



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PASIVACION DE  
HIERRO ESPONJA PRODUCIDO POR LA REDUCCION CON  
HIDROGENO A PARTIR DE PELLETS DE HEMATITA PURA.**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

P r e s e n t a :

**LOPEZ LICONA FRANCISCO**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E :

### INTRODUCCION

### CAPITULO I : FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA REDUCCION

- I.1 . Oxidos de Hierro.
- I.2 . Minerales de Hierro y su Estructura.
- I.3 . Reducción.
- I.4 . Reducción de un Oxido por un Gas.
- I.5 . Termodinámica de la Reducción de un Oxido con CO y H<sub>2</sub>.
- I.6 . Reducción de Minerales de Hierro.
- I.7 . Termodinámica.
- I.8 . Descripción del Mecanismo de la Cinética de Reducción.
- I.9 . Transformación de una Partícula por un Gas.
- I.1.0 . Fenómenos en la Cinética Heterogénea.
- I.1.1 . Acumulación de Reactantes Gaseosos.
- I.1.2 . Velocidad de Difusión.
- I.1.3 . Variación del Coeficiente de Difusión de un Gas con --  
Temperatura y Presión en un Sólido.
- I.1.4 . Difusión en Estado Sólido y a través de Poros.
- I.1.5 . Cambios Estructurales Durante la Reducción.
- I.1.6 . Pasividad.
- I.1.7 . Diagrama de Equilibrio Fe - H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O.
- I.1.8 . Adsorción Química.

CAPITULO II : DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

- II.1 . Equipo Utilizado.
- II.2 . Preparación de las Muestras.
- II.3 . Preparación de la Mezcla Reductora.
- II.4 . Control de la Atmosfera Reductora.
- II.5 . Resultados.
- II.6 . Determinación de la Temperatura para la Obtención de Magnetita.

CAPITULO III : CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CAPITULO IV : BIBLIOGRAFIA.

## INTRODUCCION :

El estudio del fenómeno de la reducción de minerales de hierro es una materia de gran importancia en la actualidad ya que a partir de este proceso se obtiene el hierro primario, que es un elemento de gran importancia en la economía de un país.

Existe una gran variedad de procesos de reducción directa en el cual el mineral de hierro previamente peletizado se somete a la interacción de una mezcla de gases reductores de  $H_2$  y/o CO en el cual parte del producto que se obtiene es el que se conoce como hierro esponja, el que se considera como un hierro primario, ya que este es la materia prima para la fabricación de acero.

Las características físicas y químicas del hierro esponja, dependen de una gran variedad de factores, entre los que pueden mencionarse; las características mineralógicas del mineral de hierro utilizado -- ciertas propiedades del pellet, tales como la adición de aglutinantes (aditivos) granulometría, porosidad, etc. y por supuesto las condiciones termodinámicas bajo las cuales se llevó a cabo la reducción.

Este hierro primario ó hierro esponja tiene la tendencia a reoxidarse parcialmente ocasionando con esto una pérdida de metalización a nuestro producto. Esta tendencia que presenta nuestro producto a reoxidarse se puede deber al piroforismo que presenta este, es decir que presenta una gran actividad química debido a que posee una gran área activa, este piroforismo es indeseable ya que tiende a reoxidarlo durante la descarga del reactor e inclusive esta reoxidación puede efectuarse durante su transporte y almacenaje y puede ser producido por ignición espontánea.

En algunos casos los productores de hierro esponja afirman que su producto es no piroforico debido a que fué reducido a altas temperaturas alrededor de 1100 y 1200°C.

Sin embargo existe la posibilidad de que la pasivación del producto -

puede deberse a la formación de una capa de magnetita, la que se considera como un óxido protector y que se forma en la última etapa de la reducción.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la influencia de la temperatura durante la reducción de un mineral de hierro en este caso hematita sin utilizar para su aglutinamiento aditivos, y utilizando -- como atmosfera reductora una mezcla de  $H_2$  -  $H_2O$  (v) y determinar a que temperatura de la última etapa se forma la capa de magnetita y -- también en que condiciones esta capa tiende a desaparecer.

## CAPITULO I.

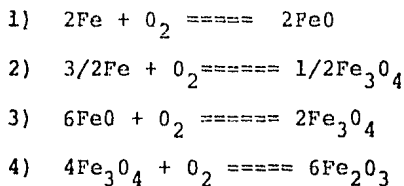
## FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA REDUCCION.

## I.I.- OXIDOS DE HIERRO.

En la naturaleza existen establemente tres óxidos de hierro, los cuales son: wustita ( $\text{FeO}$ ). hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Existe algún otro óxido el cual ha sido considerado como una fase de transición entre magnetita y hematita, la cual no es estable normalmente, este compuesto es  $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es un hecho natural que también - que la cantidad relativa de oxígeno en el óxido, determina cual de ellos debe existir a una temperatura determinada.

El efecto combinado que tiene la temperatura y la cantidad de oxígeno sobre la estabilidad de los óxidos del sistema binario hierro-oxígeno con la ayuda del diagrama de fases para el sistema hierro-oxígeno una vez especificado un punto en el, es posible determinar las fases presentes su composición química y la cantidad relativa de fases en condiciones de equilibrio. Los equilibrios químicos involucrados en el estudio de los óxidos de hierro, pueden ser representados por medio de las siguientes reacciones:



Cada uno de los equilibrios se efectúan entre dos fases condensadas y una gaseosa. En el equilibrio las concentraciones tanto de reactivos como de productos permanecen constantes, así los equilibrios -- quedan representados por las siguientes constantes de equilibrio:

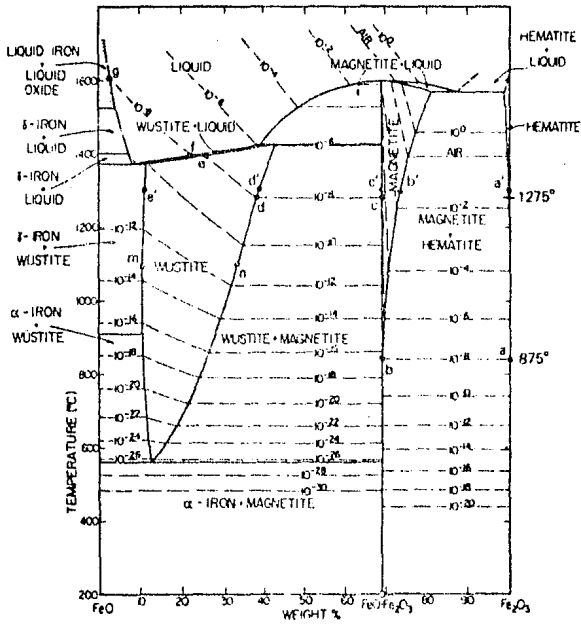


FIGURA 1. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA Fe - O<sub>2</sub>  
( Ref. David R. Gaskell.)



$$K_1 = (\text{FeO})^2 / (\text{Fe})^2 p_{\text{O}_2}$$

$$K_2 = (\text{Fe}_3\text{O}_4)^{1/2} / (\text{Fe})^{3/2} p_{\text{O}_2}$$

$$K_3 = (\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 / (\text{Fe})^6 p_{\text{O}_2}$$

$$K_4 = (\text{Fe}_2\text{O}_3)^6 / (\text{Fe}_3\text{O}_4)^4 p_{\text{O}_2}$$

Donde los paréntesis indican actividades y  $p_{\text{O}_2}$  es la presión parcial de oxígeno en equilibrio con cada óxido. Si se supone que las fases condensadas se encuentran puras, su actividad será unitaria y dado que las constantes de equilibrio solo dependen de la temperatura, entonces para cada temperatura existirá un valor de  $p_{\text{O}_2}$  en equilibrio con las fases condensadas.

$$K_1 = 1/p_{\text{O}_2} \quad K_2 = 1/p_{\text{O}_2} \quad K_3 = 1/p_{\text{O}_2} \quad K_4 = 1/p_{\text{O}_2}$$

De este último se concluye que los equilibrios de oxidación se encuentran determinados por la presión de oxígeno, a causa de esto es posible representar el equilibrio de fases en un diagrama  $p_{\text{O}_2}$  vs. 1.

## 1.2.- MINERALES DE HIERRO Y SU ESTRUCTURA.

Existen dos características importantes en el proceso de reducción de minerales de hierro en cuanto a equilibrio: termodinámica de reacciones y termodinámica de soluciones. La primera es verdaderamente importante conocerla y manejarla, pues está informada de los productos de reacción estables a diferentes temperaturas y por lo tanto se sabe a que compuestos se enfrentan los gases reductores durante el proceso.

La segunda nos dice cuanto hay de estos productos (constantes de equilibrio) y cuanta es su reactividad (actividad o potencial químico).

Así se puede explicar los defectos de formación de cristales mixtos u óxidos compuestos de los óxidos de hierro, con los óxidos comúnmente encontrador en los minerales de hierro. Los cristales mixtos que-

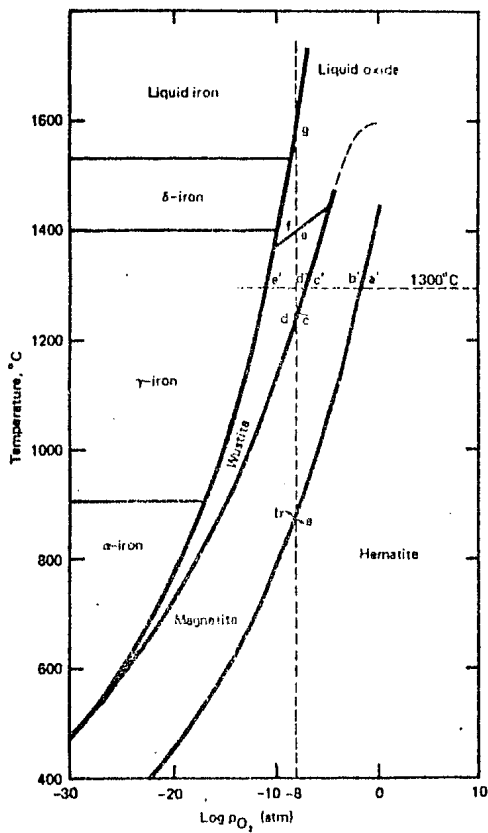


FIGURA 2. ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y DE log pO<sub>2</sub>.  
( Ref. Hong Yong Son and Milton E.Eadsworth)

forman los óxidos de hierro con otros óxidos son soluciones de ambos óxidos, o sea, solo tienen existencia al estar agregados. Los óxidos conservan su entidad química, esto a diferencia de los óxidos compuestos, los cuales se forman por combinación de dos o más óxidos simples formando una nueva entidad química, por lo tanto pueden formar una fase sólida homogénea.

Desde esto se ve que es adecuado desde el punto de vista de soluciones sólidas conocer la variación de las actividades de los óxidos al diluirse y/o combinarse. Se sabe, por la misma definición de actividad su relación funcional con el potencial químico ó energía libre molar ( $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ ) este concepto es importante pues si se maneja adecuadamente se obtiene información sobre la variación de la actividad de los óxidos de hierro frente a la gran variedad de compuestos (generalmente óxidos) que lleva el mineral y con lo cual interaccionan dichos óxidos formando óxidos complejos (óxidos compuestos u óxidos mixtos).

Consecuentemente se puede conocer el grado de utilización química de los gases reductores con respecto a la utilización de dichos gases frente a óxidos puros.

Las características de los óxidos de hierro se comprenden mejor si además de las consideraciones termodinámicas se hacen consideraciones estructurales, esto permite incluso mejorar la exactitud de los cálculos termodinámicos.

WUSTITA ( $Fe_{1-y}O$ ): La wustita (i.e. la de composición  $FeO$ ) tiene la estructura del cloruro de sodio, esto es oxígenos arreglados en una estructura cúbica de caras centradas, la cual contiene iones hierro en todos los huecos octahédricos sin embargo, se cree que la wustita estequiométrica no existe y lo que existe realmente es una wustita deficiente en hierro. La existencia de la wustita estequiométrica no sería posible si no fuera por el hecho de que por cada  $Fe^{2+}$  faltan en la red existen dos  $Fe^{3+}$ . Estos iones  $Fe^{3+}$  podrán acomodarse dentro de los huecos tetrahédricos que dejan los oxígenos al empaquetar

se, quedando en esta forma un cierto número de huecos octahédricos - vacios. El subíndice "y" en la fórmula de la wustita, representa la relación entre el número de posiciones octahédricas vacias y el número total disponible de esas posiciones.

HEMATITA  $\alpha$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): La hematita ( $\alpha$ ) cristaliza en el sistema -- rombo hédrico de tipo corundo, en esta la celda unitaria está formada por seis oxígenos empaquetados compactamente formando una celda - hexagonal compacta, la cual contiene seis huecos octahédricos, de -- los cuales cuando están ocupados por los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . La hematita - no es una fase de composición variable, por lo tanto la presión parcial de oxígeno en el equilibrio solo depende de la temperatura.

HEMATITA  $\gamma$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): La hematita puede ser considerada como una magnetita altamente imperfeccionada, en este compuesto, los oxígenos se colocan como en la magnetita, sin embargo un tercio de los huecos - octahédricos que en la magnetita se encontraban ocupados, en la hematita ( $\gamma$ ) se encuentran vacios.

Esto ha permitido concluir que al aumentar el contenido de oxígeno - en la red de la magnetita, aparecen en el cristal huecos octahédricos este aumento en la cantidad de vacancias va acompañado de un aumento en la rapidez de difusión de los iones hierro.

MAGNETITA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): La magnetita cristalizada en la red cúbica de espinela inversa los átomos de oxígeno se empaquetan compactamente formando una red cúbica de carasentradas, en la cual en un octavo de la celda unitaria se tienen cuatro oxígenos, cuatro huecos octahédricos y ocho tetrahédricos. En estos huecos tendrán que acomodarse dos  $\text{Fe}^{3+}$  y un  $\text{Fe}^{2+}$ , el acomodo observado ha sido, un  $\text{Fe}^{3+}$  y un  $\text{Fe}^{2+}$  y --  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios octahédricos que permitan el fácil intercambio electrónico, confiriendo así una alta conductividad eléctrica a la magnetita. El desorden en posiciones atómicas afecta notablemente la difusividad de los iones de hierro en la magnetita. Se ha encontrado que la arista de una celda unitaria de magnetita, disminuye al aumentar la presión de oxígeno en el equilibrio.

### I.3.- REDUCCION.

Con la variación en la presión de oxígeno manteniendo la temperatura constante o bien con la variación en la temperatura manteniendo la presión parcial de oxígeno constantes suceden cambios de fase o cambios en la composición de las fases que aparecen en el equilibrio entre Fe-O. Los equilibrios entre las fases Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO y líquido están contenidos en el diagrama de equilibrio Fe-O.

Los óxidos de hierro pueden ser de composición constante como el caso de la hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o de composición variable, siendo este caso el de la wustita FeO y el de la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a ciertas temperaturas en las últimas las concentraciones de sus componentes (Fe y O) varían en un cierto intervalo de temperatura, de esta manera las actividades de hierro, oxígeno, wustita o magnetita varían dentro del campo de una sola fase. La variación de las actividades pudiéndose estudiar mediante la ecuación de Gibbs-Duham.

Los óxidos a que se ha estado haciendo referencia pueden ser reducidos por descomposición térmica la cual puede seguir dos caminos.

Uno consiste en la reducción isotérmica del óxido por decrecimiento en la presión parcial de oxígeno. Un ejemplo, supongamos hematita a  $1300^\circ\text{C}$  (ver fig. 1) esta será estable hasta que la presión parcial de oxígeno alcanza un valor de  $1.34 \times 10^{-2}$  atm. establecido entonces el equilibrio entre hematita de composición "A" y magnetita de composición "B", la magnetita es estable hasta que la presión parcial de oxígeno es reducida a  $2.15 \times 10^{-8}$  atm. Aquí magnetita de composición "C" se pone en equilibrio con wustita de composición "D", por último un mayor decrecimiento en la presión parcial de oxígeno originará el equilibrio entre wustita de composición "E" e hierro a una presión parcial de  $1.95 \times 10^{-11}$  atm.

La otra forma de reducción consiste de un proceso isobárico en donde al aumentar la temperatura se logra formar metal o algún óxido menor por ejemplo supongamos hematita en un recipiente suficientemente grande para que el oxígeno generado durante la reducción no afecte casi la presión a la cual el proceso ha de llevarse a cabo, un ejem--

pló escogeremos hematita a una presión de  $10^{-8}$  atm. (ver fig.1) la hematita será estable hasta que la temperatura es de  $875^{\circ}\text{C}$  a esta temperatura aparece magnetita de composición B en equilibrio con hematita de composición "A", una mayor elevación en la temperatura repercute en la variación de la composición de la magnetita hasta que a  $1275^{\circ}\text{C}$  aparece wustita de composición "D" en equilibrio con magnetita de composición "C", prosiguiendo el calentamiento desaparece la magnetita y aparece wustita homogénea de composición variable hasta que a  $1400^{\circ}\text{C}$  aparece líquido de composición "F" en equilibrio con wustita de composición "E", posteriormente un calentamiento hará que el oxígeno disuelto en el líquido disminuya, finalmente a  $1635^{\circ}\text{C}$  aparece hierro líquido en equilibrio con óxido líquido saturado en hierro de composición "G" si se prosigue el calentamiento se agotará el oxígeno disuelto en el líquido.

En los procesos anteriores lo que se consiguió con disminuir la presión parcial de oxígeno en el primer caso y con aumentar la temperatura en el segundo fué disminuir la afinidad del hierro por el oxígeno.

Otra forma útil de representar equilibrios entre óxidos de hierro -- son los diagramas de Ellingham, (ver fig. 3) que nos indican la afinidad relativa del hierro o de los óxidos menores por el oxígeno a diferentes temperaturas, esta afinidad está dada por la energía libre.

G a cualquier temperatura es la suma de la contribución de entalpía ( la cual si  $\Delta C_p = 0$  es independiente de la temperatura ) y la contribución de entropía (la cual si  $\Delta C_p = 0$  es independiente de la temperatura) y la contribución de entropía (la cual si  $\Delta C_p = 0$  es linealmente dependiente de la temperatura), de tal manera que  $G^{\circ}$  es la ecuación de una recta con ordenada al origen igual a  $\Delta H^{\circ}$  y pendiente igual a  $-\Delta S^{\circ}$ .

Si nosotros deseamos conocer la presión disociada a algún óxido de hierro, por debajo de la cual el óxido mayor es inestable respecto al óxido menor o al metal podemos utilizar los datos presentados en los diagramas de Ellingham, (ver fig. 3).

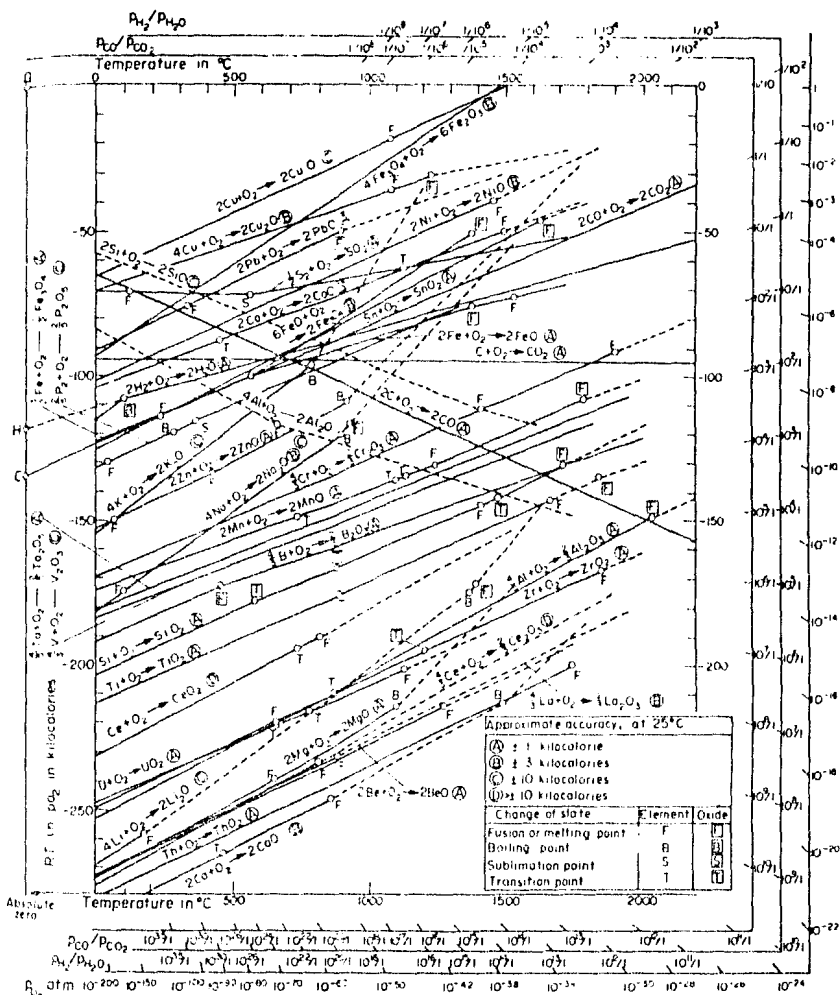


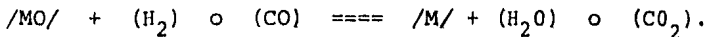
FIGURA 3. DIAGRAMAS DE ELLIGHAM PARA OXIDOS DE IMPORTANCIA EN LA-METALURGIA EXTRACTIVA (Ref. L. Coudurier, D.W. Hopkins I. Wilkomirsky)

#### 1.4.- REDUCCION DE UN OXIDO POR UN GAS.

Hidrógeno, monóxido de carbono, y una mezcla de estos e hidrocarburos, son usados para reducir óxidos. Los hidrocarburos deben ser -- previamente convertidos a  $H_2$  y  $CO$  por reformación con vapor de agua así como para eliminar depósitos de carbón y contaminación del metal reducido.

#### 1.5.- TERMODINAMICA DE LA REDUCCION DE UN OXIDO CON $CO$ Y $H_2$ .

El diagrama de Ellingham para óxidos (figura 3), presenta que las -- energías libres standar de la formación de agua y dióxido de carbono, empiezan de  $H_2$ ,  $CO$ , y  $O_2$ , son similares para el óxido de hierro ( $FeO$ ), Así  $CO$  y  $H_2$  pueden reducirse a estos óxidos con energías libres de formación menores que la wustita. Para la reducción de un -- óxido de acuerdo a:

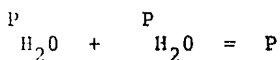


La variación de un sistema formado por un metal no volátil, su óxido y los gases  $H_2$ , y  $H_2O$  ( o  $CO$  y  $CO_2$ ), son dos.

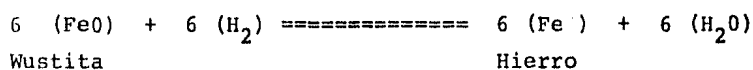
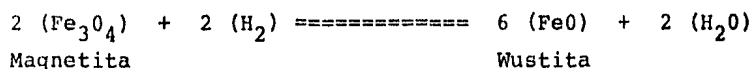
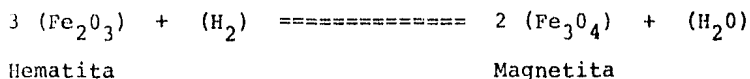
Si la presión total y la temperatura son fijados, la presión par--- cial de los gases está determinada. Esto es entonces posible en la misma forma como para el equilibrio de  $CO + CO_2$  con carbón, para trazar la curva representativa de la presión parcial del gas reducido en equilibrio con las dos fases condensadas para cada reacción, como una función de la temperatura en una presión dada, se -- puede resolver por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

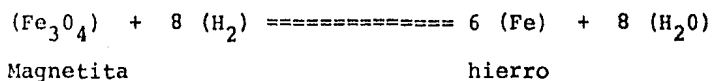




Algunos metales tales como: el hierro, el magnesio, wolframio y el molibdeno, forman algunos óxidos y la reducción ocurre en dos o tres etapas. Para los óxidos de hierro son como las siguientes:



A temperaturas más bajas (840°K) la magnetita es transformada directamente a hierro de acuerdo a la siguiente ecuación:



Para cada reacción el mismo número de átomos de hierro han sido ocupados, para indicar las cantidades respectivas de oxígeno reaccionante con el gas en cada etapa de la reducción de un óxido al siguiente. -- Las curvas de Chaudron de la figura 3-a, dan la presión parcial de los gases en equilibrio con hierro y sus óxidos como una función de la temperatura. Si aparte un dominio es obtenido con una fase condensada única ( Hierro, Wustita, Magnetita, o Hematita ) delimitada por las líneas de equilibrio.

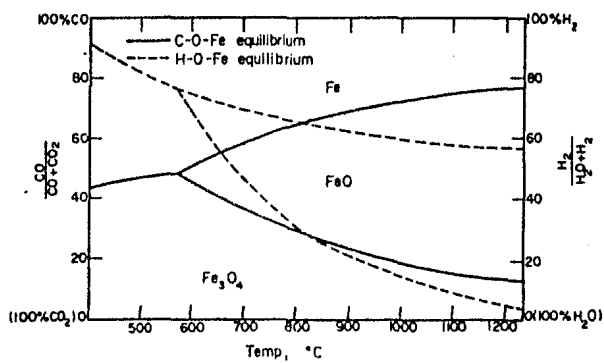


FIGURA 3-a Curvas de Chaudron  
 Equilibrio C-O-Fe y Equilibrio H-O-Fe  
 ( Ref. L. Coudurier, D.W. Hopkins, I. Wilkomirsky )

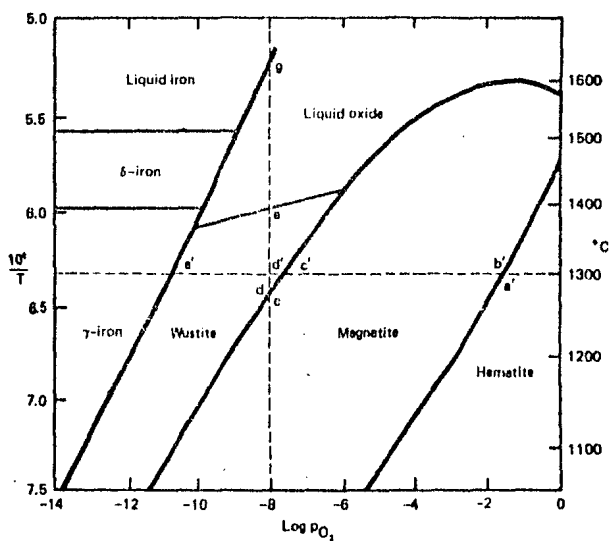


FIGURA 4. ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  COMO UNA FUNCION DE  $\log p_{O_2}$  Y  $1/T$ .  
( Ref. L. Coudurier, D.W. Hopkins, I. Wilkomirsky )

### I.6.- REDUCCION DE MINERALES DE HIERRO.

La reacción de minerales de hierro a hierro metálico es preparado tecnológicamente por una reacción significativa gas-sólido.

La reducción de óxidos de hierro envuelve una o más de las siguientes etapas:

- a).-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) =====  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita)
- b).-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) ===== Fe (hierro)
- c).-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) ===== FeO (wustita)
- d).- FeO (wustita) ===== Fe (hierro)

Si la magnetita se reduce directamente a hierro por (etapa b) o por vía wustita (etapas c y d), depende de la temperatura.

La wustita no es estable abajo de  $570^\circ\text{C}$ , y este es el límite de aproximación en la reducción de magnetita directamente a hierro.

La wustita es un compuesto no estaquimétrico cuyo contenido de oxígeno contiene variaciones sobre el 23.- 25%, dependiendo de la temperatura y de la atmósfera con la cual el sólido está en contacto.

### I.7.- TERMODINAMICA

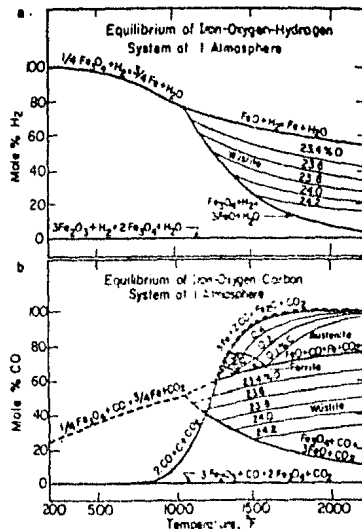
Los diagramas de equilibrio para la reducción de óxidos de hierro por  $\text{H}_2$  y por monóxido de carbono están bien establecidos en la Fig. 4-a, - la reducción de magnetita a hematita puede ser considerada como una -- reacción irreversible, pero la reducción de magnetita y wustita son -- reversibles.

Por ejemplo a  $1000^\circ\text{C}$  y 1 atm, una mezcla conteniendo 73% CO y 27%  $\text{CO}_2$ , está en equilibrio con wustita e hierro, como es una mezcla de 60% de hidrógeno y 40% de agua. En la reducción por monóxido de carbono, las - (etapas a - d), son muy cercanos a ser isoentálpicos (teniendo calores-

de reacción menores a 5 Kcal/gátomo de oxígeno removido), excepto para la reducción de hematita a magnetita (etapa a) la cual es exotérmica con un calor de reacción de 12 Kcal/g-atomo de oxígeno a 1000°C.

La reducción por hidrógeno es debilmente endotérmica a temperaturas normales, normalmente en experimentos de laboratorio y plantas industriales, los calores de reacción encontrados han sido aproximadamente de 11 Kcal/g-atomo de oxígeno para la reducción de magnetita o wustita. La excepción es la reducción de hematita a magnetita, la cual es ligeramente exotérmica ( 2 Kcal/g-atomo de oxígeno ).

Figura 4-a.  
 Diagrama de equilibrio para la reducción de óxidos de hierro con hidrógeno y monóxido de carbono (Ref. Hong Yong Sonh and Milton E.Wadsworth).



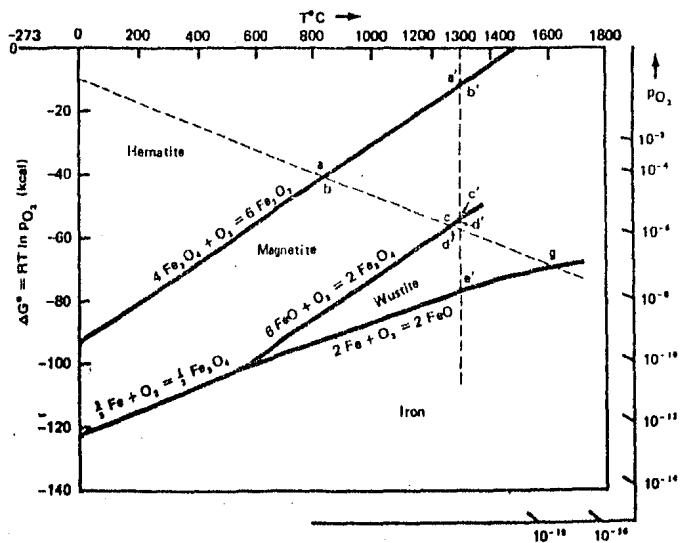


FIGURA 5. ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO UNA FUNCION DE  $G^\circ = RT \ln p_{O_2}$  Y DE LA TEMPERATURA  
( Ref. Red. L. Coudurier, D.W. Hopkin, I. Wilkomirsky )

## I.8.- DESCRIPCION DEL MECANISMO DE LA CINETICA DE REDUCCION.

Se dice que una vez determinada la factibilidad termodinámica de las reacciones de reducción de los diferentes óxidos de hierro, surge inmediatamente la cuestión acerca del tiempo que habrá de transcurrir hasta la ejecución completa de las reacciones, dado entonces esto se tiene que el conocimiento detallado del proceso de reducción necesariamente involucra la consideración de los aspectos cinéticos del mismo.

Y se puede ver que dada la imperiosa necesidad existente en la industria de disminuir los tiempos de proceso resulta evidente la gran atención que se ha dedicado siempre a la investigación de los aspectos cinéticos del fenómeno de reducción.

La forma de analizar cuantitativamente la cinética de la reducción consiste en la proposición de un modelo realístico, (un modelo que describa adecuadamente la manera de que el fenómeno se desarrolla idealmente, en términos de principios fundamentales), el cual puede ser interpretado en términos de las teorías de los fenómenos cinéticos (fenómenos del transporte, cinética, química, nucleación, etc.), produciéndose entonces predicciones que concuerdan con los resultados de los experimentos de laboratorio, o mejormente, con los resultados de la práctica industrial.

El modelo realístico que propone esta referencia consultada es el de considerarse una partícula esférica de óxido de hierro (hematita) la cual ha sido fabricada por aglomeración de pequeños cristales de óxido el modelo propuesto indica que la reducción de la partícula, al ponerla en contacto con el gas reductor, ocurrirá probablemente de acuerdo a las siguientes etapas:

A) Transporte de gas reactivo desde la corriente principal de gas hasta la superficie externa de la partícula.

B) Transporte de materia dentro de la partícula (en esta etapa suceden dos casos 1) aglomerados densos, en los que el transporte se --

efectua por difusión de iones a través de la red cristalina del óxido.

2) Aglomerados porosos, en los que el gas reductor difunde a través de los poros de la partícula.

C) Adsorción y desorción de reactivos y productos gaseosos de reducción.

D) Reacción química de reducción en la interfase de reacción.

F) Nucleación y crecimiento de los productos sólidos de reducción y cambios estructurales relacionados con esto.

F) Transporte de calor entre la corriente principal de gas y la superficie externa de la partícula.

G) Transferencia de calor dentro del aglomerado.

H) Transporte de los productos gaseosos de reducción desde la interfase de reacción hasta la corriente principal de gas.

Hágase notar que en las etapas A, B, y H, involucran flujos gaseosos a contracorriente en la dirección radial del aglomerado y dada la estequiometría de las reacciones de reducción, el número de moles de gas producto transportado hacia afuera es igual al número de moles de gas reactivo transportado hacia adentro de la partícula. Nótese también que en la etapa C, los cristales que forman el aglomerado poroso pueden comportarse como partículas densas (no porosas).

Ahora bien, la rapidez total del proceso de reducción depende necesariamente de las velocidades individuales de las etapas antes mencionadas.

El problema fundamental del estudio de la cinética de reducción es entonces la determinación de las influencias relativas de las etapas del proceso sobre la rapidez total de reducción.



Debido al hecho de que las diferentes etapas del mecanismo de reducción se encuentran asociadas, (es decir que unas ocurren después de - otras) en tanto que otras ocurren paralelamente), se tiene entonces - que la etapa más lenta del mecanismo es la que determina la rapidez - total de reducción, así el objetivo fundamental de los estudios cinéticos de reducción es la determinación de la etapa limitante de la rapidez total de reducción, . Es conveniente mencionar que la etapa limitante no es la misma siempre ya que puede cambiar al variarse las condiciones de reducción. Además la naturaleza del fenómeno, algunas veces podrá argumentarse que la reducción es una combinación de dos o - más etapas.

## I.9.- TRANSFORMACION DE UNA PARTICULA POR UN GAS.

Un estudio de la cinética de la transformación de una partícula sólida por un gas, está dada en la determinación de la relación entre la razón de la transformación y:

(a) Las características de la partícula tales como su composición química y mineral, su estructura micrográfica, porosidad, forma y dimensiones.

Los efectos de varios de estos factores son difíciles para estimar y expresar como ecuaciones cinéticas. Por esta razón son incluidas en las constantes las cuales están determinadas experimentalmente.

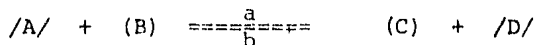
La porosidad cambia completamente la transformación cinética de un sólido; por lo tanto es necesario un estudio separado para los casos de partículas porosas y densas. Dos formas de una partícula serán examinadas: Las planas y las esféricas.

(b) La temperatura que influye en la velocidad de reacción y en la velocidad de difusión; dos fenómenos que afectan la cinética de reacción.

(c) Las características de los gases, por ejemplo su presión parcial o concentraciones. El cambio en la composición de los reactantes gaseosos, como su paso a través de la partícula decrece cuando la razón de flujo aumenta. Como estas variables suplementarias son difíciles para controlar, será asumido que el flujo gaseoso es suficiente que la composición no cambia de forma efectiva en su paso sobre la partícula y que una variación en el flujo de gas no introduce un cambio en la composición del gas que rodea la partícula en sus alrededores.

## I.I.0.- FENOMENOS EN LA CINÉTICA HETEROGÉNEA.

A Altas temperaturas una reacción entre un gas y un sólido del tipo:



Ocurre en varios pasos elementales los cuales son:

- (a) Difusión de la reacción hacia la interfase.
- (b) Reacción química en la interfase.
- (c) Difusión de los productos fuera de la interfase.

Aparte de la difusión y de la reacción, la acumulación de reactantes gaseosos sobre el área de reacción debe ser considerada.

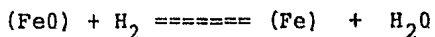
Se dice que el incremento de la velocidad a la cual corresponde la segunda ley de Fick, puede ser despreciada cuando la reacción química ocurre.

Similarmente, la adsorción de reactantes gaseosos sobre la superficie de reacción, puede ser ignorada a altas temperaturas.

## I.I.I.- ACUMULACION DE REACTANTES GASEOSOS.

Como la reacción progresa, la reacción en la interfase retrocede saliendo en los poros del producto sólido, los cuales son llenados con gas dando aumento a una acumulación de reactantes.

La cantidad de gas acumulado en los poros es pequeña en comparación con la cual reacciona como se puede ver en el siguiente ejemplo: La reducción de wustita con hidrógeno forma un lugar de acuerdo a:



Asumiendo que la wustita es densa, y que el hierro esponja producido - tiene una porosidad  $E = 0.3$  (30%), la reducción de una mol de wustita- (el volúmen el cual es aproximadamente  $13 \text{ c.}^3$ ), requiere  $22400 \text{ cm}^3$ , de  $\text{H}_2$ . La cantidad máxima de hidrógeno la cual puede ser acumulada en los poros es de  $13 \times 0.3$ , i.e  $3.9 \text{ cm}^3$ , sobre 0.02% de la cantidad que ha - reaccionado. La acumulación de velocidad igual que la cantidad de gas- acumulado por unidad de tiempo puede ser despreciado en este caso.

### I.1.2.- VELOCIDAD DE DIFUSION.

De acuerdo a la primera ley de Fick, el flujo de una substancia a través de una superficie  $S$ , en la dirección  $X$  es proporcional al gradiente de concentración de una substancia en esta dirección:

$$r_d = \frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx}$$

El coeficiente de difusión "D" tiene dimensiones de área entre tiempo.

La difusión puede tomar lugar en el sólido o en la fase gaseosa, en -- el caso de la difusión en el sólido, el reactante difundido a través - de la partícula cristalina hacia la sección de interfase de reacción,- en el caso de la difusión en el que ambos, reactantes y productos, se- difunden en contracorrientes a través de la mezcla, cual existe en los poros del sólido. En análisis se concentra en esos casos donde la difu- sión gaseosa es generalmente un modo significativo de transferencia de reactantes y productos.

### I.1.3.- VARIACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION DE UN GAS CON TEMPERATU- RA Y PRESION DE UN SOLIDO.

El coeficiente de difusión de una mezcla de gases ideales en un siste- ma abierto es proporcional a  $T^{3/2}$  e invariablemente proporcional a la presión. Para una mezcla de gases reales, la siguiente expresión puede ser usada:

$$D_I = \frac{D_o}{p} \left( \frac{T}{T_o} \right)^n \text{ ----- (I)}$$

El coeficiente de difusión en condiciones normales de temperatura -- (T = 273°K) y presión (P = 1atm.),  $D_0$  tiene un valor entre 0.1 y -- 1 cm/seg. Por ejemplo la ecuación 2.

$$D_{H_2 - H_2O} = 0.75 \text{ cm}^2. \text{ seg}^{-1} \text{ ----- (2)}$$

$$D_{CO-CO_2} = 0.14 \text{ cm}^2. \text{ seg.}^{-1}$$

La exponente "N", no tiene dimensiones y varía entre 1.75 y 2, generalmente, este toma un valor igual a 1.8.

Esto puede también presentarse en sólidos porosos de porosidad abierta E y un tamaño de poro mucho más grande que la trayectoria libre media  $\lambda$  de las moléculas, el coeficiente de difusión D es proporcional a la porosidad e invariablemente proporcional al coeficiente de sinuosidad de los poros. S, definido como la ruta efectivamente viajada por una molécula de gas, pasando de un punto a otro dentro del sólido poroso distante en una unidad de longitud.

Cuando el sólido poroso está en un grupo de esferas, el coeficiente de sinuosidad es igual a  $\sqrt{2}$  consecuentemente.

$$D = D_I \frac{E}{S} = D_I \frac{E}{\sqrt{2}} \text{ ----- (3)}$$

NOTA:

Note que el coeficiente de difusión,  $D$ , en un sólido poroso es siempre más pequeño que el coeficiente  $D_I$  fuera de éste.

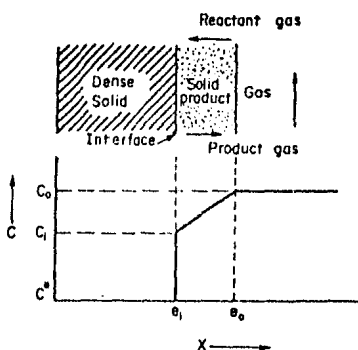


FIGURA 5-a Transformación de una partícula sólida densa por un gas.  
(Ref. L. Coudurier, D.W. Hopkins, I. Wilkomirsky)

#### 1.1.4.- DIFUSION EN ESTADO SOLIDO Y A TRAVES DE POROS.

Durante la reducción de hematita a hierro, los óxidos de hierro termódinámicamente estables van apareciendo durante el curso de la reacción. Para el caso de reacción topoquímica estos óxidos estarán acomodados en capas concéntricas, las cuales avanzan paralelamente hacia el interior del espécimen y están separadas por interfaces bien definidas. (  $Fe/FeO$ ,  $FeO/Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$  ) ¿Cual de los productos de reducción en cualquier instante se encuentra sobre la superficie del espécimen ? y está en contacto con el gas es una cuestión que no solo depende de las condiciones de equilibrio en este lugar sino también de la rapidez de removimiento de oxígeno y del proceso de difusión de óxidos por el otro.

Si las capas de productos son no porosas, de tal forma que el gas reductor no tenga contacto con el núcleo de los granos no reaccionados de los óxidos, como es el caso de la reducción de hematita con hidrógeno, la difusión a través de las capas de óxidos o metal por el mecanismo de vacancias o de sitios intersticiales es necesario para el progreso de la reducción. Así la rapidez global de la reacción es controlada por difusión a través de la capa más externa la cual es formada. La difusión en capas internas es un proceso subsecuente y subordinado el anterior y no tiene efecto sobre la rapidez global de reducción.

El estudio de la difusión en base sólida ha permitido interpretar la reducción en base a reacciones en fase sólida. Así además del intercambio de gas entre la superficie metal-óxido y la corriente de gases existen procesos elementales de difusión en estado sólido y reacciones en las fronteras internas entre las fases.

Para aplicar la ley de Fick a difusión en estado sólido debe saberse cual es la especie que está difundiendo en el caso particular en cuestión, dado que su coeficiente de difusión así como sus concentraciones necesitan ser sustituidas en ella. El efecto de campos eléctricos en las zonas fronterizas de las capas de óxido, causados por adsorción química deben también ser considerados en el proceso de difusión.

La difusión a través de poros se efectúa cuando la reacción en la interfase presenta una resistencia despreciable al progreso de la reducción comparada con la contradifusión de gas reactivo y gas producto y desde la interfase respectivamente, a través de la capa de productos de reducción, la rapidez global es determinada por el último subproceso.

Si el reactivo sólido es no poroso hay una frontera bien marcada entre el núcleo no reaccionado y la capa completamente reaccionada.

En el caso general de reactivos porosos hay un cambio gradual en el grado de reducción a través de la partícula.

La capa externa estará completamente reaccionada después de un cierto tiempo y el espesor de esta capa completamente reaccionada se incrementará hacia el interior de la partícula.

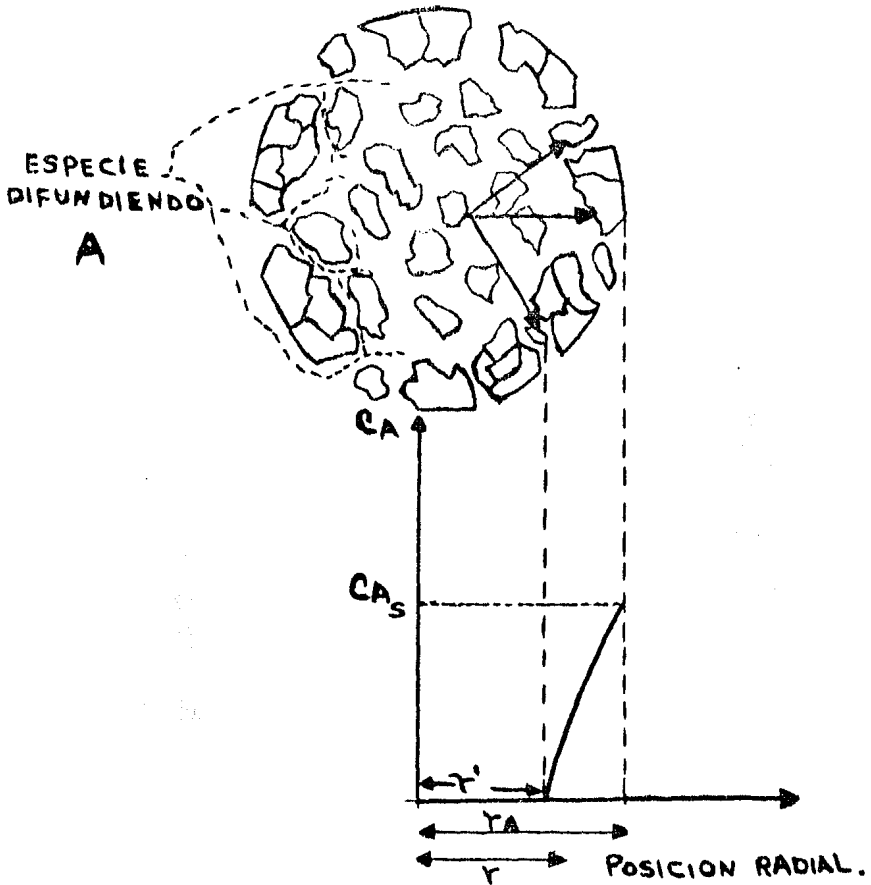
Cuando la reacción química presenta la mayor resistencia para la reducción de reactivos porosos, la concentración de gas reactivo será uniforme en toda la partícula y la reacción procederá a llevarse a cabo a lo largo de toda ella, y si por otro lado la contradifusión mencionada previamente es el proceso controlante, la reacción química ocurrirá en una interfase estrecha, igual que como sucede en el caso de partículas no porosas. Bajo la suposición de una resistencia difusiva grande, se asume que la concentración de gas reactivo en la interfase del núcleo no reaccionado zona completamente reducida es la que corresponde a las condiciones de equilibrio.

El problema de la difusión a través de la capa de productos de reacción es compleja, y por tanto existen divergencias acerca de cuales son las interfases de reacción gas-sólido y por tanto hasta donde difunde el gas reactivo.

La difusión a través de los poros de un sólido ha quedado establecido como un proceso de importancia en la reducción de óxidos de hierro.



Antes de empezar el análisis de la reacción en sólidos porosos, cuya rapidez de reducción es controlada por difusión intrapartícula, es necesario caracterizar el sistema. Un pellet está formado usualmente por partículas finas compactadas con o sin agentes aglutinantes. La forma global del aglomerado puede ser la de una esfera, la de una placa plana o la de un cilindro, en este caso se adoptará la primera forma, la figura siguiente ilustra la difusión en poros.



La difusión en poros es un problema más complejo que la difusión molecular, los factores que la complican son los siguientes:

- 1) El volúmen ocupado por los sólidos no está disponible para transferencia difusiva.
- 2) La trayectoria de los gases no siguen una línea recta (como en problemas de difusión unidimensional), sino es completamente tortuosa --

la extensión de la tortuosidad depende necesariamente de la estructura de poros de el sólido.

3) si los poros son bastantes pequeños (tal que la trayectoria libre media de las moléculas es comprobable al diámetro de los poros) las leyes de difusión molecular no sean aplicables.

4) Debajo de algunas circunstancias, gradientes significativos de presión total pueden ser establecidos dentro del sólido. Debajo de estas condiciones transferencia de masa debido a gradientes de presión debe ser también considerada.

La aproximación usualmente tomada en el tratamiento de difusión de poros es asumir que las leyes de difusión molecular se obedecen en un medio poroso y trabajar en términos del coeficiente de difusión efectivo de difusión en poros. El coeficiente de difusión en poros es menor que el coeficiente de difusión molecular binario, factores considerando las complicaciones introducidas por la presencia del medio poroso sobre el coeficiente de difusión binario tiene que ser considerado en la evaluación del coeficiente de difusión en poros. Una forma simplificada de abordar el problema de difusión en poros es el uso de las ecuaciones 1 y 2.

$$(1) D_p = D \epsilon' \epsilon$$

Donde  $D_p$  es el coeficiente de difusión en poros,  $D$  es el coeficiente de difusión molecular binario,  $\epsilon'$  es el volumen relativo de los poros i.e. el volumen de los poros relativo al volumen del aglomerado y  $\epsilon$  es el factor de tortuosidad, que considera la estructura del medio poroso y que tiene generalmente que ser estimado empíricamente.

El coeficiente de difusión de Knudsen puede ser obtenido al sustituir la trayectoria libre media  $\lambda$  por  $d/2$ , que es el semidiámetro de los poros y que representa la máxima distancia a través de la cual las moléculas se desplazan a velocidad uniforme entre dos colisiones, así el coeficiente de difusión de Knudsen queda dado por: -

$$(2) D_{ki} = \frac{d}{4} \frac{(8RT)^{1/2}}{P M_i}$$

La figura (6) indica el efecto del tamaño de partícula del aglomerado sobre el coeficiente de difusión en poros. Se ha visto que para tamaños de partícula grande el coeficiente de difusión en poros es independiente del tamaño de partícula (para este caso de tamaño de partícula grande corresponde un tamaño de poro grande); para tamaños de partícula pequeños (poros pequeños),  $D_{aef}$  es directamente -- proporcional al tamaño de partícula. Existe una región intermedia -- entre ambos casos.

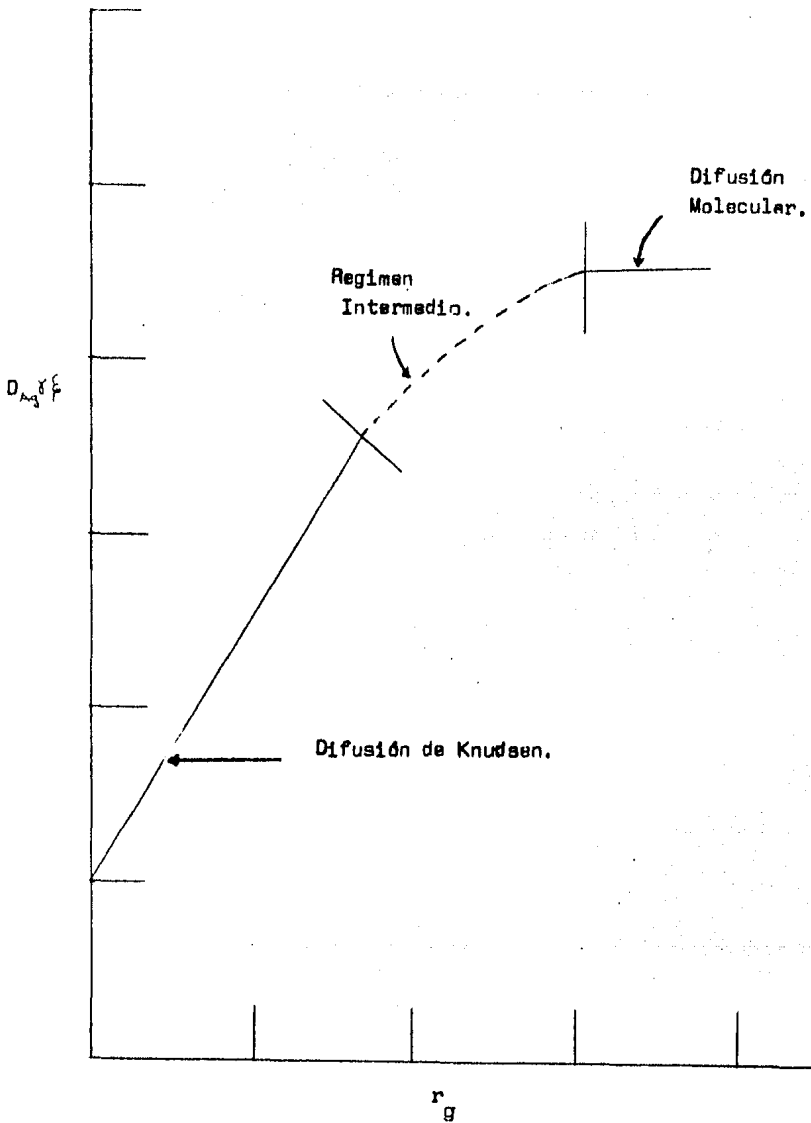


Fig. 6 Gráfica ilustrativa de difusividad efectiva contra tamaño de grano para la difusión de un medio poroso granular.

### 1.1.5.- CAMBIOS ESTRUCTURALES DURANTE LA REDUCCION,

En adición a los cambios particulares operados durante la reducción de óxidos de hierro, algunos investigadores han reportado cambios significativos en la estructura a escala microscópica y macroscópica es decir cambios en la morfología del espécimen; en cristales simples de  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$ , en menas naturales y pellets y en óxidos policristalinos puros.

Cambios estructurales muy variados han sido reportados, y todos ellos alteran la cinética de la reacción de reducción unos acelerándola y -- otros retardándolas, Estos cambios dependen de variables tales como -- temperatura de reducción, composición química del espécimen, composición de los gases reductores y etapa de reducción involucrada. Las modificaciones estructurales suceden por: (cambio del tamaño de las partículas de los aglomerados) cambio en el tamaño de grano, cambio en la porosidad, cambio en el volumen aparente, agrietamiento, cambio en la naturaleza de la interfase, hinchamiento y ablandamiento.

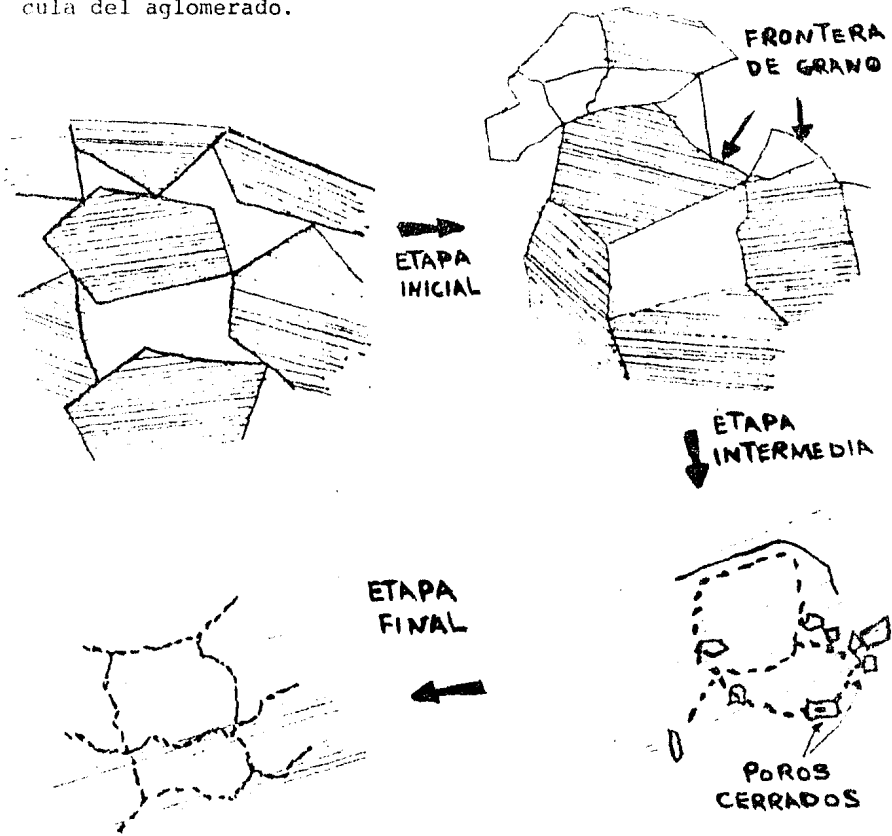
La sinterización significa un aumento en la densidad del compacto poroso por medio de calentarlo un cierto tiempo a una temperatura por debajo de su punto de fusión. La sinterización es un proceso termicamente activado cuya fuerza impulsora es la energía superficial de los granos del compacto del producto metálico formado durante la reducción y está caracterizada por la temperatura de Tamman, por debajo de la cual la sinterización no sucede, pero arriba de la cual la sinterización procede rápidamente, esta temperatura es del orden de 0.4 a 0.5 veces el -- punto de fusión del sólido, sobre la escala absoluta.

La sinterización procede por dos mecanismos en la mayoría de los sólidos.

a) Difusión volumínica involucrando el flujo de vacancias durante la unión entre las partículas o "cuellos" hacia el interior de la partícula, sirviendo como bancos de vacancias, las fronteras de grano y las partes desde los cuellos, lo anterior es sinónimo de difusión de materia a través del cuerpo de las partículas hacia los cuellos.

b) Difusión en borde de grano. En éste mecanismo las vacancias emigran lejos de los "cuellos" o de los bordes de grano, actuando éstas mismas como bancos de vacancias.

El proceso de sinterización es explicado por Szekely, de la siguiente manera consistente de tres etapas que se muestran en la figura siguiente y se puede concebir como un aumento en el tamaño de partícula del aglomerado.



REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LAS TRES ETAPAS DE SINTERIZACION.

La etapa inicial e intermedio consisten, de la formación de una unión íntima entre las partículas del aglomerado, por la formación de áreas de contacto entre ellas y comprenden casi la totalidad del encogimiento y del aumento en la resistencia mecánica que le sucede al aglomerado.

rado de la sinterización, la última etapa comprende la extinción de los poros.

Uno de los factores causantes de la diferencia en reductibilidad entre hematita y magnetita, es el hecho de que usualmente el tamaño de grano de las menas de hematita es menor que el tamaño de grano de las menas de magnetita. En magnetita de grano grueso las reacciones de reducción están restringidas a interfases extremadamente estrechas con una cantidad relativamente pequeña de superficie de reacción.

Estas menas se reducen más lentamente que las menas hematíticas de grano fino en las cuales la porosidad causada por reducción hacen que las interfases se esparsan y crean una mayor cantidad de superficie interna de reacción. De esta manera la recrystalización causada por precalentamiento de los policristales de óxidos pueden afectar la cinética de reducción al disminuir el área superficial interna de la partícula.

Un factor muy importante, causando también diferencia en la rapidez de reducción de menas de hematita y magnetita, es la diferente orientación cristalográfica que existe entre los cristales de hematita que ganan oxígeno. No hay información directa acerca del cambio de orientación cristalográfica durante la reducción de hematita a la magnetita.

### 1.1.6.- PASIVIDAD.

En ciertas, el ataque de un metal es hecho mas lento y aún practicamente suprimido como consecuencia de la formación de una película (generalmente invisible) en la superficie del metal; entonces éste se denomina pasivo.

Hay pasividad cuando el metal es sustraído a la acción del reactivo, o aún, cuando la película formada disminuye las diferencias de potencial, causas de la electrólisis. Para que la película de una protección eficaz, es preciso que sea insoluble en el reactivo, -- continua, impermeable, adherente y no fragil; su deterioración local tiene el peligro de ser el punto de partida de una corrosión activa, y debe volver a formarse después de su destrucción: entonces el metal se llama autoprotector.

Condiciones de realización. La realización de la pasividad depende a la vez del material considerado y del medio corrosivo, Puede ser natural o provocada; en el primer caso es realizada por los productos primarios de la corrosión, y hay autoprotección; en el segundo caso es producida previamente por un tratamiento conveniente de la superficie del metal.

Se pueden distinguir dos clases de pasividad según el mecanismo -- que las origina:

a) Pasividad química. La pasividad química es generalmente un fenómeno de oxigenación producido por el oxígeno o por un oxígenoante.- En el aire, casi todos los metales se recubren siempre de una capa superficial de óxido que puede jugar el papel anticorrosivo. El -- hierro, atacable por el ácido nítrico diluido, cesa de serlo después de una inmersión en ácido nítrico concentrado.

b) Pasividad electroquímica. Generalmente cuando un metal desempeña la misión de ánodo en una electrolisis, se disuelve por combinación con el anión, para una pequeña intensidad de corriente pero cesa de ser disuelto para una densidad de corriente suficiente; se ha hecho pasivo.



Primero hay en las proximidades del ánodo, formación de una sal que proviene de la acción del anión sobre el metal. Esta sal se deposita sobre el ánodo cuando la capa de líquido que la baña está saturada y forma un verdadero recubrimiento. Entonces, el anión ataca el agua, lo que provoca un desprendimiento de oxígeno, y el ozono que acompaña siempre el desprendimiento de oxígeno puede sobreoxigenar la sal dando un peróxido muy estable.

Teorías de la pasividad. La pasividad parece comprender dos procesos más o menos entrelazados; por una parte hay formación de una capa de un óxido o de una sal (espesor del orden de 0.01 micrón), pero la protección correspondiente es relativamente débil e inestable. Por otra parte, la pasividad resulta siempre de la acción del oxígeno, pero la capa formada es difícil de reducir por el hidrógeno; la unión del oxígeno con el metal es una absorción y no una combinación como anteriormente; esta forma de pasividad es de una gran estabilidad.

1.1.7.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

El diagrama de equilibrio del sistema Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se muestra en la figura 8. La consideración de este diagrama es importante, ya que en el presente trabajo para efectuar la reducción de las muestras de óxido de hierro en este caso hematita se utiliza una mezcla de hidrógeno -- con vapor de agua, auxiliandonos en esta gráfica podemos determinar, -- para una cierta temperatura y un determinado porcentaje de vapor de -- agua, cuales son las fases que se encuentran en equilibrio.

Frecuentemente, los mismos gases reductores pueden producir diferentes productos gaseosos y/o sólidos dependiendo de la presión parcial de las especies gaseosas y de la temperatura.

Un ejemplo es la reducción de los óxidos de hierro (hematita). La hematita es reducida en etapas a magnetita, wustita, y finalmente a hierro. Debajo de 570°C la wustita es inestable y la magnetita se reduce directamente a hierro.

En el diagrama de equilibrio para la reducción de óxidos de hierro -- con hidrógeno, figura 8, se puede observar que la reducción de hematita a magnetita es esencialmente una reacción reversible, pero las --- reacciones de la magnetita y la wustita están limitadas por el equilibrio.

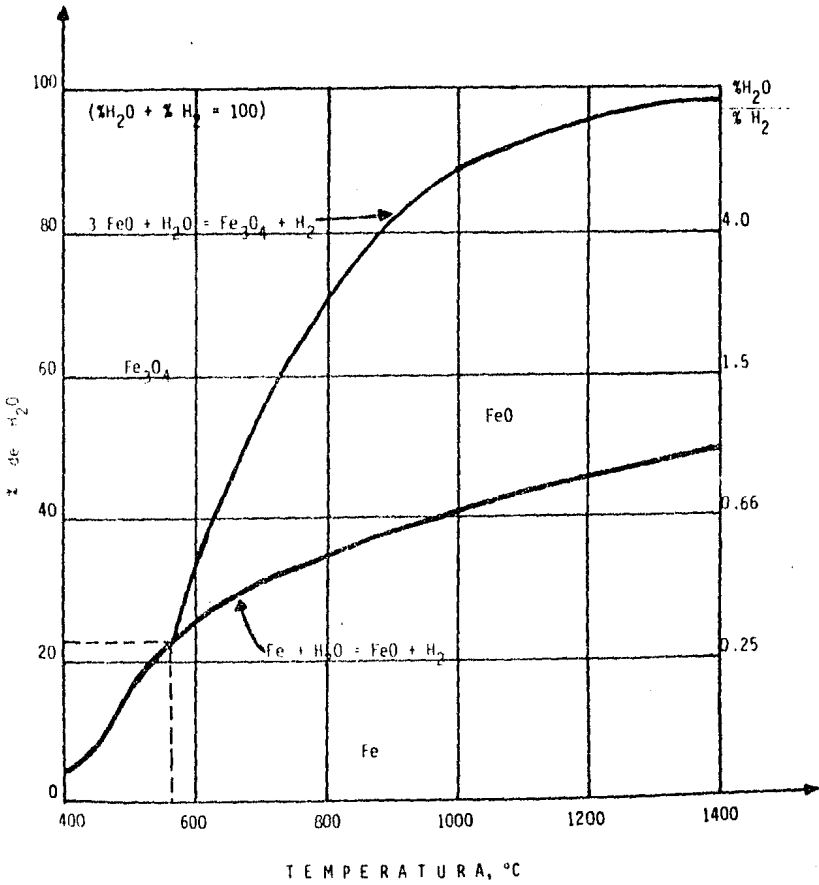


FIGURA 8 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

### 1.1.8.- ADSORCION QUIMICA.

Cuando un fluido como un gas es puesto en contacto con un sólido, algunas de las moléculas de gas serán adsorvidas sobre la superficie del sólido tienen con respecto a los átomos del volúmen del sólido, una -- insaturación de enlaces (No de coordinación incompleta). Así la superficie de sólidos y líquidos se encuentran en un estado de tensión o no saturación de enlaces, y así tendrán un campo residual de fuerza. Entonces toda superficie presentará una tendencia a la disminución de su energía libre, y esta tendencia será la responsable final del fenómeno de adsorción.

El término de adsorción se refiere estrictamente a la existencia de -- una concentración más elevada de cualquier componente en la superficie de una intercar sólido-sólido, sólido-gas, sólido-líquido, líquido-sólido, líquido-líquido y líquido-gas que existe en los senos de dichas fases.

La reacción en el límite de fase entre el gas reductor y la fase oxidada se lleva a cabo por el choque de estas moléculas de gas sobre la superficie del cuerpo sólido. Solo las moléculas que no son inmediatamente reflejadas pueden reaccionar con el óxido, la reacción en el límite de fase requiere un cierto tiempo para que se efectue ésta.

Algunas moléculas de gas permanecen cierto tiempo sobre la superficie debido a fuerzas de unión físicas o químicas. Este proceso de unión es llamado adsorción. Solamente las moléculas podrán permanecer un tiempo apreciable sobre la superficie del óxido, cuando la velocidad de reducción se puede medir en el intervalo de temperatura en el cual se efectúa la reducción. Las moléculas físicamente adsorbidas permanecen sobre la superficie, aproximadamente  $10^{-7}$  seg.

En la adsorción química, los nuevos enlaces formado entre las moléculas químicamente adsorbidas y la superficie del sólido pueden ser tan fuertes que, en la subsecuente desorción del gas, este arrastra átomos de la red cristalina del óxido. La separación del oxígeno de un mineral por medio de  $H_2$  y  $CO_2$ . Puede imaginarse que esta separación se --

efectua atómicamente por el mecanismo mencionado anteriormente. La -- probabilidad de alta velocidad de reacción entre el gas y el óxido es es tá limitado por el número de moléculas de gas que chocan sobre una su perficie unitaria por unidad de tiempo.

El número de impactos  $Z_i$  está dado por:

$$Z_i = n_i \bar{v}_i / 4 = C_i N_L \bar{v}_i / 4 = P_i N_L \bar{v}_i / 4RT$$

Por medio de la ecuación de trayectoria libre media, la velocidad media de una molécula de gas es:

$$\bar{v}_I = \frac{(8RT)}{\pi M_I}^{1/2} \quad \bar{v}_i = (8RT/\pi M_i)^{1/2}$$

Y por lo tanto el número total de impactos es:

$$Z_i = P_i N_L / (2 \pi RT M_i)^{1/2}$$

Para el hidrógeno por ejemplo a 1000°C y 1 atm. la ecuación anterior nos da un valor de  $Z_i = 5 \times 10^{23}$  impactos por  $\text{cm}^2/\text{seg}$ .

La cantidad de energía intercambiada durante la adsorción puede conducir a la separación de átomos de la red cristalina y su incorporación dentro de la capa de adsorción química.

## CAPITULO II.- DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

## II.I.- EQUIPO UTILIZADO.

El equipo utilizado en este trabajo experimental fué el siguiente:

- A).- Un cilindro de hidrógeno.
  - B).- Un cilindro de argón.
  - C).- Baño termostático
  - D).- Cámara para la preparación de la mezcla reductora.
  - E).- Un horno de resistencia.
  - F).- Cámara de reacción.
  - G).- Indicadores de flujo.
- 
- A).- Cilindro de hidrógeno: El cilindro de hidrógeno se utiliza como fuente de gas reductor.
  - B).- Cilindro de argón: El cilindro de argón se utiliza como una fuente de limpieza de las líneas de flujo.
  - C).- Baño termostático: La función del baño termostático es de mantener constante la temperatura del agua contenida dentro de la cámara de preparación de la mezcla reductora. Las temperaturas del agua que se utilizarán en este caso son las siguientes, 65, 60 y 55°C.
  - D).- Cámara para la preparación de la mezcla reductora: Esta cámara está fabricada de vidrio y su forma se puede apreciar en la fig. 2-a, la cámara está diseñada de tal forma que la corriente de hidrógeno entre por la parte inferior de esta con la finalidad de que el arrastre de vapor de agua, sea lo más efectivo posible.
  - E).- Horno de resistencia: Dentro de este horno es colocada la cámara de reacción, las temperaturas de trabajo entre este caso son las siguientes: 800, 900, y 1000°C. Como elementos auxiliares para el control de la temperatura fueron utilizados un termopar y un indicador de temperatura.
  - F).- Cámara de reacción: La cámara de reacción consiste en un tubo de cuarzo, dentro del cual se colocan las muestras de mineral aglomerado para su posterior reducción.

C).- Indicadores de flujo: Estos son colocados a la salida de los gases, como se muestra en la fig. 2-4, y nos indicaran si existe alguna fuga de gases en las uniones de la cámara de reacción

## II.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

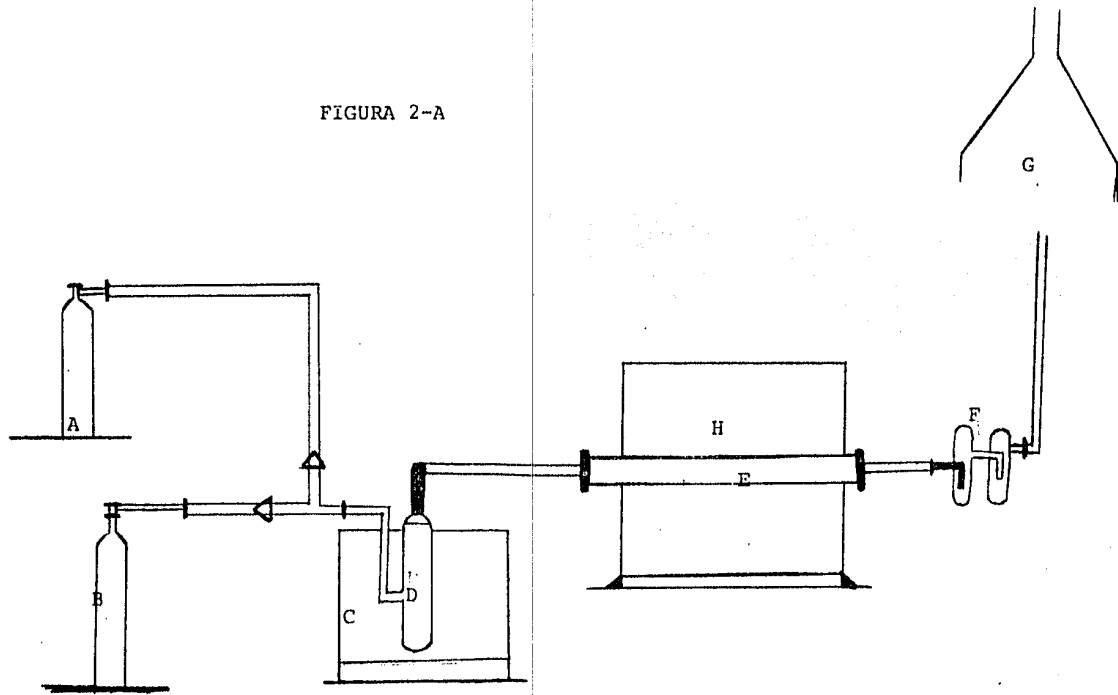
Las muestras que se prepararon fueron a partir de hematita pura finamente molida ( malla - 150 ) el cual fué aglomerado manualmente con agua y posteriormente introducidos en una mufla a una temperatura de 900°C con la finalidad de que la muestra adquiriera una mayor consistencia, para poder facilitar su posterior manejo.

## II.2 PREPARACION DE LA MEZCLA REDUCTORA.

La mezcla reductora de gases para la reducción está constituida de los siguientes porcentajes de vapor de agua y de hidrógeno.

Hidrógeno	---	Vapor de agua
80%	---	20%
75%	---	25%
70%	---	30%

FIGURA 2-A



- A.- CILINDRO DE HIDROGENO
- B.- CILINDRO DE ARGON
- C.- BAÑO TERMOSTATICO
- D.- CAMARA DE PREPARACION DE LA MEZCLA REDUCTORA
- E.- CAMARA DE REACCION
- F.- INDICADORES DE FLUJO
- G.- EXTRACTOR DE GASES
- H.- HORNO DE RESISTENCIA



Los cálculos que se hicieron para el arrastre de vapor de agua en la mezcla para conocer su porcentaje fueron los siguientes:

$$\bar{P}_{H_2O} = P_{H_2O}^{\circ} \quad \text{----- (2-A)}$$

$$\bar{P}_{H_2O} = X_{H_2O} P_T \quad \text{----- (2-B)}$$

Donde  $\bar{P}_{H_2O}$ , es la presión parcial del agua,  $P_{H_2O}^{\circ}$ , es la presión de vapor del agua,  $P_T$ , es la presión de la atm. y  $X_{H_2O}$ , es la fracción-mol parcial del agua. Entonces de la fórmula (2-B) se sustituyen los valores requeridos para los porcentajes de vapor de agua.

$$P_T = 586 \text{ mmHg.}$$

$$\bar{P}_{H_2O} = 0.30 \times 586 = 175.8 \text{ mmHg.}$$

$$X_{H_2O} = 30\%$$

Conociendo en la fórmula (2-A) que la presión parcial del agua es -- igual a la presión de vapor del agua, entonces con la ayuda de las - tablas de vapor de agua del libro (Perry H. Chilton), tenemos que la temperatura para la presión que se calculó es la siguiente:

$$175.8 \text{ mmHg} \quad 65^{\circ}\text{c.}$$

Entonces los cálculos para los siguientes porcentajes son:  $X_{H_2O} = 25\%$

$$P_{H_2O}^{\circ} = 0.25 \times 586 = 146.5 \text{ mmHg.}$$

$$146.5 \text{ mmHg} \quad 60^{\circ}\text{c}$$

$$X_{H_2O} = 20\% \quad P_{H_2O}^{\circ} = 0.20 \times 586 = 117.2 \text{ mmHg.} \quad 117.2 \text{ mmHg} \quad 55^{\circ}\text{c}$$

Conociendo entonces la temperatura del agua, entonces la mezcla deseada es obtenida al hacer fluir la corriente de hidrógeno en la cámara de reacción.

#### II.4.- CONTROL DE LA ATMOSFERA REDUCTORA.

Para el control de la atmósfera se tuvo cuidado esencialmente de evitar la condensación del vapor de agua a lo largo de la tubería y en los extremos de la cámara de reacción.

Para prevenir y/o evitar la condensación del vapor de agua a lo largo de la tubería, fué necesario calentarlo en forma externa y para esta finalidad fué utilizado una resistencia de alambre (ALUCROM) enrollado a lo largo de la tubería y cubierta con cinta de teflón.

La temperatura de la resistencia fué de aproximadamente 50°C.

#### II.5.- RESULTADOS.

#### II.6.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA PARA LA OBTENCION DE MAGNETITA.

Las muestras de mineral aglomerado, una vez secas, fueron sometidas a la reducción. Las muestras son sometidas a la acción del gas reductor a tres temperaturas diferentes, 1000, 900 y 800°C'

Y en un solo intervalo de tiempo que fué de 10 horas.

La tabla siguiente nos indica como fueron sometidas nuestras muestras, y como la capa de magnetita sufría una variación con respecto a la temperatura, y al porcentaje de vapor de agua.

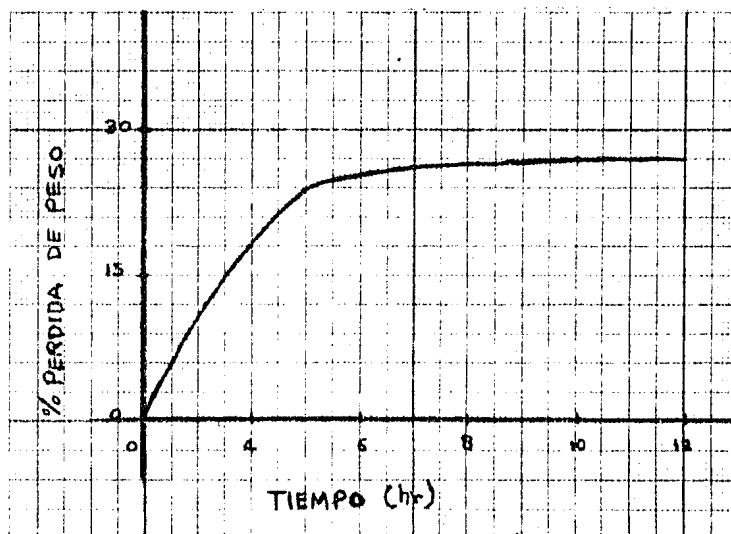
$X_{H_2O}$ (%)	t (hrs.)	T (°C)	(% Aproximado de Magnetita)
30	10	1000	6
30	10	900	15
30	10	800	20
25	10	1000	8
25	10	900	18
25	10	800	20
20	10	1000	8
20	10	900	20
20	10	800	22

Como se puede apreciar en la tabla anterior, la temperatura en la cual la capa de magnetita se hace más presente fluctuará entre los 800 y 900°C, por lo consiguiente se puede decir que la capa de magnetita tiende a desaparecer por arriba de los 1000°C, y se hará más presente abajo de los 800°C.

La siguiente referencia tomada de el trabajo de tésis (estudio experimental de la reducción de pellets de hematita pura con hidrógeno). -- Nos muestra en la tabla siguiente las variaciones de peso que sufren algunas muestras en ciertos tiempos de reducción, donde  $P_i$  y  $P_f$  son los pesos iniciales y finales de las muestras respectivamente.

t (hrs)	$P_i$ (g)	$P_f$ (g)	% Pérdida de peso
4	1.3299	0.9781	26.45
6	0.9259	0.6772	26.86
8	1.4352	1.0429	27.33
10	1.2299	0.8886	28.40
12	1.4137	1.0136	28.30

Al trazar una gráfica de % de pérdida de peso contra tiempo, se obtiene la curva mostrada en la FIGURA que a continuación se ilustra:



GRAFICA DE % DE PERDIDA DE PESO COMO UNA FUNCION DEL TIEMPO.  
(Ref. Alejandro E. Zaragoza Ayala T esis 1985 ).

Las muestras una vez reducidas fueron montadas en una resina de fraguado en frío con la finalidad de preparar la superficie de la muestra para su estudio metalográfico.

La preparación de la superficie fué lograda por pulido de la muestra con pasta de diamante.

Las figuras de la 2-1 a la 2.9, son las micrografías de las muestras de óxido de hierro reducidas, en las cuales podemos observar su estructura.

Estas micrografías fueron obtenidas utilizando un microscopio de plata invertida con dispositivo para adoptar cámara fotográfica.

En estas micrografías las zonas de color blanco representan la fase-reducida de la muestra y las zonas de color oscuro la fase oxidada.

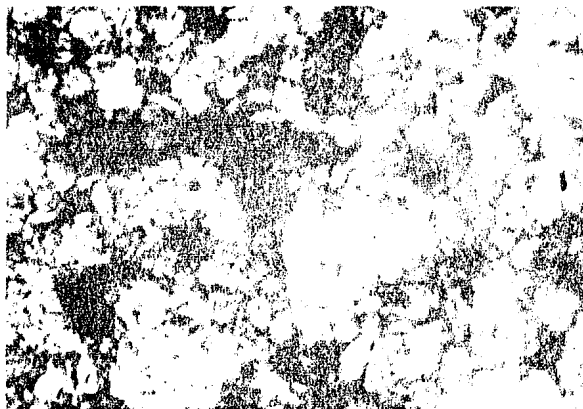


FIGURA 2.1 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE 10 HORAS,  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 30\% \quad 250\%$ .

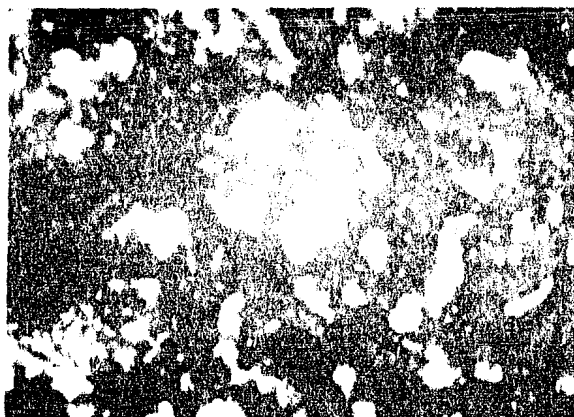


FIGURA 2.2. ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE 10 HORAS,  $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 30\%$  250 X.

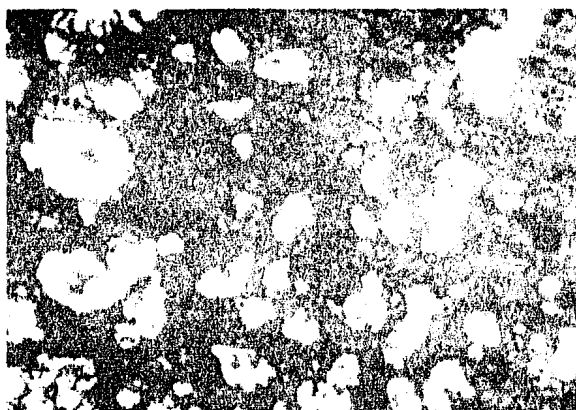


FIGURA 2.3 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE 10 HORAS,  $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 30\%$  250 X

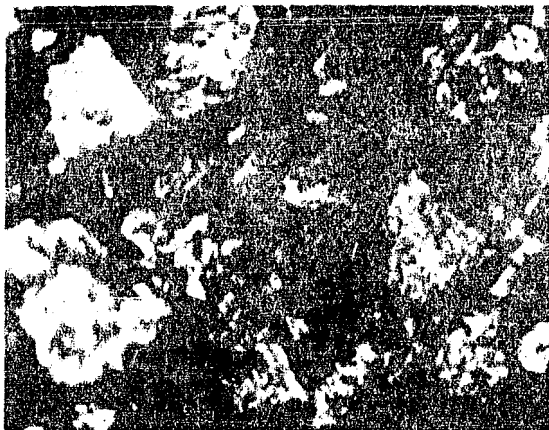


FIGURA 2.4 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE 10 HORAS,  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 25\%$  250 X

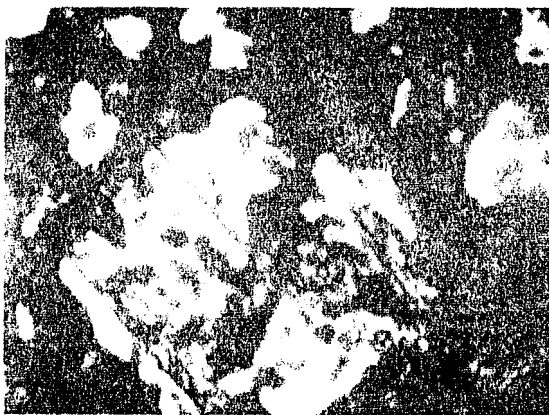


FIGURA 2.5 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE 10 HORAS,  $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 25\%$  250 X

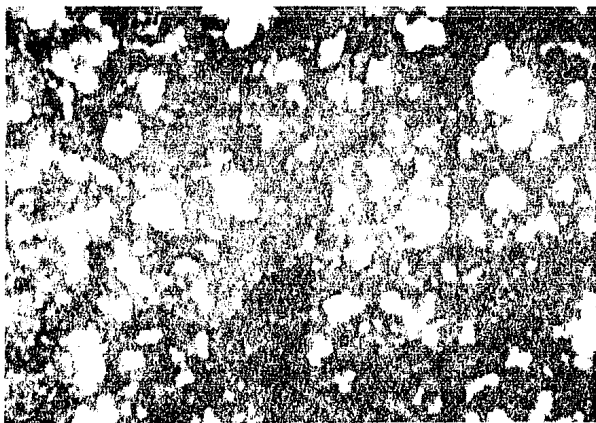


FIGURA 2.6 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
10 HORAS,  $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 25\%$  250 X

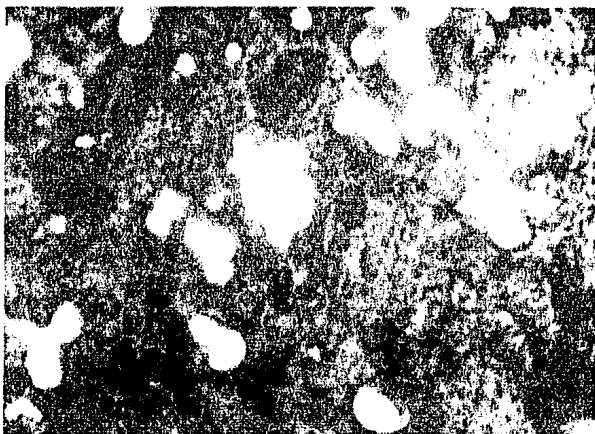


FIGURA 2.7 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
10 HORAS,  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 20\%$  250 X



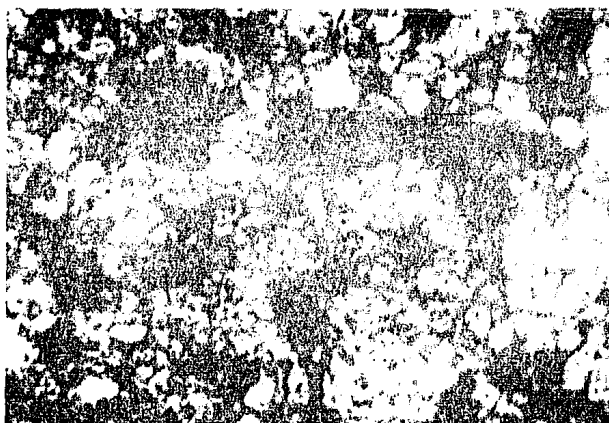


FIGURA 2.8 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
10 HORAS,  $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \%$  250 X

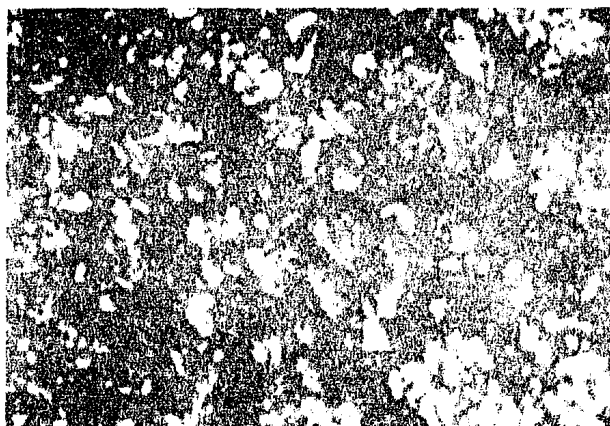


FIGURA 2.9 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
10 HORAS,  $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \%$  250 X

## CAPITULO III

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES :

- A.- Las muestras sometidas a la acción del gas reductor, muestran seguir un modelo de reacción sólido-gas, correspondiente al de una partícula porosa.
- B.- El porcentaje de vapor de agua contenida en la mezcla de gas reductor juega un papel importante en el proceso de reducción de las muestras.
- C.- La capa de magnetita formada sobre el hierro esponja en una atmósfera  $H_2=H_2O$ , puede ofrecer eventualmente una barrera protectora contra el ataque del medio ambiente.
- D.- El proceso de reducción es una reacción heterogénea, la cual se caracteriza por tener una interfase entre las fases reaccionantes.
- E.- La temperatura en la cual la capa de magnetita se hace mas presente encuentra debajo de los  $800^{\circ}C$ .
- F.- La velocidad de transformación dependerá del área de la interfase en reacciones que involucran partículas sólidas, las partículas finas reaccionan más rápidamente que las partículas gruesas.
- G.- La presencia de microporos en la muestra reducida se puede deber a la formación de la capa de magnetita, generados por tensiones internas dentro del óxido, como consecuencia se tienen zonas porosas que debilitan la capa.

## Recomendación para trabajos posteriores.

- A.- Establecer diferentes intervalos de tiempos, Menores al tiempo - utilizado en este trabajo, durante los cuales las muestras sean sometidas a la reducción.
- B.- Establecer diferentes temperaturas, que difieran a las realizadas en este trabajo, para poder establecer predicciones más correctas.
- C.- Establecer un control sobre el grado de porosidad de las muestras, que permitan determinar la influencia de este factor durante el proceso de reducción.
- D.- Hacer modificaciones en las propiedades mecánicas y químicas de las muestras, para poder observar las influencias de estas.
- E.- Establecer un estudio metalográfico más detallado de las muestras, que permitan determinar las fases presentes y las cantidades relativas en que estas se encuentran.
- F.- Establecer diferentes velocidades de flujo del gas reductor.

## CAPITULO IV.

## BIBLIOGRAFIA .

- The Reduction of Iron Ores.  
L. von Bogdandy. H.J.Engell  
Springer-Varleg 1971.
  
- Fundamentals of Metallurgical Processes  
L. Coudurier, D.W. Hopkins, I. Wilkomirsky  
International Series on Materials Science and Technology Vol.27
  
- Rate Phenomens in Process Metallrgy  
J. Szekely Wilay-Interscience, a Division of Jhon Wiley  
G Sons, Inc. 1970
  
- Rate Processes of Extractive Metallurgy  
Hong Yong Sohn and Milton E. Wadsworth  
Planum. Press. New York 1979
  
- Principales of Extractive Metallurgy  
T. Rosenqvist  
Mc. Graw-Hill 1975
  
- Introduction To Metallurgical Thermodynamics  
David R. Gaskell  
Mc. Graw-Hill
  
- Metalurgia Vol. I  
C. Chaussin G.G. Hilly  
Urmo. S.A. de Ediciones 1977