara una mezcla de los polvos con agua de forma que se puedan aplicar para rellenar los poros manteniendo la muestra del ladrillo en posición vertical para simular la aplicación en el reactor. Se aplica el soplete para fundir la superficie del ladrillo para que quede una superficie sin filos y sin huecos. Se corren los experimentos de formación de capas sobre las muestras de ladrillo de acuerdo al diseño de experimentos mostrado en la Tabla 11. El orden de los experimentos fue aleatorio.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TRATAMIENTOS											
T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8	T 9			
tıı	t21	<b>t</b> 31	t41	<b>t</b> 51	<b>t</b> 61	<b>t</b> 71	t81	t91			
t12	t22	<b>t</b> 32	t42	t52	<b>t</b> 62	<b>t</b> 72	t82	<b>t</b> 92			
t13	t23	<b>t</b> 33	t43	t53	<b>t</b> 63	<b>t</b> 73	t83_	t93			
<b>t</b> 14	t24	<b>t</b> 34	t44	<b>t</b> 54	<b>t</b> 64	<b>t</b> 74	<b>t</b> 84	t94			
<b>t</b> 15	t25	<b>t</b> 35	<b>t</b> 45	<b>t</b> 55	<b>t</b> 65	t75	t85	t95			

Tabla 11. Diseño de experimentos para tratamientos.

T1 fundir la superficie del ladrillo sin agregarle aditivo.

T2 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de polvo del mismo ladrillo para tapar los poros.

13 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de cal para tapar los poros.

T4 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de magnesita para tapar los poros

T5 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de cemento gris para tapar los poros

16 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de cemento blanco para tapar los poros

17 ladrillo sin tratamiento que servira de prueba testigo

18 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de alumina para tapar los poros

19 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de arena silica para tapar los poros. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

l as condiciones de operación serán Temperatura 950 C, Esfuerzo normal 31 Kg/cm<sup>2</sup>, Velocidad angular para aplicar esfuerzo cortante 30 rpm, Carbon  $\leq 0.1^{\circ}$ , Metalizacion  $\geq 95^{\circ}$  $^{\circ}$ , Mineral Alzada, Tiempo 5 minutos, gas H2, sin aplicación de cemento En los otros pasos se procedio de acuerdo a como está especificado en el procedimiento de busqueda de mecanismo Estas condiciones fueron seleccionadas por ser las más favorables para la formación de capas segun lo demostraron los resultados de los experimentos en la sección para encontrar el mecanismo

#### 643 RESULTADOS

Las Fotografías de la 40-a la 48 muestran como quedaban las muestras despues del tratamiento. Todas estan tomadas a 6x



Fotografía 41 - Ladrillo tratado con polvo de alumina



Fotografia 42 Ladrillo tratado con polvo de ladrillo silico-aluminoso.



Lotografia 43. Ladrillo tratado con polvo de cemento blanco



l otografia 45-1 adrillo tratado con polvo de magnesita



Fotografia 47. Eadrillo fundido sin aplicar polvo


Fotografia 48 Ladrillo tratado con polvo de arena sílica.

La Tabla 12 muestra los miligramos de fierro esponja adheridos a la	las superficies
---	-----------------

<u>ST</u>	ARENA	<u>LSA</u>	CAL	ALUM	FUND	C.B	<u>C.G.</u>	MGO	
6.8	0.1	0.6	11.0	1.5	3.2	12.9	87.7	23.3	
22 3	V HR3	0.4			120.8	E <sub>15.7</sub>	$E_{68}$	24.6	
18 8	0.0	0.1	69.5	47	8.3	59.2	21.0	21.4	
29	DOSE	$C_{06}O$	34 0	ERAL	L65 0 B	1B <u>17.3</u> O	11 <b>1</b> 39A	S 7.2	
51	0.0	04	07	88	23 9	6.5	88.2	7.0	

Tabla 12. Miligramos adheridos a las muestras tratadas.

S.T sin tratamiento, LSA ladrillo sílico-aluminoso, ALUM alúmina, FUND fundido, C.B. cemento blanco, C.G. cemento gris.

Las Fotografías de la 49 a la 55 muestran el fierro esponja adherido a la superficie del refractario.



Fotografia 50. Capa en ladrillo fundido



Fotografia 52 Capa en ladrillo tratado con polvo de maenesita



Fotografia 54 Capa en ladrillo tratado con polvo de cemento gris



Fotografia 55. Capa en ladrillo tratado con polvo de cal

El analisis estadistico de estos resultados se encuentra en la Tabla 13. Se aplico la prueba Kruskall-Wallis de estadística no parametrica. Este procedimiento se puede usar cuando las muestras son pequeñas y las varianzas son diferentes. A los resultados se les asigna un rango de menor a mayor, se calcula un rango promedio de cada muestra, y se aplica el procedimiento descrito en la literatura (14) o implícito en los paquetes estadísticos ( Statgraphics, SPSS, etc.).

POLVO APLICADO	TAMAÑO DE MUESTRA	RANGO PROMEDIO DE LA MASA ADHERIDA
SIN TRATAMIENTO	5	24 7
ARENA	5	38
SILICO-ALUMINOSO	5	72
CAL	5	26 4
ALUMINA	5	170
FUNDIDO	5	33 0
CEMENTO BLANCO	5	29 8
CEMENTO GRIS	5	34 1
MAGNESITA	5	31.0

IRECC		GEN	FRAL	- DF	RIRLIC	)TECA	
Tab	la 13. Ar	nálisis de	resultado	s de los tr	atamientos		1

D

La conclusion es que, con más de 95% de confianza, si hay diferencia entre las medias. Como consecuencia de estos resultados, se seleccionó la arena sílica para dar el tratamiento a los ladrillos



DIR Fotografia 26. Celda con movimiento rectilineo horizontal. ECAS

Esta celda permitía una operación de máximo 5 ciclos antes de que se perdiera la muestra por el levantamiento del anillo que la contiene y empuja. La Fotografía 27 muestra la operación en caliente y el levantamiento del anillo que obliga a detener la prueba. Este tipo de arreglo es útil para medir coeficientes de fricción pero no es adecuado para operar suficientes ciclos como se requiere para formar una capa.



### 62 CEI DA DE CORTE ROTACIONAL

Para lograr tiempos de operacion mas largos se cambio el diseño a una celda rotacional Para evitar el derrame de la muestra conforme se aplica esfuerzo normal y movimiento, se invirtio la posicion del refractario a la parte superior y la muestra a la parte inferior, siendo esta empujada hacia arriba conforme se consumia La Figura 11 y la Fotografía 28 muestran el arreglo de la celda rotacional



Figura 11. Celda rotacional.

.



### El procedimiento utilizado es el siguiente

Se corta el ladrillo refractario y se monta en el anillo superior de la celda como se muestra en la Fotografía 29. Se prepara la muestra de fierro esponja con una granulometria  $\pm$  9.5 mm -15.9 mm y se llena el anillo inferior de la celda como se muestra en la Totografia 30. Se coloca y se fija la celda dentro de la mufla. Se coloca el termopar en contacto con el fierro esponja. Se empuja el fierro esponja hacia arriba para asegurar el contacto con el refractario y evitar el contacto con el anillo metalico. Se cierra y se purga el horno con flujo de N2, 20 lts/min. Se enciende la mufla pasando N2, y controlando la temperatura hasta estabilizarla en 800.°C. Se coloca el pelo encima del plato para consolidar la muestra a  $0.4 \text{ kg/cm}^2$ 

Se hace girar el anillo superior para transmitir esfuerzo cortante a la interfase pelet-refractario, controlando la velocidad tangencial entre 3 y 5 cm/min que es aproximadamente la velocidad del material en el reactor. Se verifica la separación entre los anillos contínuamente. En caso necesario, se empuja la muestra hacia arriba y se continúa la rotación hasta terminar la muestra o acumular 10 horas de operación. Se quita la consolidación (esfuerzo normal), se apaga la mufla, y se deja enfriar con flujo de N2. Se corta el flujo de N2, se abre la mufla, y se saca la celda. Se toman las fotografías para verificar el estado final del refractario.



Fotografia 29 Ladrillo listo para probarse.



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Las Fotografia 31 muestra la comparacion entre los trozos de la capa real y la capa simulada La Fotografia 32 muestra el refractario con el fierro esponja pegado

De esta forma se confirmo nuestra hipotesis el esfuerzo cortante es una variable importante en el proceso de generacion de capas. Ya con este resultado se procedio a hacer un diseño de experimentos mas elaborado para estudiar el mecanismo de fijación.



Fotografia 32. Refractatio con lierro esponja adherido

### 6.3 EXPERIMENTACION PARA ESTUDIAR MECANISMO DE ADHESION

Debido a la cantidad de recursos requeridos para operar el equipo a escala banco se decidió diseñar un microreactor para la simulacion de capas tomando en cuenta más variables. La Figura 12 muestra un esquema del mismo. Las Fotografías 33 y 34 muestran el microreactor en operación. La Fotografía 35 muestra una panorámica donde se ve el microreactor, los rotámetros y el controlador de temperatura.



Figura 12. Esquema de microreactor.



Fotografia 34 Microreactor en operación



Fotografía 35 Panoramica del laboratorio.

### 6.3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Cuando se estudia un fenomeno complejo, como es identificar el mecanismo de la formación de capas, inicialmente se considera que muchas variables pueden tener efecto en la variable dependiente o respuesta En estos casos se recomienda usar los diseños fraccionados. Estos reducen el tiempo y costo de la experimentación. En estos diseños se reduce el número de corridas experimentales en base a agrupar algunas de las variables principales con las R interacciones. En seguida se usa el analisis de varianza para identificar cuales grupos son los importantes. En seguida se aplica el conocimiento fisicoquímico del sistema para sugerir cuales de las variables o interacciones de cada grupo son las realmente importantes. Obviamente es recomendable confirmar estas conclusiones con otros experimentos. Esta confirmación se hará con la obtencion del tratamiento para evitar la formacion de capas y en la obtencion del modelo cinético de crecimiento de la capa. En el estudio de las capas se consideraron 9 variables en el diseño de experimentos inicial. Algunas que, después de lo observado hasta el momento, son obviamente importantes como lo es el nivel de esfuerzo, otras porque son típicas del proceso y pueden tener una interaccion importante o bien se les quiere descartar de una manera objetiva. Las variables consideradas son las siguientes: esfuerzo, temperatura, adición de cemento, tipo de pellet, % de metalización, % de carbono, velocidad, tiempo, y tipo de gas. Después se corrieron

otros diseños para la confirmación de las variables importantes encontradas en esta etapa. La Tabla 8 muestra el diseño seleccionado para estimar cuales de las nueve variables son importantes La columna con el encabezado Cem indica si se aplicó o no cemento. Met significa la relación de fierro metalico a fierro total en el pelet. A y PC significan que se usaron pelets de dos tipos de minerales diferentes. Alzada y Peña Colorada

	l-xp	Gas	Cem	Pelet	Met	C	Vel	Tiempo	Esfuerzo	Temp	Capas	1
					٥ <sub>₽</sub>	0 0	RPM	min	Kg/cm <sup>2</sup>	C	(gr) 10	1
	1	CO	SI	A	95	35	0		3.1	950	02	
	2	H2	SI	٨	95	01	30	1	3.1	950	76.8	1
	3_	<u>H</u> 2	SI	A	95	_3 5	0	30	01	600	0.1	1
	4	$\underline{CO}$	NO	PC	85	3.5	L 30 .	1 1	31	950	14.7	1
ONC	5	CO	SI	Δ	85	35	30	30	0.1	950	0.1	1
AT THE	6	CO	NO	PC	95	01	30	1	3.1	600	0.3	1
TALERE FLA	MM 7 M	H2_	NO	PC	85	<u>35</u>	30	30	0.1	600	0.0	
VERITAT	IS 8	CO	SI	_PC	85	0.1	_30	30	3.1	950	29.7	1
	-9	H2	NO	A	85	3.5	0	1	0.1	950	0.0	1
	10	H2	NØ	PC	95	01	30	30	0.1	950	0.6	
H	NI.	CO	NO	$\Lambda_{-}$	95	01	0	30	3.1	950	1.9	
	12	<u>H</u> 2	NO	Λ	85	01	30	30	3.1	600	45.7	1
K C	13	H2	SI	A	85	0.1	0	30	0.1	950	0.2	1
	14	CO	SI	Α	85	01	0		3.1	600	0.0	
	15	CO.	SL	Α	95	01	_ 30	30	01	600	2.1	
	16	CO.	_SI	PC	95	35	30	30	3.1	600	7.1	
	17	CO	SI	PC	85	3.5	0	1	0.1	600	0.0	
<b>UNIVERS</b>	18	CO	NO	A	95	3.5	30/	AD	EONI	600/	0.7	EÓN
	19	<u>H</u> 2	SI	PC	95	35	30	1	0.1	950	1.8	
	20	CO	NO	PC	95	35	_ 0		0.1	950	0.0	
DIKE	26	CO	NO	JAI	85	01	30	EBI	BOIO	950	0.4	
10	22	H2	NO	PC	95	35	0	1	3.1	600	0.0	
	23	H2	51	PC	95	01	0	30	3.1	600	0.0	
	24	112	SL	PC	85	01	30	I	0.1	600	0.8	
	25	C()	N()	A	85	35	0	30	31	600	0.5	
	26	H2	SL	PC [	85	35	()	30	31	950	0.0	
-	27	112	NO	PC ]	85	01	0	1	3.1	950	0.3	
	28	H2	NO	Λ	95	35	30	30	3.1	950	112.3	
	29	112	NO	A	95	0.1	0	1	0.1	600	0.0	
	30	CO	NO	PC	85	0,1	0	30	0.1	600	0.0	
	31	CO	SI ]	PC	95	01	0	1	0.1	950	0.0	
	32	H2	SI	A	85	35	30	1	3.1	600	3.3	

Labla 8 Diseño de experimentos y resultados

#### 6.3.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental se muestra en la Figura 12 y en las Fotografías 33 y 34. Los principales componentes son los siguientes:

 Coraza de reactor de acero al carbón, 2. Celda de carga para medir esfuerzo aplicado a la muestra, 3. Porta muestra de refractario, 4. Porta muestra de pelet, 5. Motor y engranes para hacer girar el pelet, 6. Resistencia eléctrica para calentar, 7. Aislante, 8. Termopar, 9. Controlador e indicador de temperatura, 10. Cilindros de gas reductor y nitrógeno, 11. Rotámetros para medir flujo de gas.

### 6.3.3 EXPERIMENTOS

En seguida se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en cada una de las pruebas. Se corta y se seca la muestra de ladrillo. La Fotografía 36 muestra la cortadora de refractario. Se coloca la muestra del ladrillo en el portamuestra. Se pasa flujo de nitrógeno. Se precalienta hasta la temperatura deseada. Se calibra la velocidad angular contando las revoluciones y tomando el tiempo con un cronómetro. Se fija el pelet en el portapelet usando cemento refractario. Se aplica cemento al pelet en una suspensión de 15 partes de cemento gris por 100 partes de agua en peso. Se cambia el flujo de nitrógeno por gas reductor. Se coloca el pelet dentro del reactor y se esperan dos minutos para que la superficie se caliente. Se pone el pelet en contacto con el refractario y se aplica el esfuerzo normal. Se hace girar el pelet sobre la muestra de refractario para aplicar el esfuerzo cortante. Se quita el esfuerzo normal. Se sustruye el gas reductor por nitrógeno. Se saca el pelet y la muestra de refractario. Se enfria la muestra en atmosfera de nitrogeno. Se saca la muestra de refractario del enfriador cuando la temperatura sea menor de 70 C. Se desprende la capa y se tritura para separar el fierro magnéticamente. Se pesa la capa en la balanza analitica



Fotografía 36 Cortadora de muestras de ladrillo refractario DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 6.3.4 RESULTADOS

La Fotografia 37 muestra refractario con el fierro esponja adherido 1 a l'otografia 38 muestra el fierro esponja separado con el iman despues de triturar la muestra listo para pesarse en la balanza analitica



Lotografia 58 Electro e ponja - eparado del refractario

La Tabla 9 muestra los resultados del análisis de varianza. La nomenclatura de esta tabla es la siguiente: A representa la variable tipo de gas (H2 ó CO), B representa la variable de aplicación de cemento ( si ó no), C representa la variable tipo de pelet (Alzada ó Peña Colorada), D representa la variable nivel de metalización del pelet (85 ó 95%), E representa la variable porciento de carbón del pelet (0.1 ó 3.5%), F representa la velocidad angular (0 ó 30 RPM), G representa el tiempo que dura el experimento (1 ó 30 minutos). H representa el esfuerzo normal aplicado (0,1 ó 3,1 Kg/cm<sup>2</sup>), I representa la temperatura (600 ó 950°C). En la literatura (14) se encuentran detalles de los significados y la forma de calcular los conceptos siguientes usados en el análisis de varianza: S de C significa suma de cuadrados. G de L significa grados de libertad. CM significa cuadrados medios. F significa el valor del estadístico F usado en análisis de varianza. P es la probabilidad de equivocarse al aceptar que la variable o interacción es importante. Cuando existen dos variables separadas por una coma en un renglón es porque las dos pueden ser importantes. Esto implica que el efecto medido corresponde a la suma de las dos pero se señaló la que es más consistente con las experiencias a nivel planta piloto e industrial así como los resultados observados en los experimentos en la sección de obtención del tratamiento para evitar el anclaje y la sección de obtención del modelo. Cuando existen dos o más variables no separadas por comas se trata de una interacción entre las mismas. Las variables e interacciones en negritas son las consideradas como más importantes.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN R DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

	lat	ola 9 Anal	isis de var	ianza			
	VARIABLF	S de C	G de I	<u>CM</u>	<u> </u>	p	
	CFH	1060 3	I	1060 3	5019.2	0.009	14
	CGH	95.2	1	95 2	450.8	0.030	
	C	1116.3	1	1116.3	5284.2	0.009	8
	D, CHI	365.9	1	365.9	1731.8	0.015	-
	Ι	10 1	l	101	47 9	0 090	
	F	2686 4		2686-4	12716.9	0.006	
	G	318.8		3188	1509.0	0.016	
	Н	2556.1	<u> </u>	25561	12100.0	0.006	
	NON	994 6	I	994.6	4708 1	0.009	
	IG	291.6	<u> </u>	291.6	1380.4	0.017	
AL	ERE FLAMMAM	2464.0	l	2464 0	11664.0	0.006	
	FI	950 5		950 5	4499 3	0.009	
A C	AE	0.6	1	0.6	26	0 348	
B	СН	1106.9		1106.9	5239 5	0.009	
	CFGH	80.6	1	80.6	381.8	0.032	-
	CF	1055.7	<u> </u>	1055.7	4997.4	0.009	
	CFHI	349.8	l	349.8	1655.9	0 015	
	GH	326.4	1	326.4	1545 1	0.016	
	BD	0.0		0.0	.0.0	0 952	EÓN
UNIVE	FHI DAD A	968.0		968.0	4582 3	0 009	EON
	CG	120.1	1	120.1	568 6	0.026	
DI	PDGCCION	JE 4.8	RAL D	4.8	$SLIQ_{2.8}$	0.130	
	НІ	1008.0	1	1008 0	4771.6	0 009	
	CE	0.1	<u> </u>	0.1	0.5	0 620	
	СІ	316.3	1	316.3	1497.1	0.016	
	FGH	306.3	1	306.3	1449.9	0.016	
	CGI	6.8	1	6.8	32.4	0.109	
	CFI	298.9		298.9	1414.9	0017	
	DFG	7.2	1	7.2	34.2	0.106	
	CFG	99.4	1	99.4	470.6	0.029	
	Error Total	0.2	1	0.2			

las tres primeras en orden de importancia considerando el efecto que tienen en la variable dependiente Las que siguen en importancia son tipo de pelet, temperatura y tiempo.

### 6 4 PRUEBA DE TRATAMIENTOS PARA EVITAR ANCLAJE 6.4.1 PLANTEAMIENTO DE HIPOTESIS

Una manera de confirmar que la variable más importante es el esfuerzo cortante, es proponer un tratamiento basado en la dísminución del mismo y que se note el efecto en la masa depositada sobre la muestra de ladrillo. Basado en lo encontrado en la sección de mecanismo se pensó la manera de disminuir el esfuerzo cortante entre pelet y refractario. La idea era lograr una superficie mas tersa y menos porosa, o sea con menos filos y huecos, para probar si la cantidad de masa adherida disminuía. Sin embargo no era fácil lograr este acabado con suficiente estabilidad a las condiciones de operación de los reactores. Los azulejos comerciales no tienen tal resistencia. Se probaron ladrillos tratados por proveedores de refractarios con tratamientos en la superficie con temperaturas de fusión de hasta 1300 ° C sin tener resultados adecuados. Se sabe que existen otras piezas que podrían dar el servicio, sin embargo, se busca resolver el problema con el mínimo costo y también enfocando el resultado a otras aplicaciones claves para mejorar la tecnologia de reduccion directa, se ensavó la manera de evitar el anclaje de las capas en los ladrillos conservando el mismo tipo de ladrillo. Aunque se probaron y se conocen otros tipos de ladrillos refractarios con una superfície mucho mas tersa que el silico-aluminoso, como pueden ser los de alta alúmina, la instalación de este tipo de ladrillos implica hacer reingeniería para ver si es factible su uso en el reactor

### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### 6.4.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

### TRATAMIENTOS A ESCALA LABORATORIO L DE BIBLIOTECAS

A fin de disminuit el area de contacto entre pelets y refractario se propuso quitar lo filos y rellenar los poros mediante la fusion de la superficie del ladrillo. Se penso en rellenar los poros con material refractario en polvo, despues tumbar los excesos para que quedara la superficie lisa, y despues tratar con flama oxidante para fundir los filos y el material dentro de los poros. Para lograr el acabado deseado a escala laboratorio se uso un soplete quemando una mezcla de oxigeno-acetileno para fundir la superfície de las muestras. La literatura (19) reporta una temperatura maxima de flama, de acetileno con aire seco a 25 C, de 2586 C. La Fotografía. 39 muestra un ensavo para preparar las muestras. Se decidio usar una gama de los materiales refractarios mas comunes. Los analisis químicos se muestran en la Labla 10.



Fotografía 39. Tratamiento con soplete.

LINIVETa	bla 10. Ana	alisis quimico	de polvos us	ados en lo	os tratami	entos.	<u>LEÓN</u>
IDENTIFICACION	ARENA	ALUMINA	CEM BCO	CAL	LSA	MGO	CEM GRIS
Fe2O3	<u>l.40</u> (	3.69		0.27	R1110	0.41	3.64
SiO2	95.20	13.52	19.98	0.83	52.44	6.40	19.08
MgO	0.04	3.65	1.21	1.06	0.21	87.16	2.40
CaO	0.08	1.04	65.73	65.21	0 40	1.56	63.66
A12O3	1.62	78 14	5.41	1.16	43.23	1.98	4.95
Na2O	0.23	0.00	0 17	0.04	0.36	0.03	0.63
K2O	1.23	0.00	0 01	0.00	0.07	0.35	0.45
PXC	0.28	0.00	3 42	28 76	0.22	145	5.48

LSA – polvo de ladrillo sílico-aluminoso.

### PROCEDIMIENTO

El procedimiento experimental para probar los tratamientos se describe a continuación.

Se preparan muestras molidas de los materiales siguientes para ser aplicados a los ladrillos: ladrillo sílico-aluminoso, cal, magnesita, cemento gris, cemento blanco, alúmina, y arena sílica. Estos materiales son pasados a través de una malla 100 Las muestras de los ladrillos son limpiadas hasta asegurar que no existe contaminación con fierro esponja

Las muestras de polvo son analizadas en el laboratorio para conocer los porcentajes de: Fe2O3, CaO, MgO, SiO2, Al2O3, K2O, Na2O. Se prepara una mezcla de los polvos con agua de forma que se puedan aplicar para rellenar los poros manteniendo la muestra del ladrillo en posición vertical para simular la aplicación en el reactor. Se aplica el soplete para fundir la superficie del ladrillo para que quede una superficie sin filos y sin huecos. Se corren los experimentos de formación de capas sobre las muestras de ladrillo de acuerdo al diseño de experimentos mostrado en la Tabla 11. El orden de los experimentos fue aleatorio.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

	TRATAMIENTOS									
T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8	T 9		
tıı	t21	<b>t</b> 31	t41	<b>t</b> 51	<b>t</b> 61	<b>t</b> 71	<b>t</b> 81	t91		
t12	t22	<b>t</b> 32	t42	t52	<b>t</b> 62	<b>t</b> 72	t82	<b>t</b> 92		
t13	t23	<b>t</b> 33	t43	t53	<b>t</b> 63	<b>t</b> 73	t83_	t93		
<b>t</b> 14	t24	<b>t</b> 34	t44	<b>t</b> 54	<b>t</b> 64	t74	<b>t</b> 84	t94		
<b>t</b> 15	t25	<b>t</b> 35	<b>t</b> 45	<b>t</b> 55	<b>t</b> 65	t75	t85	t95		

Tabla 11. Diseño de experimentos para tratamientos.

T1 fundir la superficie del ladrillo sin agregarle aditivo.

T2 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de polvo del mismo ladrillo para tapar los poros.

13 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de cal para tapar los poros.

T4 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de magnesita para tapar los poros

T5 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de cemento gris para tapar los poros

16 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de cemento blanco para tapar los poros

17 ladrillo sin tratamiento que servira de prueba testigo

18 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de alumina para tapar los poros

19 fundir la superficie del ladrillo después de agregarle mortero de arena silica para tapar los poros. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

l as condiciones de operación serán Temperatura 950 C, Esfuerzo normal 31 Kg/cm<sup>2</sup>, Velocidad angular para aplicar esfuerzo cortante 30 rpm, Carbon  $\leq 0.1^{\circ}$ , Metalizacion  $\geq 95^{\circ}$  $^{\circ}$ , Mineral Alzada, Tiempo 5 minutos, gas H2, sin aplicación de cemento En los otros pasos se procedio de acuerdo a como está especificado en el procedimiento de busqueda de mecanismo Estas condiciones fueron seleccionadas por ser las más favorables para la formación de capas segun lo demostraron los resultados de los experimentos en la sección para encontrar el mecanismo

### 643 RESULTADOS

Las Fotografías de la 40-a la 48 muestran como quedaban las muestras despues del tratamiento. Todas estan tomadas a 6x



Fotografía 41 - Ladrillo tratado con polvo de alumina



Fotografia 42 Ladrillo tratado con polvo de ladrillo silico-aluminoso.



Lotografia 43. Ladrillo tratado con polvo de cemento blanco



l otografia 45-1 adrillo tratado con polvo de magnesita



Fotografia 47. Eadrillo fundido sin aplicar polvo



Fotografia 48 Ladrillo tratado con polvo de arena sílica.

La Tabla 12 muestra los miligramos de fierro esponja adheridos a la	las superficies
---	-----------------

<u>ST</u>	ARENA	<u>LSA</u>	CAL	ALUM	FUND	C.B	<u>C.G.</u>	MGO	
6.8	0.1	0.6	11.0	1.5	3.2	12.9	87.7	23.3	
22 3	V HR3	0.4			120.8	E <sub>15.7</sub>	$E_{68}$	24.6	
18 8	0.0	0.1	69.5	4 7	8.3	59.2	21.0	21.4	
29	DOSE	$C_{06}O$	34 0	ERAL	L65 0 B	1B <u>17.3</u> O	11 <b>1</b> 39A	S 7.2	
51	0.0	04	07	88	23 9	6.5	88.2	7.0	

Tabla 12. Miligramos adheridos a las muestras tratadas.

S.T sin tratamiento, LSA ladrillo sílico-aluminoso, ALUM alúmina, FUND fundido, C.B. cemento blanco, C.G. cemento gris.

Las Fotografías de la 49 a la 55 muestran el fierro esponja adherido a la superficie del refractario.



Fotografia 50. Capa en ladrillo fundido



Fotografia 52 Capa en ladrillo tratado con polvo de maenesita



Fotografia 54 Capa en ladrillo tratado con polvo de cemento gris



Fotografia 55. Capa en ladrillo tratado con polvo de cal

El analisis estadistico de estos resultados se encuentra en la Tabla 13. Se aplico la prueba Kruskall-Wallis de estadística no parametrica. Este procedimiento se puede usar cuando las muestras son pequeñas y las varianzas son diferentes. A los resultados se les asigna un rango de menor a mayor, se calcula un rango promedio de cada muestra, y se aplica el procedimiento descrito en la literatura (14) o implícito en los paquetes estadísticos ( Statgraphics, SPSS, etc.).

POLVO APLICADO	TAMAÑO DE MUESTRA	RANGO PROMEDIO DE LA MASA ADHERIDA
SIN TRATAMIENTO	5	24 7
ARENA	5	38
SILICO-ALUMINOSO	5	72
CAL	5	26 4
ALUMINA	5	170
FUNDIDO	5	33 0
CEMENTO BLANCO	5	29 8
CEMENTO GRIS	5	34 1
MAGNESITA	5	31.0

IRECC		GEN	FRAL	- DF	RIRLIC	)TECA	
Tab	la 13. Ar	nálisis de	resultado	s de los tr	atamientos		1

D

La conclusion es que, con más de 95% de confianza, si hay diferencia entre las medias. Como consecuencia de estos resultados, se seleccionó la arena sílica para dar el tratamiento a los ladrillos

### 7. MODELO DE CRECIMIENTO DE LAS CAPAS

Después de haber encontrado el mecanismo y un tratamiento para resolver la adhesión derivada del mismo, a continuación se presenta un modelo de crecimiento que se obtuvo usando muestras de pelets de la planta industrial. Estos pelets están sujetos a una mayor variación en sus propiedades que los producidos en el laboratorio. Por lo tanto se busca, con la mayor variación inherente en los pelets de la planta industrial, poner a prueba las variables que resultaron significativas en la etapa de busqueda del mecanismo Por ejemplo, se debe de obtener también como variable importante el nivel de esfuerzo, y con las variables de esfuerzo, tiempo, y temperatura se debe de poder explicar una parte importante de la variación de la masa adherida como variable dependiente Ademas usando la relación funcional entre las variables se puede describir mas a fondo el fenómeno. Se obtuvo una correlación de tipo Arrhenius con la temperatura. El valor del parametro, con unidades de energía, en el exponente sugiere un proceso de tipo físico como la deformación plástica del material. El exponente de la variable esfuerzo concuerda con lo propuesto por Nagao (13) de la Universidad de Tokio. En este diseño se usaron pelets, gases, aplicación de cemento, metalización, carbón, y velocidad típicos de la planta industrial Las variables que se dejaron como independientes fueron el nivel de esfuerzo, la temperatura, y el tiempo. Los pasos que se siguieron para la obtención del modelo se describen a continuacion

### 71 DISFÑO DE EXPERIMENTOS

Las pruebas se hicieron en el microreactor con fierro esponja de la planta con metalización entre 90 y 95 °  $_{0}$ . v carbon entre 1 v 3°  $_{0}$  El cemento no se aplico porque los pelets de la planta ya tienen. Se uso una inezcia de gas con 75°  $_{0}$  H2 v 25°  $_{0}$  CO para simular mejor la composición en la zona de formación de capas. La velocidad angular para generar el esfuerzo cortante en la interfase pelet-refractario fue constante e igual a 30 rpm. El tiempo esfuerzo, y temperatura se variaron segun la labla 14

El Diseño de experimentos y resultados se muestran en la Tabla 14

	I NPI RIMENTO	I SITIRZO	ні мро	II MPERALI RA	САРА
		ky un	minutos	C	gr*10'
	l.	<b>n</b> 1	155	600	09
	.2	3.1	30	600	32
	3	10	15.5	775	07
	4	01	1	600	0 2
	5	01	30	950	04
A THERSID	6	31	31	775	47
	7	16		950	23
	8	61	30	775	0.8
	9	31	15.5	775	48
	10	01	30	600	02
	11	01	1	950	01
	12	10	15.5	950	11
	13	0.1	15.5	950	15
	CONMAN	16	I	600	02
		01	15.5	600	02
		31	10	950	26
	VERITATS	16	1	775	12
	18	16	30	775	51
	19	11	l	600	11
	20	0 31	15.5	950	71
	21	16	15.5	600	20
			1	775	07
	623	0/16	30	600	03
	24	01	15,5	775	0 2
	25	31		950	12
	76	l h	30	950	3 3
	27	01		775	01
	28	16	1	950	09
	29	-16	30	775	13
UN	VERMIDAT		UVISA DI	950	9.5

Tabla 14. Diseño de experimentos para obtención de modelo

# DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

7 2 RESULTADOS

Las Tablas 15, 16, y 17 muestran los resultados estadísticos. Para obtenerlos se puede usar cualquier paquete estadistico como el Statgraphics. La literatura (14) explica el significado de los teminos suma de cuadrados (S DF C), grados de libertad (G. L.), cuadrados medios (C.M.), estadístico /, y probabilidad de equivocarse al considerar que el modelo es significativo (P).

FUENTE	S DI- C	- <u>-</u> նե	СМ	F	Р			
MODELO	34 46	3	11 49	22 46	0 0000			
ERROR	13 29	26	0 51	1 X X				
TOTAL	47 75	29			ale van			

Tabla 15 Análisis estadistico del modelo.
VARIABLE	S DE C	GL	C M.	F	Р
I E SEUERZO	23 44		23 44	45 85	0 0000
1 TIEMPO	6 22		6 22	12 16	0.0018
ITEMP	4 80		4 80	9 38	0 0050
MODILO	34.46	3			

Tabla 16 Analisis estadístico de las variables.

Esta tabla confirma que las variables que resultaron importantes en la búsqueda del mecanismo tambien lo son en el modelo de crecimiento de las capas

La tabla 17 muestra los valores de los coeficientes de las variables del modelo.

VARIABLI	I THE ICITN I	TRROR STANDAR	VALOR DE L	P
constante	4 60	() 97	4 77	0 0001
lesfuerzo	0 60	0 09	6 57	0 0000
ltiempo	0 32	0 09	3 58	0 0014
Itemp	3014	984	-3 06	0 0050

Water III	<u>.</u>	S = 32	21 23		22 74	1944 (	
Lab	0	17	Analis	ic octadicti	no de l	or continiante	C
MANY DOLL	1a	17	Milans	is Ustaulsti		US COUTICIENTE	з.

l as tres variables resultaron importantes para el modelo explicando un 69% de la variación de la masa adherida Para un fenomeno complejo como éste y tomando en cuenta que la planta estaba procesando una mezcla de minerales Alzada / Peña Colorada que son pelets con propiedades diferentes, se puede considerar aceptable la correlación. Las Figuras 14 y 15 muestran los datos observados vs lo pronosticos y la grafica del modelo en tres dimensiones. La ecuación obtenida es la siguiente

$$M = 99.5 * \sigma^{0.6} * e^{\frac{-5989}{R*T}} * t^{0.32}$$

.

- I temperatura () K
- σ esfuerzo normal () Kg cm<sup>2</sup>
- t tiempo () minutos
- M masa adherida ( ) miligramos
- R constante de los gases ideales ( ) cal grinol K

### PRONOSTICO VS OBSERVADO



UNIVERSIDAFigura 14. Pronóstico vs valor observado de JEVO LEÓN la masa adherida, (-) mg. \* 10. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



#### 8. TRATAMIENTOS A ESCALA INDUSTRIAL

El soplete comun usado para tratar las muestras a escala laboratorio no fue, por mucho, adecuado para el tratamiento a escala industrial. Se tuvo que diseñar un quemador y un procedimiento especial, que actualmente se esta patentando Las Fotografías de la 56 a la 58 muestran algunas etapas del desarrollo del metodo y aparato. Las Figuras 16 y 17 muestran los esquemas de los equipos para hacer el tratamiento a escala industrial a los ladrillos por separado y ya instalados respectivamente. El procedimiento es el siguiente

Se aplica el polvo refractario a la superficie del ladrillo para tapar los poros. Se quita el exceso del polvo. Se coloca el ladrillo en la mesa deslizante. Se ajusta la velocidad entre 0.5 y 2.0 cm/seg. Se ajusta el flujo de acetileno a 6 lts./min, y se enciende el quemador. Se ajusta el flujo de oxigeno a 15 lts/min. Se ajusta la distancia de separación entre la superficie del ladrillo y el quemador, este ajuste debe ser contínuo.



Fotografia 56. Desarrollo de metodo y equipo



Lotoeralia 58. De arrollo de metodo y -quipo



Figura 16. Esquema del equipo para tratar ladrillos por separado.



Figura 17. Esquema del equipo para tratar ladrillos en el reactor.

ž

Con este procedimiento se trataron aproximadamente 2000 ladrillos usados para un reactor de HYI SA Monterrev y 4000 nuevos para el reactor de HYI SA Puebla. La diferencia fue que en Puebla el tratamiento se hizo al ladrillo ya instalado

Las fotografías de la 59 a la 6º muestran la comparación de las muestras testigo tratadas a escala industrial con las muestras de ladrillo sin tratar



Fotografia 60. Muestra tratada a 20x



Fotografia 62 Muestra tratada a 500x

La fotografía 63 muestra parte del ladrillo tratado instalado en el reactor



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 9. DISCUSION DE RESULTADOS

#### **RESPECTO AL MECANISMO**

En la sección de experimentos para encontrar el mecanismo se planteó la hipótesis de que el esfuerzo cortante era importante en la formación de capas en el laboratorio. Los resultados mostrados en las fotografías 31 y 32 confirmaron la importancia del esfuerzo cortante. Ya habiendo obtenido las capas en el laboratorio, se diseñaron experimentos para obtener cuales otras variables e interacciones eran importantes. Mediante los resultados de la Tabla 8 y el analisis de varianza de la Tabla 9 se demostró, con una confianza mayor al 95%, que existen otras variables e interacciones importantes pero ciertamente el esfuerzo cortante es la más importante de todas. Dado que en esta tabla algunos de los efectos son en realidad la suma de los efectos de dos o más variables o interacciones, se tiene que aplicar un criterio de selección para señalar las importantes Ante la imposibilidad práctica de hacer 29 - 512 experimentos para separar completamente los efectos de cada variable e interacción, el investigador aplica su conocimiento físicoquímico del sistema para seleccionar las variables más prometedoras para obtener una solución del problema mediante su manipulación. En este caso ya se habian hecho pruebas en varias ocasiones variando todas las variables excepto el esfuerzo cortante, sin obtener la formación de capas. Ya que se demostró que esta variable era importante, se seleccionaron como importantes las otras variables e interacciones que combinadas con el esfuerzo normal, el movimiento, o ambos fueran consistentes con una mayor área de contacto entre pelet y refractario. Por ejemplo, el tipo de pelet se seleccionó porque es lógico que un pelet más plastico. se deformara mas v habra una mavor area de contacto, la temperatura se seleccionó porque a una mavor temperatura el pelet se deformara mas provocando una mayor área de contacto. El tiempo se selecciono porque a mayor tiempo se expone más material al irse gastando el pelet. La metalización se elimino porque se sabe que desde niveles promedio de metalización menores al 85% la superficie del pelet va llego a su valor asintotico de metalización. De esta forma, con la aplicación combinada de estadística y físicoquímica, se demostró que las variables, movimiento, esfuerzo normal, tiempo, temperatura, tipo de pelet y sus interacciones son las importantes. En la tabla del analisis de varianza se señalaron las que son, en base a los argumentos ya explicados, las mas consistentes con las observaciones a nivel laboratorio, planta piloto, y planta industrial. Fomando como base las variables e interacciones seleccionadas, el mecanismo de anclaje y crecimiento es el siguiente

1 Entrada de finos o material extruído en los poros o grietas del ladrillo debido a los esfuerzos cortantes

2. Sinterizado del fierro esponja disminuyendo su porosidad y al mismo tiempo aumentando su resistencia. Se sabe por la medición de la resistencia de los enlaces entre pelets que ésta puede llegar hasta 70 kg/cm<sup>2</sup> en tensión. Esta resistencia, tomando en cuenta la porosidad del ladrillo, que es aproximadamente 10%, es más que suficiente para sostener el peso de una capa. El fierro esponja sinterizado queda entrelazado con la porosidad del ladrillo formando lo que se puede llamar el anclaje de la capa.

3. El proceso de crecimiento continúa al depositarse y sinterizarse más material fino que ya viene con el mineral o arrancado de la superficie de los pelets por los esfuerzos cortantes. Los lugares preferidos de crecimiento serán donde se concentren los esfuerzos, ésto es en las aristas de la superficie, los bordes, y donde haya más alta temperatura. El mecanismo de crecimiento se autoalimenta porque cualquier borde en la pared del reactor es un punto de concentración de esfuerzos en donde el pelet se degrada más, aportando más finos para el crecimiento de la capa. La literatura de flujo de sólidos enseña que los bordes sobre la pared son puntos de concentración de esfuerzos porque la pared empieza a cargar por reacción en estos puntos, generándose de este modo esfuerzos locales mucho mayores que los esperados con pared lisa.

Esto implica que el mecanismo de anclaje consiste en la generación de finos y su penetración a los poros para posterior sinterizado ya que dentro del poro la única energía impulsora para reforzar el ancla es la energía de superficie porque la presión de contacto no puede actuar dentro del poro En el anclaje el esfuerzo cortante y el sinterizado actúan en serie. En cambio en el mecanismo de crecimientro actúan en paralelo. Los finos generados o alimentados en contacto con la superficie de la capa fluyen plásticamente impulsados por estas dos fuerzas para buscar una configuracion termodinámicamente más estable formando una unión con el resto de la capa

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN TRATAMIENTOS FERMOQUÍMICOS

# DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

l os resultados anteriores sirvieron como base para proponer tratamientos termoquímicos buscando evitar el anclaje. Los tratamientos propuestos se basan en la disminución del esfuerzo cortante entre el pelet y el refractario al tapar los poros y eliminar los filos de éste. El hecho de que se hayan obtenido superficies, como las tratadas con arena sílica y con polvo del mismo ladrillo, con calidad para evitar el anclaje confirma la validez de las conclusiones respecto al mecanismo. Es importante aclarar que el tiempo de prueba de los tratamientos se inicio con 30 minutos pero algunas de las superficies desgastaban el pelet en menos de 10 minutos. Sin embargo para asegurar el resultado, las muestras de arena sílica, tanto de laboratorio como industriales, se probaron sin que se les llegara a pegar ni un miligramo.

#### **RESPECTO AL MODELO**

En estos experimentos, una vez más, se pusieron a prueba las conclusiones obtenidas en la sección de búsqueda del mecanismo. El hecho de que las variables: tiempo, esfuerzo, y temperatura puedan explicar en gran medida la variación de la masa depositada confirma su importancia.

El valor del parámetro de energía en el término exponencial del modelo indica un fenómeno que no es altamente dependiente de la temperatura como generalmente lo es una reacción química. El valor está más bien del lado bajo, implicando ésto un proceso de tipo físico o de reacomodo a escala atómica. El valor del exponente de la variable esfuerzo concuerda con lo propuesto por Nagao (13) para contactos con deformación plástica entre partículas. De nuevo, ésto confirma las conclusiones anteriores.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### CONCLUSIONES

Se logró la formación de capas en el laboratorio gracias a un nuevo diseño donde se usa una celda rotacional que permitio aplicar esfuerzos de corte a la interfase pelet-refractario, con renovacion de material segun demandaba la degradacion. Se demostro que el esfuerzo cortante es el origen de la formación de las capas a escala laboratorio. Esto explica una de las formas en que se logra el mecanismo de adhesion por entrelazado entre los solidos granulares y las paredes de refractario. El mecanismo de anclaje y crecimiento aqui explicado no se encuentra descrito en la literatura revisada. El mecanismo de entrelazado descrito en la literatura habla de que aplica a materiales fibrosos, o partículas que se puedan entrelazar unas con otras <u>por su forma</u>. Lo aqui descrito consta de varios pasos generación de finos con el nivel de esfuerzo adecuado para penetrar a los poros (extrusión del material), sinterizado de estos finos dentro del poro, y adhesion por sinterizado y flujo plástico para continuar creciendo la capa

Se probó a escala laboratorio que la adhesión entre fierro esponja y refractario se puede evitar tratando la superficie del refractario con arena silica El tratamiento se basa en la disminucion de la porosidad de la superfície del ladrillo por fusión de ésta y las particulas de arena sílica, usadas como material de aporte, mediante una flama con temperatura superior a 1725°C. Al fundirse las partes más activas de la superficie, como son las aristas y los bordes de los poros, y los granos de arena sílica, se rellenan los poros y grietas y se eliminan los filos. De esta forma se lograron dos objetivos: se disminuyó el esfuerzo cortante que genera parte de los finos, y se taparon los huecos donde se introducen los finos, evitando así la formación de las anclas que soportan el 🕓 peso de la capa. Se desarrolló equipo y procedimientos para aplicar el tratamiento a escala industrial tanto a los ladrillos por separado, como ya instalados en el reactor. Una pieza fundamental del equipo para hacer el tratamiento es el quemador especial que se diseñó para que fuera seguro, con la flama estable, adaptable a ladrillos de diversos tamaños, y además portátil. Se trataron aproximadamente 6000 ladrillos para dos reactores industriales diferentes. La calidad que se puede lograr en la superficie de los ladrillos tratados hace factible el uso de otras geometrías que darán mayor flexibilidad al reactor para el procesamiento de minerales más baratos.

Se logró obtener una ecuación para calcular el crecimiento de la capa en función del esfuerzo, el tiempo, y la temperatura. Los métodos estadísticos confirmaron que el modelo y las variables son significativos con un nivel de confianza superior al 95%. Desde el punto de vista

fisicoquímico, la forma de la ecuación y los valores de los parámetros concuerdan con lo esperado al plantear modelos del flujo plástico de materiales bajo condiciones de esfuerzo y alta temperatura.

#### RECOMENDACIONES

1. Se recomienda revisar las especificaciones de calidad de los ladrillos. Especificamente, se recomienda revisar la variabilidad de la composición química y la distribución y tamaño de la porosidad. Durante la aplicación del tratamiento se detectó la heterogeneidad de algunos ladrillos que requerían de un tiempo de secado mucho más largo que los otros. Estos ladrillos eran de color rojizo. Estos ladrillos se comportan en forma diferente a los ladrillos blancos al estar expuestos a la cédula de secado. Pensamos que hay posibilidades de que estos ladrillos se comporten en forma diferente al estar expuestos a los gases reductores, o a los transitorios en la operación de las plantas. Al disminuir la variabilidad en las propiedades de los ladrillos se podría mejorar la calidad y espesor de la capa antiadherente

2. Estudiar la dependencia del valor del exponente de la variable esfuerzo en la ecuación del modelo de crecimiento como una función de la dimensión fractal de la particula. Pensamos que la adhesión entre partículas, y entre partículas y pared depende de las superficies efectivas de contacto, y éstas de las respectivas dimensiones fractales.

3 Continuar con el diseño de un equipo para secar y calentar el ladrillo y luego aplicarle el tratamiento. Si el ladrillo está totalmente seco y caliente, se evita su decrepitacion ya sea por la expulsion subita del vapor o por el choque térmico. Al aplicar este procedimiento, se podrá controlar la calidad y espesor de la capa superficial con mayor facilidad.

4. Basandose en este desarrollo, que disminuye la fricción y la adhesion entre los pelets de fierro esponja y el ladrillo refractario, se recomienda calcular diseños de reactor que puedan procesar minerales mas baratos, o sea más degradables y adhesivos.

### 11. BIBLIOGRAFIA

1. JENIKE (A.W.), JOHANSON (J.R.), CARSON (J.W.).- Bin loads part 2, concepts. Journal of engineering for industry, Trans. ASME. 1973, Series B, Vol. 95, No. 1, p. 1-5.

2. ROBERTS (A.W.).- Bulk solids handling, recent developments and future directions.

Bulk solids handling. March 1991, Volume 11, Number 1, p. 17-35.

3. PIETSCH (W.B.).- Adhesion and agglomeration of solids during storage, flow, and handling. Journal of engineering for industry, Trans. ASME. May, 1969, p. 435-449.

4. BATES (L).- The storage, feed and collection of loose solids. Powder handling and processing. April / June, 1994, Volume 6, Number 2, p. 215-221.

5. KOCHIHIRA (G.), SATO (M.), UEKI (H.), MIYAMOTO (S.).- Dust treatment facilities and its operation in kashima steel works of sumitomo metal ind. Mc Master Symposium No. 21, Mc Master University, Hamilton, Ontario, Canada, May 11-13, 1993.- Ontario : W-K Lu, 1993, p. 116-131.

6. GRANDSEN (J.F.), SHEASBY (J.S.).- The sticking of iron ore during reduction by hydrogen in a fluidized bed. Canadian metallurgical quarterly. 1974, Vol. 13, Number 4, p. 649-657.

7. WEAST (R.C.).- Handbook of chemistry and physics.- Boca raton, Florida : CRC Press Inc., 1984-1985, p. F-19.

8. RUMPF (H.).- The strength of granules and agglomerates. Proceedings of the international symposium on agglomeration, Philadelphia, Pa., April 12-14, 1961.- New York, London : Interscience Publishers, 1962, p.379-418.

9. NAGAO (T.).- A study of the statics of granular materials. Bulletin of JSME, 1967. Volume 10, Number 41, p. 775-785.

10. NAGAO (T.).- The stress-strain relations of granular materials, 1st report. Bulletin of JSME, 1978. Volume 21, Number 157, p. 1077-1084.

11. NAGAO (T.),- The stress-strain relations of granular materials, 2nd report. Bulletin of JSME, 1979. Volume 22, Number 164, p. 148-155.

12. NAGAO (T.).- The stress-strain relations of granular materials, 3rd report. Bulletin of R JSME, 1979. Volume 22, Number 167, p. 636-641.

13. NAGAO (T.).- The principle of similarity in the mechanics of granular materials, 1st report. International Chemical Engineering, 1986. Volume 26, Number 4, p. 716-723.

14. MILLER (I.).- Probabilidad y estadística para ingenieros.- México : Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., 1985. p. 298-462.

15. RUMPF (H.) Particle adhesion. Proceedings of the 2nd international symposium on agglomaration, Atlanta, Ga., March 6-10, 1977.- Baltimore, Md. : Port City Press Inc., 1977. p.97-126.

16. PIETSCH (W.).- Pressure agglomeration-state of the art. Proceedings of the 2nd international symposium on agglomaration, Atlanta, Ga., March 6-10, 1977.- Baltimore, Md. : Port City Press Inc., 1977. p. 649-677.

17. CHESTERS (J.H.).- Refractories: production and properties.- London : The Iron and Steel Institute, 1973. p. 262-324.

18. PERRY (R.H.), CHILTON (C.H.).- Chemical engineers handbook.- México : McGraw-Hill Kogakusha, 1973, Chapter 3, p. 6-24. 19. HOUGEN (O.A.), WATSON (K.M.), RAGATS (R.A.).- Principios de los procesos químicos.- México : Editorial Reverté, 1972, p. 409.

20. ADAMSON (A.W.).- Physical chemistry of surfaces, third edition.- New York : John Wiley and Sons, 1976, p. 426-454.

21. GRANT (N.J.), MULLENDORE (A.W.).- Deformation and fracture at elevated temperatures.- Cambridge, Massachusetts : The M. I. T. Press, 1965, p. 67-89.

22. MACKENZIE (J.K.), SHUTTLEWORTH (R.).- A phenomenological theory of sintering **Proc.** phys. soc. LXII, 1949, Volume 12-B, p. 833-852.

23. BIRD (R.B.), STEWART (W.E.), LIGTHFOOT (E.N.).- Fenómenos de transporte.-México : Editorial Reverté, S. A., 1964, p. 27-30.

24. FLEISCHMAN (M.), TILDESLEY (D.J.), BALL (R.C.).- Fractals in the natural sciences.- New Jersey : Princeton University Press, 1989, p. 3-16.

25. Catálogo de Refractarios Green - México : Peñoles, S. A., 1992, p. 4.

26. SZEKELY (J.), EVANS (J.W.), SOHN (H.Y.).- Gas-solid reactions.- New York : Academic Press, 1976, p. 54-56.

27. SCHMALZRIED (H.).- Solid state reactions. Monographs in modern chemistry, Volume 12.- Weinheim, Deerfield, Florida, Basel : Verlag Chemie., 1981, p. 11-18.

28. OOMS (M.), ROBERTS (A.W.).- Significant influence on wall friction in the gravity flow of bulk solids. Bulk solids handling. 1985, Volume 5, Number 6, p. 1271-1277.

29. ROBERTS (A.W.), OOMS (M.), SCOTT (O.J.).- Surface friction and wear in the storage, gravity flow and handling of bulk solids. Proc. conf. War on wear, wear in the mining and mineral extraction industry, Instn. of mech. engnrs., Nottingham, U.K., 1984.- New South Wales : The University of Newcastle, 1984, p. 123-134.

30. MANDELBROT (B.B.), PASSOJA (D.E.), PAULLAY (A.J.).- Fractal character of surfaces of metals. Nature. 1984, Volume 308, p. 721-722.

31. NARITA (K.), KANEKO (D.), KIMURA (Y.).- Study on clustering and its prevention in the shaft furnace for direct reduction process. Trans. ISIJ. 1980, Volume 20, p. 228-235.

32. JENIKE (A.W.), ELSEY (P.J.), WOOLEY (R.H.).- Flow properties of bulk solids. ASME. 1960, Volume 60, p. 1-14.

33. BEN-JACOB (E), GARIK (P.).- The formation of patterns in non-equilibrium growth. Nature. 1990, Volume 343, p. 523-530.

#### **12. APENDICES**

#### 12.1 CALCULO DE ESFUERZOS PUNTUALES

#### ECUACION DE RUMPF (8)

$$\sigma_z = \frac{9}{8} \frac{(1-\varepsilon)}{\pi d^2} kH$$

donde:

- $\sigma_{z}$  fuerza por unidad de área de cama
- ε porosidad entre partículas
- d diametro de particula
- k número promedio de puntos de contacto entre una particula y sus vecinas
- H fuerza en el punto de contacto

Mediante esta ecuación podemos estimar los esfuerzos puntuales. Por ejemplo para

 $\epsilon$  0.4, d 127 cm, y k – 3,  $\sigma_r$  – 1 Kg/cm<sup>2</sup>. En este caso H sería igual a 2.5 Kg. pero el esfuerzo puntual sería tomando en cuenta el área de contacto puntual que es de 100 a 1000 veces menor que el area transversal de la partícula. Por lo tanto en los puntos de contacto realmente existen esfuerzos que hacen fallar plasticamente al material. Si la temperatura es propicia para que haya un sinterizado entonces se refuerzan los enlaces por la mayor área de contacto generada por la falla plastica del material en los puntos de contacto. Esta adhesión, que existe entre el material caliente que fluye plasticamente en los puntos de contacto donde se generan grandes esfuerzos cortantes por la interaccion de los esfuerzos a compresion y el movimiento, es la que permite el crecimiento de las capas

## 12.2 CALCULO DEL ESFUERZO NORMAL A LA PARED

# PERFILES DE PRESION EN REACTOR 3M5 PARA APLICACION A PRUEBAS DE ADHESION Y SIMULACION DE LAJAS



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Abril de 1992

# INDICE

# PRESIONES MAXIMAS EN ZONAS CILINDRICA Y CONICA DEL REACTOR

Objetivos					1
Dimensiones	del re	eactor			2 <b>4</b>
Resultados Alere flammam Veritatis					1
Conclusiones	EVOI				3
Apendices I PERFILES D	E PRESIC	N			
I.1.Compa	ración de	e esfuerz	os.		
UNIVERI.2. Variac	ón <sub>A</sub> de re	esfuerzos	A DE NU	JEVO L	EÓN
"Refractar	io nuevo	vs usad	0"		R
DIRI.3. Esfue	rzo corta	nte a la	paredBLIC	TECAS	
II PROGRAMA	DE COM	PUTADOR	A		
II.1.Progra	ma PERF	ILES que	calcula los	esfuerzos	en el
reactor.					
III.ECUACION	ES UTILI	ZADAS F	PARA LA S	UMA DE I	FUERZAS
EN EL REA	CTOR				
III.1.Iguala	cion de	fuerzas.	en el cono		
IV.PERFILES	DE PRESI	ON REAC	TOR R2		

# PRESIONES MAXIMAS EN ZONAS CILINDRICA Y CONICA DEL REACTOR Calculadas con el programa "PERFILES"

### **Objetivos:**

1.- Ajustar condición de operación de prueba de adhesión para simular reactores con descarga fría o descarga caliente.

2.- Proporcionar esfuerzos normales y cortantes en la pared para simulación de lajas.

# Dimensiones del reactor:

FONOM

Diamétro del cilindro 1 = 4.796 mts. Diámetro del cilindro 2 = 5.545 mts.. Altura cilindro 2 = 8.763 mts. Altura cilindro 2 = 8.763 mts. Altura del cono = 9.429 mts. Densidad en el cilindro 1 = 1900 Kg/m<sup>3</sup>. Densidad en el cilindro 2 y cono = 1600 Kg/m<sup>3</sup>. phi<sub>cono</sub> =11<sup>0</sup> (Pared metálica pulida).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Resultados

	DIREC	CIÓN GENI	ERAL DE BIBI	LIOTECAS
	K <sub>cilindro</sub> =0.4	Delta=25 <sup>0</sup>	phi <sub>cilindro</sub> =45 <sup>0</sup>	(Refractario Nuevo).
	Z	Presión en Z	Presión normal a	Esfuerzo cortante
	<u>(mts)</u>	Ka/cm2	la pared Ko/cm2	en la pared Ko/cm2
cil1	7.764	0.526	0.211	0.211
cil2	16.527	1.036	0.414	0.414
cono	+16.527	1.036	2.162	0.420

K <sub>cilii</sub>	ndro=0.4	Delta≈25 <sup>0</sup> ph	i <sub>cilindro</sub> =35 <sup>0</sup> (F	Refractario Usado).
	Z	Presión en Z	Presión normal a	Esfuerzo cortante
	<u>(mts)</u>	Ka/cm2	la pared Ka/cm2	en la pared Ko/cm2
cil1	7.764	0.680	0.272	0.190
cil2	16.527	1.337	0.535	0.374
cono	+16.527	1.337	2.789	0.542

K <sub>cilin</sub>	dro=0.6	Delta≈14 <sup>0</sup> ph	li <sub>cilindro</sub> =45 <sup>0</sup> (Re	fractario Nuevo).
Ref.	Z VERITATIS	Presión en Z	Presión normal a	Esfuerzo cortante
SSI	_(mts)	Ka/cm2	la pared Kg/cm2	en la pared Kg/cm2
cil1	7.764	0.366	0.223	0.223
cil2	16.527	0.721	0.440	0.440
сопо	+16.527	0.721	1.056	0.205
	400			

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN K<sub>cilindro</sub>=0.6 Delta=14<sup>o</sup> phi<sub>cilindro</sub> =35<sup>o</sup> (Refractario Usado).

	DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS						
	Z Presión en Z		Presión normal a	Esfuerzo cortante			
	<u>(mts)</u>	<u>Ka/cm2</u>	la pared_Ko/cm2	en_la_pared_Kg/cm2			
cil1	7.764	0.499	0.305	0.213			
cil2	16.527	0.983	0.600	0.420			
сопо	+16.527	0.983	1.439	0.280			

# **Conclusiones:**

1.- En algunas zonas del reactor, según se calcula de acuerdo a las teorías de Walker y Walters, existen esfuerzos que son un 85% mayores que el 1.5 Kg/cm2 actualmente usado como máxima presión en la prueba de adhesión.



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS











ほうよいらいょう ドワイノらかえ

mcrg



EST JOFNO XOF/OEU

mcrg



mcrg



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# PROGRAMA PERFILES QUE CALCULA LOS ESFUERZOS EN EL REACTOR

## Introducción:

Este programa proporciona los esfuerzos generados en el reactor, en las regiones cilíndrica y cónica, a diferentes intervalos de altura.

Los esfuerzos calculados son:



μ=tanφ<sub>cil</sub> UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN « κj=IR-sinδl/II)sinδENERAL DE BIBLIOTECAS

 $σ_z = \gamma D / (4 \mu K_j) (1 - ε + p(-4 \mu K_j Z/D))$  Ecua

Ecuación de Janssen

 $\sigma_{w=K_i}\sigma_z$ 

 $\tau_{\rm W} = \mu \kappa_{\rm J} \sigma_{\rm Z}$ 

En la sección cónica. Teoría de Walter

 $2\varepsilon = \pi/2 + \phi_{cono} + - \cos^{-1} (\sin \phi_{cono} / \sin \delta)$ 

- + Condición estática
- Condición dinámica



UNIVERSIDAD2 AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN y=\_2\_(1-(1-c)<sup>3)</sup>2) B<sup>q</sup>RECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Dn** =  $Cosn (1 + Sin^2\delta) + (-2)(Sin^2\delta - Sin^2n)^{1/2}$ 

- $\cos\eta ((1 + \sin^2\delta) + 2y \sin\delta)$
- + Condición estática
- Condición dinámica

 $K = 2 \left( \underbrace{EDn}_{tan\alpha} + Dn - 1 \right)$ 

$$F= \underline{Sin\delta Sin2\epsilon} \\ 1-Sin\delta Cos(2\epsilon+2\alpha)$$





 $UN \sigma_{w} = R \underline{SISin 2\alpha \cos \phi} \underline{T} \circ \sigma_{z} OMA R_{w} = \mu \sigma_{w} O LE \circ N$ Sin( $\phi + 2\alpha$ ) + Sin  $\phi$ DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

### Nomenclatura

- a(=) Angulo del cono m edido de la vertical.
- ε(=) Angulo entre el esfuerzo principal y el normal en la pared del cono.
- $\delta$ = Angulo efectivo de fricción interna
- γ(=) Peso específico
- $\mu$ (=) Coeficiente de fricción con la pared (tan $\phi$ )
p=Densidad del sólido

 $\sigma_z = \text{Esfuerzo en z (Kg/cm^2)}.$ 

 $\sigma_{\rm III}$  = Esfuerzo normal a la pared (Kg/cm<sup>2</sup>).

 $\tau_{\rm III}$  = Esfuerzo cortante a la pared (Kg/cm<sup>2</sup>).

D= Diámetro del cilindro

Dn=Factor de distribución.

g=Aceleración de la gravedad

Kj= Valor constante del cilindro para la ecuación de Janssen.

#### Manual del Usuario

1.- Teclear <PERFILES> para la ejecución del programa.

2.- Teclear <RETURN> para continuar.

3.- Teclear, después de que se pida, los datos de delta, phi, alpha, diámetro del cilindro 1, altura del cilindro, densidad del material, número de intervalos deseados para esta sección; presionando <RETURN> después de teclear cada dato.

4.- Después aparecerán los resultados de los esfuerzos en Kg/cm<sup>2</sup>, agregándose las componentes en el eje x y y de los esfuerzos cortante y normal a la pared en el siguiente orden:

#### <u>Z(m) sigmaz sigmaw sigmawy sigmawx taow taowy taowx</u>

Teclear <RETURN> para continuar en el cilindro 2.

5.- Teclear los valores de diámetro del cilindro 2, altura del mismo, densidad lel material en esta zona y el número de intervalos deseados para la evaluación le los esfuerzos en esta sección. Teclear <RETURN> para continuar. 6.- Se presentaran los resultados igual que el punto 4. Teclear <RETURN> para continuar con la sección cónica.

7.- Teclear los datos de phi, altura y número de intervalos para el cono, además de si es o no condición estática. Teclear <RETURN> y aparecerá el resultado de las variables necesarias para el cálculo de los esfuerzos, tales como F,Dn,E,n,etc. Teclear <RETURN>. Aparecerán por último los esfuerzos que se presentan en el cono en el mismo orden que para el cilindro.

8.- Se preguntará al usuario, después de exponer los resultados, si desea hacer otra corrida (S/N), donde:



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### IGUALACION DE FUERZAS EN EL CONO



 $\frac{E_{zn} \pm W}{\cos \alpha} = (\Delta z^2 + (\Delta z \tan \alpha)^2)^{1/2} \pi \sum ((2r_j + \Delta z \tan \alpha) \sigma_{wj} (\tan \alpha + \tan \phi))$ Cosa quedando finalmente que:

 $\frac{F_{zn} + W}{Cos\alpha} = (\Delta z^2 + (\Delta z \tan \alpha)^2)^{1/2} \pi (\tan \alpha + \tan \phi) \sum (2r_i + \Delta z \tan \alpha) \sigma_{wi}$ 

 $\alpha$  (=) Angulo del cono medido de la vertical  $\phi$ (=) Angulo cinemático de fricción interna  $^{\sigma}$ wi(=) Esfuerzo normal a la pared en el intervalo i  $F_{zn}$ (=) Fuerza en z ejercida por el cilindro (condición frontera)  $F_{zn}$ = $^{\sigma}$ zo \* Area transversal

Para esta ecuación se toma un número considerable de intervalos y por medio del programa PERFILES se obtienen los esfuerzos normales a la pared en cada  $\Delta z$ . Después se realiza la sumatoria de la ecuación comenzando de la parte inferior del cono r<sub>o</sub> hacia la interfase cono-cilindro.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Resultados

Donde

 $T_0 = 0.2875$  mts

 $r_{i+1} = r_i + \Delta z \tan \alpha$ 

 $\frac{F_{zn}+W}{\cos\alpha} = (\Delta z^2 + (\Delta z \tan\alpha)^2)^{1/2} \pi (\tan \alpha + \tan \phi) \Sigma (2r_i + \Delta z \tan\alpha) \sigma_{wi}$  $\cos\alpha$ 

	Desviación <sup>%</sup>	
304,388.1 = 312,374.2	2.62%	Para 30 intervalos
304,388.1 = 309,669.6	1.74%	Para 50 intervalos
304.388.1 = 304.677.9	0.1%	Para 100 intervalos



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### PRESIONES MAXIMAS EN EL REACTOR R2

Calculadas con el programa <PERFILES>

#### Dimensiones del reactor:



# UNRESULTATION AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS K <sub>cilindro</sub> =0.4 Delta=25° phi <sub>cilindro</sub> =45°					
	Z (Mts)	Presión en Z	Presion normal a	Esfuerzo cortante	
		<u>Ka/cm2</u>	la_pared_Kg/cm2_	<u>en la pared Kg/cm2</u>	
	3.290	0.095	0.038	0.038	
<b>ci</b> lindro	6.140	0.210	0.085	0.085	
сопо	+6.140	0.210	0.435	0.085	

		K <sub>cilindro</sub> =0.4 I	Delta=25 <sup>0</sup> phi <sub>cilin</sub>	dro=35 <sup>0</sup>
	Z (Mts)	Presión en Z	Presion normal a	Esfuerzo cortante
		Ka/cm2	la pared Kg/cm2	<u>en la pared Kg/cm2</u>
	3.290	0.134	0.054	0.038
<b>c</b> ilindro	6.140	0.291	0.118	0.083
cono	+6.140	0.291	0.603	0.117



UNIVERSIDADA E Delta=14° y phi<sub>cilindro</sub>=35° O LEÓN

Γ	Z (Mts)	Presión en Z	Presion normal a	Esfuerzo cortante
	÷)	Kg/cm2	la pared Kg/cm2	<u>en la pared Kg/cm2</u>
	3.290	0.090	0.055	0.038
cilindro	6.140	0.200	0.122	0.086
cono	+6.140	0.200	0.292	0.057















