

37  
2 Ecu

# Universidad Nacional Autónoma de México



Facultad de Química

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA REDUCCION DE  
PELLETS DE HEMATITA PURA CON HIDROGENO



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a

ZARAGOZA AYALA ALEJANDRO E.



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 : CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA REDUCCION DE OXIDOS

I-1 ; Oxidos de Hierro y el Diagrama de Equilibrio  $Fe-O_2$  .

I-2 . Estructura de los Oxidos de Hierro.

I-3 . Aspectos Termodinámicos de la Reducción .

I-4 . Reducción .

I-5 . Diagrama de equilibrio  $Fe-H_2-H_2O$

## CAPITULO II : FUNDAMENTOS DE LA CINETICA DE REDUCCION

II-1 Generalidades

II-2 La Reducción de Oxidos de Hierro Como una Secuencia de Etapas elementales.

II-3 Difusión del Gas Reductor en la Capa Gaseosa y en los Poros.

II-4 Adsorción

II-5 Formación de Núcleos.

## CAPITULO III : MODELOS MATEMATICOS PARA LAS REACCIONES SOLIDO-GAS

III-1 Modelo de Partícula Porosa

III-2 Ecuaciones para el Balance de Masa

III-3 Difusión Controlada por la Capa Gaseosa

III-4 Difusión Controlada por la Capa Producto.

III-5 Control por Reacción Química.

III-6 Modelo de Pellet Poroso.

## CAPITULO IV: TECNICA EXPERIMENTAL

IV-1. Equipo Utilizado

IV-2 Preparación de las Muestras.

IV-3. Preparación de la Mezcla Reductora.

IV-4. Control de la Atmósfera.

IV-5. Resultados

IV-5-1. Determinación de la Variación de Peso.

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

Entre los diversos procesos siderúrgicos que se emplean para la fabricación de hierro o acero, se encuentran los procesos de reducción directa del mineral. En ellos se fabrican prereducidos o hierro esponja directamente en una sola operación, sin llegar a la fusión en ninguna fase del proceso. El interés que han despertado estos nuevos procedimientos de reducción directa del mineral han sido - debido, principalmente, a la escasez de coque y chatarra en el mundo.

Como el continuo aumento de la capacidad total de producción de arrabio en los altos hornos no ha sido últimamente acompañado del correspondiente incremento - de la producción de coque, el interés de estos procedimientos de reducción directa del mineral ha aumentado.

Estas circunstancias han hecho que, en los países en que hay abundancia de gas natural y minerales ricos, haya una gran tendencia a montar mini-plantas de acero para la fabricación de hierro esponja y prereducidos por reducción directa del mineral en lugar de altos hornos.

Los procesos de reducción directa del mineral están libres de las limitaciones que tiene el alto horno, por no tener que depender su funcionamiento de la adquisición del coque que escasea en los mercados mundiales. En estos procesos se pueden usar carbones de baja calidad, gas natural o fuel-oil, que en la actualidad - son relativamente abundantes.

## CAPITULO I

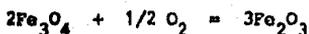
### CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA REDUCCION DE OXIDOS DE HIERRO.

#### I.1 OXIDOS DE HIERRO Y EL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO-OXIGENO

El hierro forma con el oxígeno tres compuestos sólidos cuyas fórmulas químicas son  $Fe_{1-y}O$ ,  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ , los cuales son conocidos con el nombre de wustita, magnetita y hematita respectivamente.

La cantidad relativa de oxígeno en el óxido determina cual de ellos debe existir a una temperatura determinada. El efecto combinado que tienen la temperatura y la concentración de oxígeno sobre la estabilidad de los óxidos, se muestra en la fig. 1, la cual corresponde al diagrama de equilibrio del sistema binario hierro-oxígeno. Con ayuda de este diagrama, una vez especificado un punto en él, es posible determinar las fases presentes en condiciones de equilibrio.

El diagrama temperatura contra composición a una presión total de una atmósfera mostrado en la fig 1-1, tiene sobrepuestas isobaras de oxígeno, en equilibrio con las fases condensadas, las cuales indican los límites de variación de la composición de equilibrio con la temperatura, bajo una presión parcial de oxígeno fijada en el sistema. Por ejemplo, consideremos una pequeña cantidad de hematita a la temperatura del horno contenida en un recipiente con gas a una presión de  $pO_2 = 10^{-8}$  atm., y de un volumen suficientemente grande de tal manera que cualquier cantidad de oxígeno desprendido durante la reducción del óxido, tenga un efecto insignificante sobre la presión parcial de oxígeno. Si permitimos que el óxido sea calentado lentamente de tal forma que el equilibrio en la fase gaseosa se mantenga, en la fig. 1.1 podemos observar que el óxido permanece como hematita homogénea hasta que la temperatura alcanzada es  $875^\circ C$ . A esta temperatura y una presión parcial de oxígeno  $pO_2 = 10^{-8}$  atm. se encuentra el equilibrio:



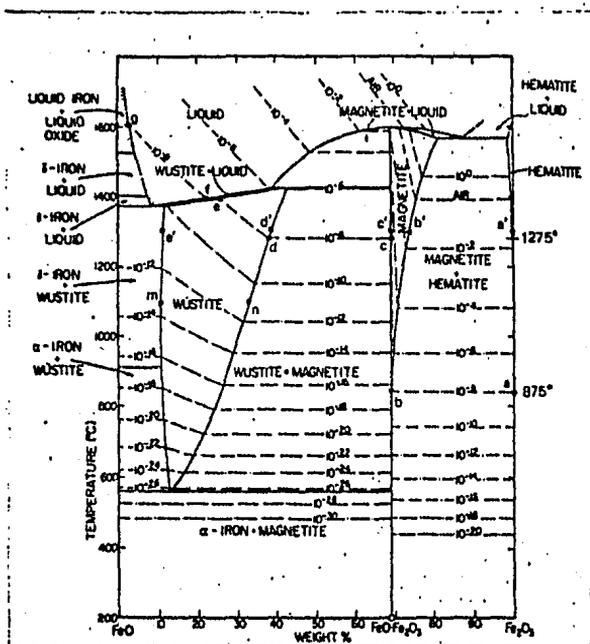
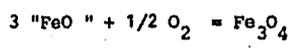
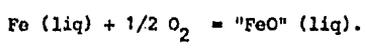


FIGURA 4-1. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA Fe - O<sub>2</sub>

A 875 °C, magnetita de composición b esta en equilibrio con la hematita de composición a, y cualquier incremento en la temperatura dirige este equilibrio hacia el lado de la magnetita, con la consecuente desaparición de la hematita. - incrementando aún más la temperatura y moviendo la composición de los óxidos a través del campo de la magnetita hasta la temperatura de 1275 °C, en la cual a una presión parcial de oxígeno  $p_{O_2} = 10^{-8}$  atm. se encuentra el equilibrio:



A 1275 °C, wustita de composición d esta en equilibrio con la magnetita de composición c, incrementando aún más la temperatura la magnetita desaparece, y la wustita existe hasta que la temperatura de fusión se alcanza (1400 °C), donde la wustita sólida de composición c funde para dar un óxido de composición f a  $p_{O_2} = 10^{-8}$  atm. Continuando con los incrementos de temperatura y tomando la composición del óxido líquido hasta el punto de saturación del hierro a la temperatura de 1635 °C, la composición del óxido líquido es g y entonces aparece la fase de hierro líquido saturado con oxígeno. El equilibrio es:



Incrementos de temperatura más allá de 1635 °C, traen como consecuencia la desaparición de la fase óxido de hierro líquido y una considerable disminución en el contenido de oxígeno disuelto en el hierro líquido.

I-2 ESTRUCTURA DE LOS OXIDOS DE HIERRO

**WUSTITA (Fe<sub>1-y</sub>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 no estequiométrica no sería posible si no fuera por el hecho de que por cada Fe<sup>2+</sup> faltante en la red existen dos Fe<sup>3+</sup>. Estos iones Fe<sup>3+</sup> podrán acomodarse dentro de los huecos tetrahédricos que dejan los oxígenos al empaquetarse.

quedando en esta forma un cierto número de huecos octahédricos vacios.El sub - índice "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.

MAGNETITA(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):La magnetita cristaliza en la red cúbica de espinela inversa los átomos de oxígeno se empaquetan compactamente formando una red cúbica de - caras centradas,en la cual en un octavo de la celda unitaria se tienen cuatro - oxígenos,cuatro huecos octahédricos y ocho tetrahédricos.En estos huecos tendran que acomodarse dos Fe<sup>3+</sup> y un Fe<sup>2+</sup>,el acomodo observado ha sido,un Fe<sup>3+</sup> y un Fe<sup>2+</sup> en huecos octahédricos y un Fe<sup>3+</sup> en posición tetrahédrica.La colocación de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en sitios octahédricos permiten el facil intercambio electrónico,confi - riendo asi una alta conductividad eléctrica a la magnetita.El desorden en posi - ciones 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,dis - minuye al aumentar la presión de oxígeno en el equilibrio.

HEMATITA δ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):La hematita puede ser considerada como una magnetita altamen - te imperfeccionada,en este compuesto,los oxígenos se colocan como en la magneti - ta,sin embargo un tercio de los huecos octahédricos que en la magnetita se encon - traban ocupados,en la hematita(δ) 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 can - tidad de vacancias va acompañado de un aumento en la rapidez de difusión de los iones hierro:

HEMATITA α (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):La hematita (α) cristaliza en el sistema romboédrico 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 cuatro estan ocupados por los iones Fe<sup>3+</sup>.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.

Las figuras 1-1a y 1-1b muestran las estructuras típicas de un óxido

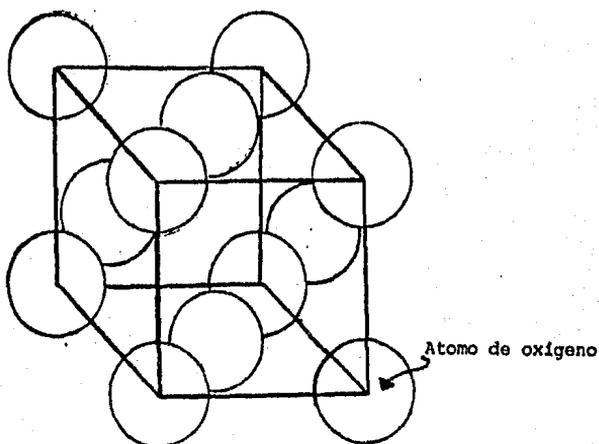


FIGURA 1-1a ; CELDA UNITARIA DE UN OXIDO DE HIERRO

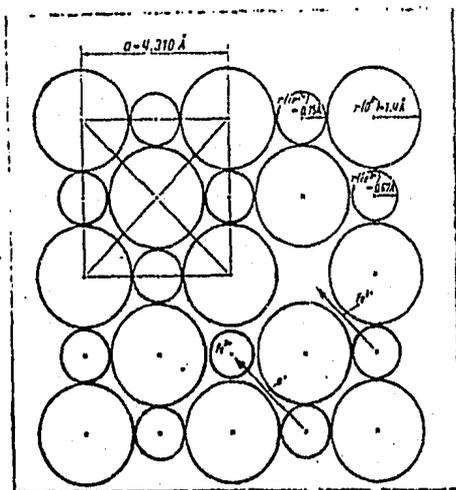


FIGURA 1-1b : PLANO (100) DE LA WUSTITA CON UNA VACANCIA DE UN ION HIERRO Y DOS IONES DE HIERRO TRIVALENTES

### I.3 ASPECTOS TERMODINAMICOS DE LA REDUCCION

Como fué mencionado anteriormente, una vez especificado un punto en el diagrama de equilibrio del sistema binario Fe-O<sub>2</sub>, 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.

- 1)  $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$
- 2)  $3/2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 1/2\text{Fe}_3\text{O}_4$
- 3)  $6\text{FeO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4$
- 4)  $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

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

$$K(1) = \frac{(\text{FeO})^2}{(\text{Fe})^2 \cdot p\text{O}_2}$$

$$K(2) = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^{1/2}}{(\text{Fe})^{3/2} p\text{O}_2}$$

$$K(3) = \frac{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^2}{(\text{FeO})^6 p\text{O}_2}$$

$$K(4) = \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3)^6}{(\text{Fe}_3\text{O}_4)^4 p\text{O}_2}$$

Si se supone que las fases condensadas se encuentran puras, su actividad es 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, de esto último se concluye que los equilibrios de oxidación se encuentran determinados por la presión parcial de oxígeno, por lo tanto, se pueden realizar diagramas de  $pO_2$  contra temperatura para representar el equilibrio entre las fases. Las figuras 1.2 y 1.3 nos muestran gráficas de este tipo. Basandonos en razonamientos termodinámicos simples es posible obtener la relación que existe entre las constantes de equilibrio y la energía libre de Gibbs estandar ( $\Delta G^0$ ) que acompaña a cada uno de los equilibrios anteriores, esta relación es:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_j = RT \ln pO_2$$

La relación que existe entre el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) y las variaciones en la entalpía y entropía esta dado por la relación:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

En general es posible representar a cada uno de los equilibrios anteriores por medio de gráficas de energía libre contra temperatura, las cuales son líneas rectas de pendiente positiva, como se muestra en la figura 1.4,

Este tipo de gráficas tienen gran importancia para entender el fenómeno de la reducción de óxidos de hierro

#### I.4. REDUCCION

Con la variación de la presión parcial de oxígeno manteniendo la temperatura constante, o bien con la variación de la temperatura manteniendo la presión parcial de oxígeno constante, sucedan cambios de fase o cambios de composición de las fases que aparecen en el diagrama de equilibrio del sistema Fe-O<sub>2</sub>.

Los óxidos de hierro pueden ser de composición constante como es el caso de la hematita ó de composición variable, siendo este el caso de la wustita y de la magnetita. En estas dos últimas, las concentraciones de sus componentes (Fe y O<sub>2</sub>) varían en un intervalo de temperaturas, de esta manera las actividades del -

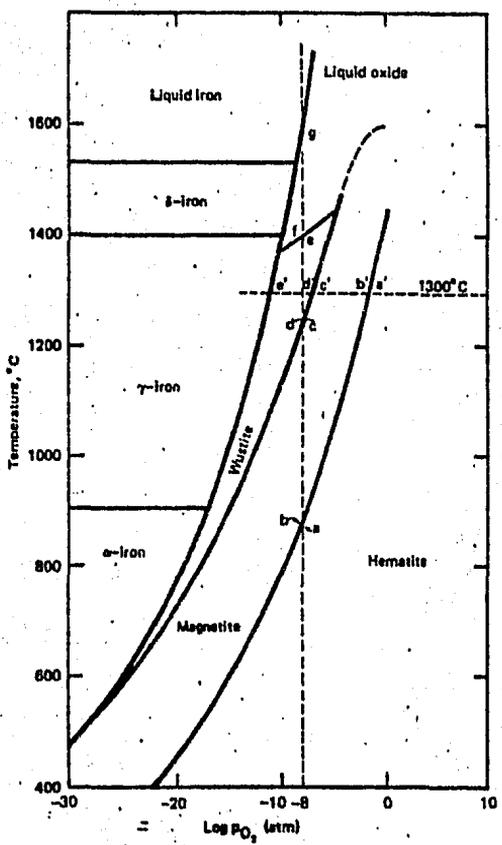


FIGURA 1-2 . ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y DE log pO<sub>2</sub>.

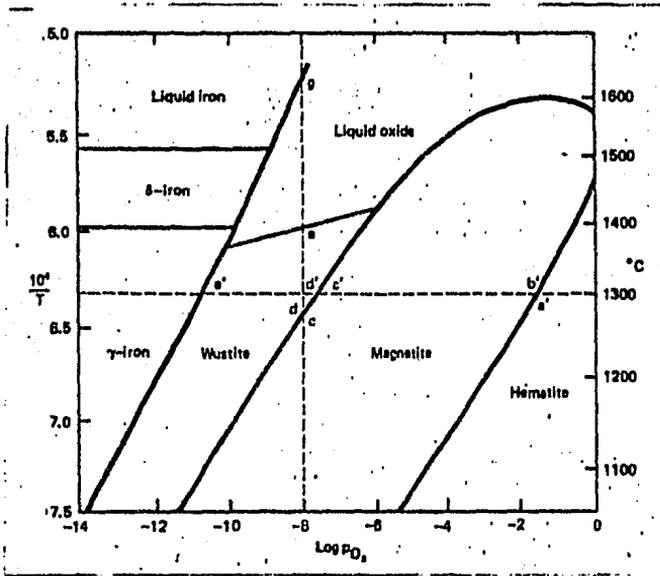


FIGURA 1-3. ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO UNA FUNCION DE  $\log p_{O_2}$  y  $1/T$ .

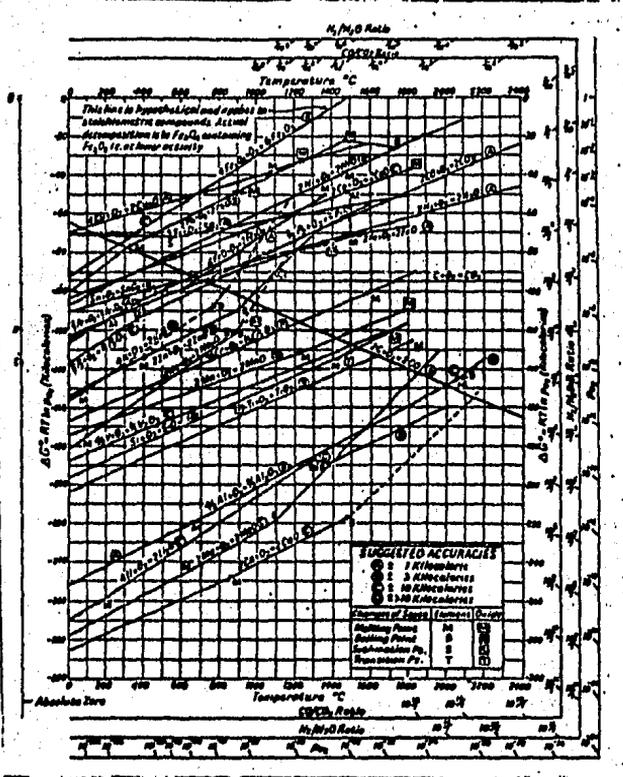


FIGURA 1-4 .DIAGRAMAS DE ELLINGHAM PARA OXIDOS DE IMPORTANCIA EN LA METALURGIA EXTRACTIVA.

hierro, oxígeno, wustita o magnetita varían dentro del campo de una sola fase. La variación de las actividades puede ser estudiada por medio de la ecuación de Gibbs-Duhem.

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 disminución en la presión parcial de oxígeno del sistema. Considerando el caso de la hematita por ejemplo. A  $1300^{\circ}\text{C}$  la hematita es estable hasta que la presión parcial de oxígeno decrece hasta un valor de  $1.34 \times 10^{-2}$  atm., en este punto la magnetita de composición b ésta en equilibrio con la hematita de composición a; la magnetita es estable hasta una presión parcial de oxígeno de  $1.95 \times 10^{-11}$  donde el hierro sólido -- aparece en equilibrio con la wustita de composición e. Disminuyendo aún más la presión parcial de oxígeno, el resultado es la desaparición de la fase oxidada. La fig. 1.2 muestra la relación de fases en una gráfica de  $\log p_{\text{O}_2}$  contra temperatura y los extremos a-g y a-e corresponden a los mostrados en la fig. 1-1. La figura 1-2 nos indica las composiciones de las fases oxidadas que coexisten, lo cual lo hace menos útil que el diagrama normal de composición contra temperatura, conteniendo isobaras. En la fig. 1-3 en la cual se muestra una gráfica de  $\log p_{\text{O}_2}$  contra  $1/T$ , la pendiente de cualquier línea de equilibrio entre tres fases está dado por:

$$d \log p_{\text{O}_2} / d (1/T) = \Delta H/R$$

donde  $\Delta H$  es el cambio de calor por mol de oxígeno consumido en el cambio de la fase oxidada y la reducida.

En los intervalos de temperatura donde la composición de las fases en equilibrio se mantienen constantes, la relación entre  $\log p_{\text{O}_2}$  y  $1/T$  es lineal. Si la abscisa de la gráfica 1-2 se multiplica por  $2.303RT$  y se grafica nuevamente contra  $1/T$ , entonces resulta un diagrama de Ellingham.

El equilibrio del sistema  $\text{Fe-O}_2$  es mostrado en la fig. 1-5, donde nuevamente los

puntos a-g y a'-g', corresponden a los señalados en la fig.1-1. Excepto para la línea  $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$ , en la fig.1-5, las líneas trazadas se refieren a reacciones de oxidación e incluye la suposición de que una mol de óxido es del tipo:



donde el óxido de menor composición  $Fe_x O_y$  está en equilibrio con el óxido de mayor composición  $Fe_x O_{(2+y)}$ .

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

Si deseamos conocer la presión de disociación de algún óxido de hierro, por debajo de la cual el óxido mayor es inestable con respecto al óxido menor o al metal, podemos utilizar los datos representados en los diagramas de Ellingham. Para evitar cálculos con la función  $\Delta G^0 = RT \log pO_2$  se han adicionado gráficas nomográficas a los diagramas de Ellingham.

La escala nomográfica para  $pO_2$  es construida e interpretada de la siguiente manera. La energía libre de las reacciones de oxidación a una temperatura dada T es,  $\Delta G^0 = RT \ln pO_2$ , este cambio en la energía libre tiene el mismo valor que aquel proceso que consiste en llevar el oxígeno desde  $pO_2 = 1$  atm. hasta  $pO_2 = p(eq., T)$ , así graficamos el cambio en la energía libre con la temperatura para varios cambios en la presión parcial de oxígeno. Al sobreponer estas gráficas sobre las correspondientes a los óxidos de hierro nos permite leer la presión de disociación del óxido a una temperatura T.

La figura 1-5 nos muestra una gráfica de las regiones termodinámicamente estables de los óxidos de hierro.

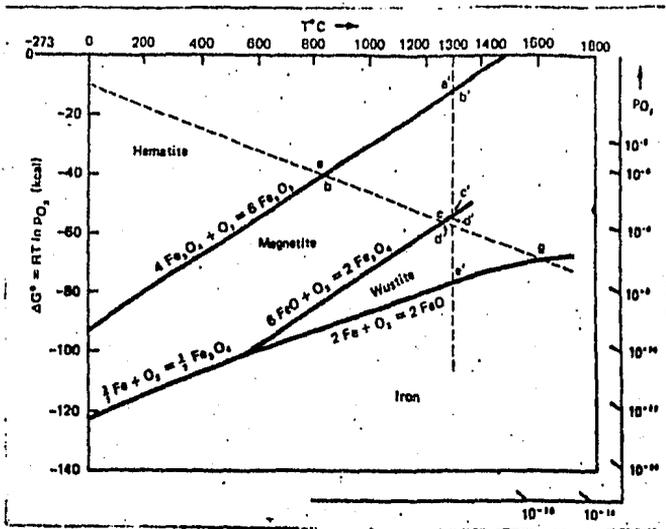


FIGURA 1-5 . ESTABILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO UNA FUN-  
CION DE  $G^0 = RT \ln p_{O_2}$  y DE LA TEMPERATURA.

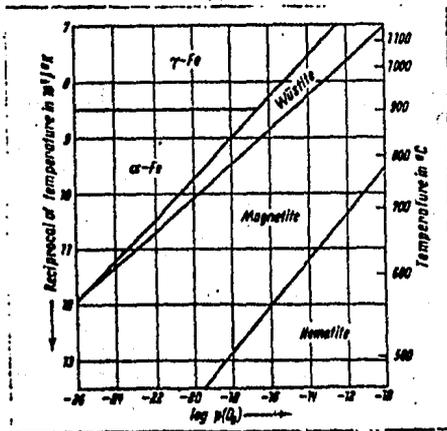


FIGURA 1-6 . REGIONES TERMODINAMICAMENTE ESTABLES DE LOS OXIDOS DE  
HIERRO.

I-5 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 1-7. La consideración de este diagrama es importante, ya que, en el presente trabajo para efectuar la reducción de las muestras de óxido de hierro (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.

La reducción de los óxidos de hierro es un ejemplo. 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 1-7, 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.

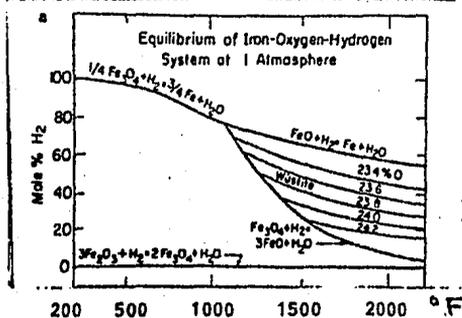


FIGURA 1-7 : DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA LA REDUCCION DE OXIDOS DE HIERRO CON HIDROGENO

## CAPITULO II

## FUNDAMENTOS DE LA CINETICA DE REDUCCION

II-1 GENERALIDADES

Las reacciones sólido-gas ocupan una importante posición en la metalurgia extractiva. Algunos ejemplos son la reducción por medio de gases, de óxidos metálicos y sulfuros.

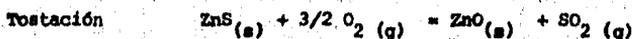
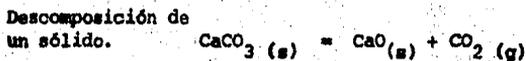
El grupo más importante de reacciones sólido-gas es el que se refiere a la reacción de un sólido poroso o no poroso, mediante el cual se obtiene un sólido poroso bastante coherente.

Algunos ejemplos de reacciones sólido-gas son:

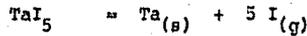
- A. La reducción de óxidos metálicos
- B. La reducción de sulfuros metálicos
- C. La tostación de sulfuros
- D. La calcinación de caliza.
- E. La volatilización de metales por cloración.
- F. La descomposición de compuestos metálicos.

Algunas reacciones representativas de los procesos anteriores son:

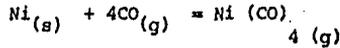
## REACCION



Descomposición  
gaseosa.



Volatilización

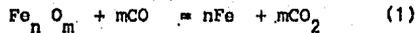


Ya que la cantidad de sólido que reacciona cambia con el tiempo, la velocidad - promedio de conversión de una partícula es función del tiempo. La velocidad de reacción dependerá de varios factores, incluyendo la naturaleza de los reacti - vos y productos, la composición del gas que reacciona y la velocidad de flujo, la temperatura de reacción y la transferencia de calor, si el calor de reacción es significativo.

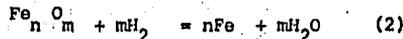
## II-2 LA REDUCCION DE OXIDOS DE HIERRO COMO UNA SECUENCIA DE ETAPAS ELEMEN - TALES .

Como base para nuestras consideraciones suponemos primeramente que el gas re - ductor es  $\text{CO}$  ó  $\text{H}_2$  y que el mineral es un aglomerado de partículas de óxido de hierro (pellet). Este aglomerado esta constituido por granos individuales, - macro-poros y micro-poros.

Para una transformación de acuerdo a la reacción



ó



Un número de subprocesos se llevan a cabo, estos son mostrados en la fig.2-1. -

Los cuales son los siguientes:

- A. Difusión del hidrógeno através de la capa gaseosa.
- B. Difusión del hidrógeno através de los macro-poros en el aglomerado.
- C. Difusión del hidrógeno através de los micro-poros hasta la zona de - reacción.
- D. Difusión del gas oxidado desde la zona de reacción.
- E. Difusión del gas oxidado através de la capa gaseosa.

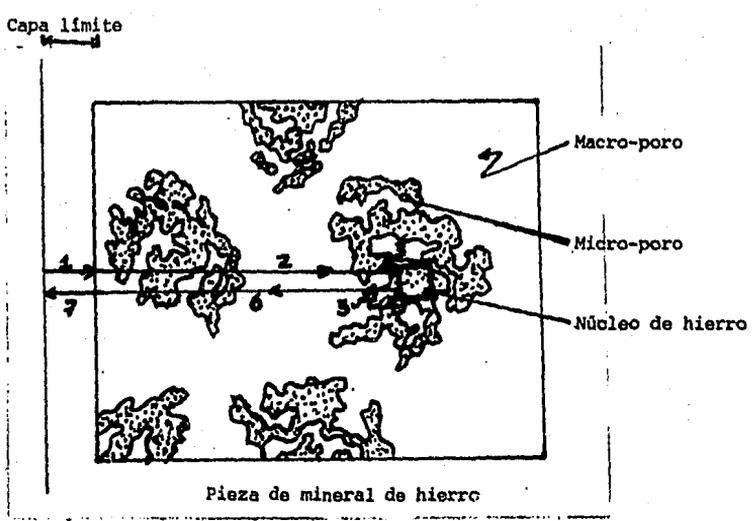


FIGURA 2-1

ETAPAS. ELEMENTALES EN EL MECANISMO DE REDUCCION DE MINERALES POROSOS DE HIERRO.

- 1) DIFUSION DEL HIDROGENO ATRAVES DE LA CAPA LIMITE
- 2) DIFUSION DEL HIDROGENO ATRAVES DE LOS MACRO-POROS
- 3) DIFUSION DEL HIDROGENO ATRAVES DE LOS MICRO-POROS
- 4) REACCION EN EL LIMITE DE FASE
- 5) DIFUSION DEL  $H_2O(g)$  ATRAVES DE LOS MICROPOROS
- 6) DIFUSION DEL  $H_2O(g)$  ATRAVES DE LOS MACRO-POROS
- 7) DIFUSION DEL  $H_2O(g)$  ATRAVES DE LA CAPA LIMITE

El gas reductor fluye entre los espacios del material aglomerado y una capa de gas se forma alrededor de cada partícula individual. La transferencia de masa entre el gas reductor y la superficie del óxido se efectúa por transporte del gas reductor a través de la capa gaseosa. Conforme la reducción avanza, el gas reductor difunde a través de los poros del aglomerado ó a través de los productos de reacción y el gas oxidado difunde en sentido contrario de la misma manera. La reacción química que se efectúa en la interfase del óxido y el gas incluye, la adsorción del gas reductor, la separación de oxígeno de la red cristalina del óxido, la formación y crecimiento de núcleos de la nueva fase, y finalmente la desorción del gas oxidado.

Sucede frecuentemente en una secuencia de reacciones que uno de los procesos elementales tiene una influencia predominante sobre la velocidad de reacción. En la reducción de minerales la estructura y forma de los poros, así como la temperatura y velocidad de flujo del gas reductor son determinantes en la velocidad de reacción.

### II-3 DIFUSIÓN DEL GAS REDUCTOR EN LA CAPA GASEOSA Y EN LOS POROS.

Consideremos una mezcla gaseosa de dos componentes 1 y 2, ( $H_2$  -  $H_2O(g)$ ). Si ocurren en la mezcla gradientes locales en las presiones parciales  $P_1$  y  $P_2$  de los gases o en sus concentraciones  $C_1$  y  $C_2$ , entonces la difusión de ambos componentes se lleva a cabo. Las velocidades de difusión,  $j_1$  y  $j_2$  de los gases 1 y 2, que es la cantidad de gas (en moles) atravesando una superficie imaginaria de área igual a  $1 \text{ cm}^2$  normal a la dirección de flujo, está dada por:

$$j_1 = -D_{12} \frac{dC_1}{dx} = -D_{12} \frac{dP_1}{dx} \frac{1}{RT} \quad (1-a)$$

$$j_2 = -D_{21} \frac{dC_2}{dx} = -D_{21} \frac{dP_2}{dx} \frac{1}{RT} \quad (1 b)$$

Si la presión total y la temperatura son las mismas en todos los puntos del

sistema, entonces:

$$C_1 + C_2 = C \quad \text{y} \quad P_1 + P_2 = P$$

en estas condiciones las ecuaciones (1a) y (1b) se simplifican a:

$$\frac{dC_1}{dx} = -\frac{dC_2}{dx} \quad \text{y} \quad \frac{dP_1}{dx} = -\frac{dP_2}{dx} \quad (2)$$

Estas condiciones pueden ser mantenidas únicamente si:

$$j_1 = -j_2 \quad (3)$$

Esta condición también es seguida en este caso, de la reacción estequiométrica en la capa de gas e implica que:

$$D_{12} = D_{21} \quad (4)$$

El coeficiente de difusión del gas 1 en la mezcla con el gas 2 es igual al coeficiente de difusión del gas 2 en la misma mezcla.

Los valores numéricos de los coeficientes de difusión pueden ser calculados usando el método de la teoría cinética de los gases. Una primera aproximación es obtenida por un argumento usando la trayectoria libre media.

Supongamos que en un sistema coordenado fijamos un punto arbitrario en el dominio del espacio que contiene al gas y que este dominio contiene un gas 1 con una concentración  $n_1 = C_1 N_L$ , donde  $N_L$  es el número de Loschmidt.

El movimiento de las moléculas está igualmente distribuido, aproximadamente 1/3 de las moléculas se podrán mover en cada una de las direcciones de los tres ejes, y 1/6 en la dirección positiva y otro sexto en la dirección negativa. En un segundo una superficie imaginaria de  $1 \text{ cm}^2$  de área será atravesada por todas las moléculas que se mueven hacia ella, con una velocidad determinada.

El número de partículas que alcanzan esta superficie por unidad de tiempo es:

$$n_1 \bar{v}_1 / 6$$

donde  $n_1$  es la concentración del gas 1 en la mezcla y

$\bar{v}_1$  es la velocidad promedio de las partículas.

En un gas de composición homogénea, varias moléculas atravesarán, la superficie en una dirección así como también en la dirección opuesta, pero si en la dirección normal a la superficie considerada existe un gradiente  $dn_1^+ / dx$ , en la concentración del gas, entonces el flux de partículas en una dirección es:

$$\vec{j}_1 = \frac{\bar{v}_1}{6} \left( n_1^- - X_0 \frac{dn_1^+}{dx} \right)$$

y en la dirección opuesta

$$\vec{j}_1 = -\frac{\bar{v}_1}{6} \left( n_1^+ + X_0 \frac{dn_1^+}{dx} \right)$$

donde  $X_0$  denota un elemento de longitud a determinar.

Puesto que las partículas en un gas pueden moverse en línea recta con velocidad constante solo entre colisiones con otras moléculas,  $X_0$  puede ser considerado en este caso como la trayectoria libre media, consecuentemente el flujo de partículas en la dirección positiva del eje X esta dado por:

$$j_1 = \vec{j}_1 = \vec{j}_1 \approx \frac{-\bar{\lambda}\bar{v}_1}{3} \frac{dn_1^+}{dx} \tag{5}$$

para un flux, cuyas unidades son (cm<sup>2</sup>/seg.), la ecuación (1) y (5) implican que:

$$D_{12} \approx \bar{v}_1 \bar{\lambda} / 3$$

si consideramos que las direcciones de movimiento de las moléculas, tienen una distribución al azar encontramos que:

$$D_{12} \approx \bar{\lambda} \bar{v}_1 / 2$$

de aquí  $D_{12}$  puede ser calculada, considerando la velocidad media de las moléculas.

$$\bar{v}_1 = \left( \frac{8 RT}{M_1} \right)^{1/2} \quad (6)$$

y para la trayectoria libre media.

$$\bar{\lambda} = 1 / \left[ N_L \pi (C_1 \sigma_1^2 \sqrt{2} + C_2 \sigma_2^2 \sqrt{1 + M_1 / M_2}) \right] \quad (7)$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son los pesos moleculares de los gases 1 y 2 y  $\sigma_1, \sigma_2$  son los diámetros de colisión de las moléculas de estos gases.

Sin embargo, por la aplicación de las leyes de transferencia de momentum en el cálculo de los coeficientes de difusión, obtenemos la expresión:

$$D_{12} = D_{21} \approx \frac{3}{8(C_1 + C_2) \sigma_{12}^2 N_L} \left( \frac{RT(M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

donde  $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  es el diámetro medio de colisión de las moléculas consideradas.

Considerando  $C_1 + C_2 = P / RT$  obtenemos:

$$D_{12} \approx D_{21} \approx \frac{3}{8 \sigma_{12}^2 P N_L} \left( \frac{M_1 + M_2}{2\pi M_1 M_2} \right)^{1/2} R T^{3/2} \quad (9a)$$

$$1.86 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2} \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2} \quad (9b)$$

donde  $P$  es la presión en atmosferas y  $\sigma_{12}$  es el diámetro de colisión en Å.

Otros modelos pueden ser usados para interpretar la interacción de las moléculas. La ecuación (8) puede ser adaptada a todos los modelos eligiendo un valor adecuado para  $\sigma_{12}$  en función de la temperatura. La figura 2-2 nos muestra el potencial intermolecular para la interacción de moléculas gaseosas para varios modelos.

Para un modelo de Sutherland-Van Der-Waals, tenemos:

$$\sigma_{eff} = \sigma'_{00} \sqrt{1 + S_{12}/3} \quad (10)$$

donde  $S_{12}$  es la constante de Sutherland.

Refiriendonos a la figura 2-2 C, se considera que una molécula interacciona con otra con una energía  $E$ , que es inversamente proporcional a una distancia  $r$  elevada

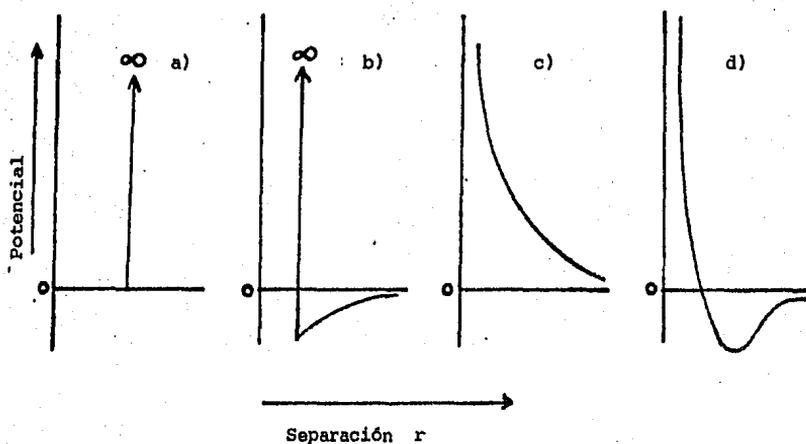


FIGURA 2-2 . FUNCIONES DE POTENCIAL INTERMOLECULAR PARA VARIOS MODELOS DE INTERACCION DE LAS MOLECULAS.

a) MODELO DE BOLA DE BILLAR

b) MODELO DE SUTHERLAND-VAN-DER-WAALS

c) MOLECULAS COMO PARTICULAS CON ATRACCION MUTUA PARA  $1/R$

d) MODELO DE LENNARD-JONES. SEMEJANTE AL CASO c PERO EN ESTE SE TOMAN EN CUENTA LAS FUERZAS DE REPULSION

a alguna potencia, por ejemplo

$$E = E_{12} r^{-\nu}$$

entonces  $\sigma_{eff} = \sigma_{eo} \left( \frac{E_{12}}{2RT} \right)^{1/(\nu-1)}$  (11)

la fórmula (10) nos proporciona la relación entre los coeficientes de difusión y la temperatura

$$D_{12} \sim T^{1/2}$$

En la mayoría de las mediciones de coeficientes de difusión en función de la temperatura, se efectúan manteniendo la presión constante.

Para las fórmulas (9a) ó (9b) la relación obtenida es:

$$D_{12} \sim T^{3/2} \quad P = \text{cte.} \quad (12)$$

Por otra parte, el uso de la ecuación (11) nos conduce a:

$$D_{12} \sim T^{3/2 + 2/(\nu-1)} \quad (13)$$

Por medio de mediciones realizadas por Von Ober Mayer, Chapman y Cowling, se han calculado los valores del exponente (ν) para un número de mezclas binarias de gases y se ha encontrado que estos valores oscilan entre 5 y 9. Utilizando la fórmula (13) encontramos que:

$$D_{12} \sim T^n \quad 1.75 < n < 2 \quad P = \text{cte.}$$

Los coeficientes de difusión para las mezclas binarias de gases, que tienen importancia en la reducción de minerales y sus trayectorias libres medias son mostradas en la tabla 2-1.

TEMPERATURA		$D_T(\text{CO}/\text{N}_2)$	$D_T(\text{H}_2/\text{N}_2)$	$D_T(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$	$D_T(\text{CO}/\text{CO}_2)$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$				
500	773	1.09	3.68	4.62	0.95
700	973	1.65	5.51	6.91	1.51
900	1173	2.30	7.64	9.58	2.20
1100	1373	3.05	10.06	12.62	3.01

TEMPERATURA		$\lambda_T(\text{CO}/\text{N}_2)$	$\lambda_T(\text{H}_2/\text{H}_2)$	$\lambda_T(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$	$\lambda_T(\text{CO}/\text{CO}_2)$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$				
500	773	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$3.34 \cdot 10^{-5}$	$3.57 \cdot 10^{-5}$	$2.63 \cdot 10^{-5}$
700	973	$3.58 \cdot 10^{-5}$	$4.44 \cdot 10^{-5}$	$4.76 \cdot 10^{-5}$	$3.71 \cdot 10^{-5}$
900	1173	$4.52 \cdot 10^{-5}$	$5.62 \cdot 10^{-5}$	$6.01 \cdot 10^{-5}$	$4.91 \cdot 10^{-5}$
1100	1373	$5.53 \cdot 10^{-5}$	$6.84 \cdot 10^{-5}$	$7.32 \cdot 10^{-5}$	$6.22 \cdot 10^{-5}$

TABLA 2-1 Coeficientes de difusión  $D$  (en  $\text{cm}^2/\text{seg.}$ ) y la trayectoria libre media  $\lambda$  (en  $\text{cm}$ ) de mezclas gaseosas binarias .(  $P = 1\text{atm.}$ )

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 esta se efectúe

Algunas moléculas de gas permanecen cierto tiempo sobre la superficie debido  
 a fuerzas de unión físicas ó químicas. Este proceso de unión es llamado adsor-  
 ción. Solamente las moléculas podrán permanecer un tiempo apreciable sobre la,  
 superficie del óxido, cuando la velocidad de reducción se puede medir en el in-  
 tervalo 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 formados entre las moléculas quími-  
 camente 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  $H_2$  ó  $CO$  se manifiesta  
 por la formación de  $H_2O$  y  $CO_2$ . Puede imaginarse que esta separación se efectúa  
 atómicamente por el mecanismo mencionado anteriormente. La probabilidad de  
 alta velocidad de reacción entre el gas y el óxido está limitada por el núme-  
 ro de moléculas de gas que chocan sobre una superficie unitaria por unidad de  
 tiempo.

El número de impactos  $Z_1$  está dado por

$$Z_1 = n_1 \bar{v}_1 / 4 = C_1 N_L \bar{v}_1 / 4 = P_1 N_L \bar{v}_1 / 4RT \quad (14)$$

Por medio de la ecuación (6) la velocidad media de una molécula de gas es:

$$\bar{v}_1 = (8RT/\pi M_1)^{1/2} \quad (15)$$

y por lo tanto el número total de impactos es

$$Z_i = P_i N_L / (2 \pi r T M_i)^{1/2} \quad (16)$$

Para el hidrógeno por ejemplo a  $1000^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. la ecuación anterior nos da un valor de  $Z_i \approx 5 \cdot 10^{23}$  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.

## II-5 FORMACION DE NUCLEOS

La aparición de las fases sólida y líquida es iniciada por la formación de núcleos. El tamaño crítico de un núcleo, es el volumen de la nueva fase formada para el cual la probabilidad de disolución es igual a la probabilidad de crecimiento. El tratamiento teórico del proceso de formación de núcleos fué realizado basandose en el trabajo de Gibbs y Thomson, ellos calcularon estadísticamente la probabilidad de aparición de agregados sobre la fase original.

La velocidad de crecimiento de los agregados es deducido basandose en la teoría cinética de los gases. Los valores numéricos de la energía involucrada, pueden ser obtenidos basandose en el siguiente razonamiento.

La energía liberada en la formación de una nueva fase sobre la fase original es:

$$n_i \Delta \mu_i$$

donde  $n_i$  es en número de partículas de radio crítico de la sustancia (i) y  $\Delta \mu_i$  es la variación del potencial químico entre el núcleo formado y la fase original.

A la vez una nueva interfase se forma, para la cual, una cantidad de energía  $\sigma_i F_k$  debe ser consumida, donde  $\sigma_i$  es la tensión superficial y  $F_k$  es el área del núcleo. El cambio en la energía libre de Gibbs para la formación de un núcleo esta dado por la siguiente relación.

$$\Delta G_k = n_i \Delta \mu_i + \sigma_i F_k \quad (17)$$

considerando un núcleo de forma esférica y de radio  $r$ , tenemos:

$$\Delta G_k = 4/3 r^3 \pi \frac{\Delta \mu_i}{V_M} + 4 \pi r^2 \sigma_i \quad (18)$$

donde  $V_M$  es el volumen molar del núcleo de la nueva fase.

Aunque  $(\Delta \mu_i)$  es negativo y  $\sigma_i$  siempre es positivo, los dos términos del lado derecho de la ecuación (18) tienen signos opuestos.

Si establecemos que  $4/3 \pi \frac{\Delta \mu_i}{V_M} = a$  y  $4 \pi \sigma_i = b$  obtenemos las curvas mostradas en la figura 2-3.

Para la variación del componente de energía libre de volumen  $ar_i^3$  y el componente en energía libre de superficie  $br_i^2$  y la energía para la formación del núcleo  $\Delta G_k$ . Su valor máximo puede ser encontrado por diferenciación de la ec. (18). por medio de lo cual obtenemos:

$$G_k^* = -16 \pi \sigma_i^2 \cdot V_M^2 / 3 \Delta \mu_i^2 \quad (19)$$

y el radio crítico del núcleo correspondiente a este máximo es encontrado por la sustitución de la ecuación (19) en la (18). y su valor es:

$$r^* = -2 \sigma_i V_M / \Delta \mu_i \quad (20)$$

la cantidad  $(\Delta \mu_i)$  puede ser expresada de la forma:

$$\Delta \mu_i = RT \log \left[ P_i(r=\infty) / P_i(r) \right] \quad (21)$$

donde  $P_i(r)$  es la presión de vapor de la fase original, en la cual un núcleo de la nueva fase de radio  $(r)$  permanece en equilibrio y  $P_i(r=\infty)$  es la presión de vapor de la fase original sobre la cual la nueva fase nuclea con una superficie plana.

El número de núcleos críticos por unidad de volumen está dado por:

$$Z^* = n_i \exp \left[ -\Delta G_k^* / RT \right] \quad (22)$$

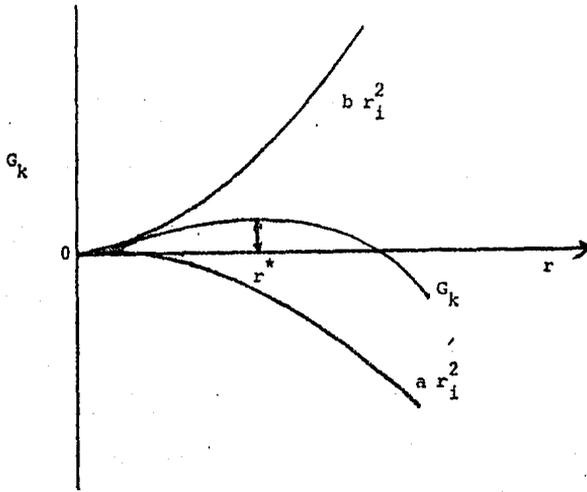


FIGURA 2-3 ENERGIA DE FORMACION DE UN NUCLEO  $G_k$  COMO UNA FUNCION DE  $r$

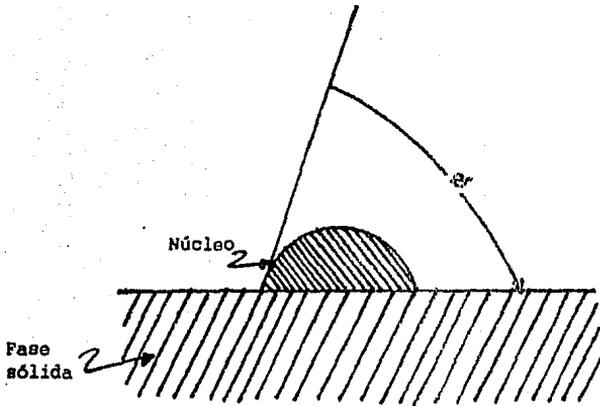


FIGURA 2-4 ANGULO DE CONTACTO  $\theta$  DURANTE LA FORMACION DE NUCLEOS SOBRE LA SUPERFICIE DE LA FASE SOLIDA.

donde  $n_i$  es el número de moléculas de sustancia (i) por unidad de volumen de la fase original.

La formación de productos sólidos en el proceso de reducción de un óxido metálico es un proceso en el cual la formación de núcleos debe efectuarse.

Si suponemos que la tensión superficial entre el núcleo y la fase gaseosa  $\sigma(K,G)$  y la tensión superficial entre el núcleo de la nueva fase y la fase original  $\sigma(K,M)$ , tienen valores constantes en todas direcciones, entonces el núcleo producido en la reacción es un segmento de una esfera sobre la fase original, como se muestra en la figura 2-4. La tangente en el límite de fase entre el núcleo y la fase gaseosa, en el límite común para las tres fases forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de la fase original, dado por la relación:

$$\sigma(M,G) = \sigma(K,M) + \sigma(K,G) \cos \theta \quad (23)$$

donde  $\sigma(M,G)$  es la tensión superficial entre la fase original y la fase gaseosa.

La energía que tiene que ser proporcionada para la formación de un núcleo de tamaño crítico es:

$$-\Delta G_k^* = 64\pi \sigma^3(K,G) V_M^2 / [3 \Delta H_f (2 + \cos \theta) (1 + \cos \theta)^2] \quad (24)$$

La velocidad de formación de la nueva fase está dada por el número de núcleos de tamaño crítico que por unidad de tiempo sobrepasan el tamaño crítico, por lo tanto

$$J = Z w Z^* \quad (25)$$

donde  $J$  es la velocidad de formación de los núcleos y  $Z$  es un factor que equivale a que únicamente los núcleos con tamaño superior al radio crítico crezcan.

$$z = v_M \Delta \mu_i / \left[ 8 \pi \sigma (RT \sigma)^{1/2} \right] = \left[ \Delta G_k^* / 3 \pi RT n_i^{*2} \right]^{1/2} \quad (26)$$

La solución de la ecuación (25) con la (26) es :

$$J = C_{n \text{ ad}} \exp \left[ -(\Delta G_{\text{sd}}^* + \Delta G_k^*) / RT \right]$$

$$C = 2 \pi r^* a \text{ SEN } \Theta \bar{w} n_0 \left[ \Delta G_k^* / 4 RT n_i^{*2} \right]^{1/2} \quad (27)$$

$$\Delta G_k^* = \Delta G_k^* + \Delta G_q$$

donde  $n_{\text{ad}}$  es la concentración de átomos adicionados sobre la fase original.

$\Delta G_{\text{sd}}^*$  es la energía libre en estado activado de la superficie que difunde.

$a$  es la distancia de salto

$\bar{w}$  es la probabilidad de transición para el complejo activado.

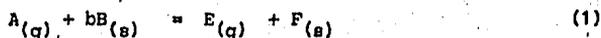
$\Delta G_q$  es la contribución de energía, para la distribución de núcleos sobre la superficie.

$$\Delta G_q \approx RT \log ( z^* / n_0 )$$

III - 1 MODELO DE PARTICULA NO POROSA

La representación matemática de una partícula densa que reacciona en el modelo de partícula no porosa es relativamente simple y sirve como base para modelos más complicados, como es el caso de partículas porosas.

Consideremos una reacción de la forma :



La figura 3-1 nos muestra una partícula que reacciona y el perfil de concentración del gas.

Para el análisis de este modelo consideramos:

- A. La partícula mantiene su forma y tamaño durante la reacción
- B. La reacción es isotérmica
- C. La velocidad de movimiento de la interfase es pequeña comparada con la velocidad de difusión de  $A(g)$  a través de la capa productiva.

III-2 ECUACIONES PARA EL BALANCE DE MASA

Para la reacción (1) podemos escribir:

$$N_B = \rho_B \cdot \frac{4}{3} r_c^3 \quad (2)$$

donde  $N_B$  = número de moles de B

$\rho_B$  = densidad de B

$r_c$  = radio del núcleo sin reaccionar.

La velocidad de conversión de B está dado por:

$$\begin{aligned} -\frac{dN_B}{dt} &= -b \frac{dN_A}{dt} = -\frac{d}{dt} \left( \rho_B \frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \\ &= -4\pi \rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt} \end{aligned} \quad (3)$$

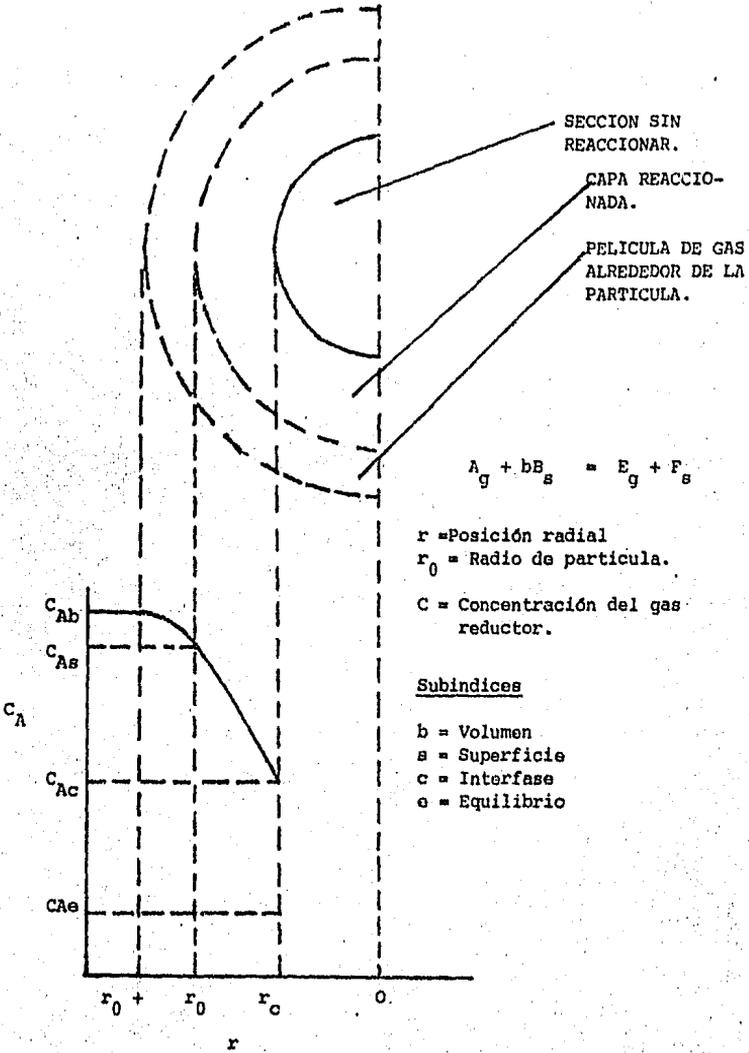


FIGURA 3-1 . MODELO DE UNA PARTICULA NO POROSA REACCIONANDO.

### III-3 CASO 1 : LA CAPA DE GAS CONTROLA LA DIFUSIÓN

En este caso  $C_{Ab} = C_{Ac} = C_{Ae}$  y la velocidad de conversión esta dada por

$$-\frac{dN_B}{dt} = b K_g 4\pi r_0^2 (C_{Ab} - C_{As}) \quad (4)$$

La eliminación de  $-dN_B/dt$  entre las ecuaciones (3) y (4), seguido por la integración entre los límites:

$$\begin{aligned} r_c &= r_0 & \text{a } t &= 0 \\ r_c &= r_c & \text{a } t &= t \end{aligned}$$

nos da como resultado:

$$t = \frac{\psi_B r_0}{3 b K_g (C_{Ab} - C_{As})} \left[ 1 - (r_c / r_0)^3 \right] \quad (5)$$

Donde  $K_g$  es el coeficiente de transferencia de masa en la capa gaseosa, y  $b$  es un factor estequiométrico

De la ecuación (5), el tiempo para la reacción completa de la partícula ( $r_c = 0$ ) esta dado por:

$$\tau = \frac{\psi_B r_0}{3 b K_g (C_{Ab} - C_{As})} \quad (6)$$

### III - 4 CASO 2. DIFUSIÓN CONTROLADA POR LA CAPA PRODUCTO

En este caso  $C_{Ab} = C_{As}$  y  $C_{Ac} = C_{Ae}$ . La velocidad de conversión esta dada por

$$-\frac{dN_B}{dt} = b D_e 4\pi r^2 \frac{dC_A}{dr} \quad (7)$$

donde  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo de los gases através de los poros en la capa producto.

Para este caso consideramos que un estado pseudo-estacionario es aplicable, basandonos en que la velocidad de transporte de (A) es mucho más elevada que

la rapidez de movimiento de la interfase. Por lo tanto podemos integrar la ecuación (7), para la difusión de (A) a través de la capa producto suponiendo que  $dn_B / dt$  es constante, y límites de integración:

$$\begin{array}{l} C_A = C_{As} \quad \text{a} \quad r_c = r_0 \\ \text{y} \quad C_A = C_{Ac} \quad \text{a} \quad r_c = r_c \end{array}$$

El resultado es:

$$-\frac{dn_B}{dt} = \frac{b \, 4\pi D_e (C_{As} - C_{Ac})}{1/r_c - 1/r_0} \quad (8)$$

Por sustitución de  $dn_B / dt$  en la ecuación (3), obtenemos.

$$-\frac{dn_B}{dt} = -4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = \frac{b \, 4 \, D_e (C_{As} - C_{Ac})}{1/r_c - 1/r_0} \quad (9)$$

Integrando entre los límites:

$$\begin{array}{l} r_c = r_0 \quad \text{a} \quad t = 0 \\ r_c = r_c \quad \text{a} \quad t = t \end{array}$$

Obtenemos.

$$t = \frac{\varphi_B r_0^2}{6 b D_e (C_{As} - C_{Ac})} \left[ 1 - 3(r_c / r_0)^2 + 2(r_c / r_0)^3 \right] \quad (10a)$$

$$\tau = \varphi_B r_c^2 / 6 b D_e (C_{As} - C_{Ac}) \quad (10b)$$

### III-5 CASO 3 CONTROL POR REACCIÓN QUÍMICA

En este caso  $C_{Ab} = C_{As} = C_{Ac}$ . Si consideramos que la reacción es irreversible (elevado valor de la constante de equilibrio), entonces  $C_{As} = 0$ .

Para una reacción de primer orden la velocidad de reacción esta dada por:

$$-\frac{d N_B}{d t} = b K_r 4\pi r_c^2 C_{Ac} \quad (11)$$

Donde  $K_r$  = constante de reacción

Sustituyendo  $d N_B / d t$  en la ecuación (3) e integrando entre los límites:

$$y \quad \begin{array}{ll} r_c = r_0 & \text{a } t = 0 \\ r_c = r_c & \text{a } t = t \end{array}$$

Obtenemos.

$$t = \frac{\varphi_B r_0}{b K_r C_{Ac}} (1 - r_c / r_0) \quad (12)$$

y

$$\tau = \varphi_B r_0 / b K_r C_{Ac} \quad (13)$$

Debe tenerse en cuenta que el tiempo efectivo para la reacción completa, dependerá del tamaño de la partícula y de los valores de los parámetros  $K_g$ ,  $D_e$  y  $K_r$ .

### III-6 MODELO DE PELLETT POROSO

Cuando el sólido que reacciona no es poroso, existe un frente de reacción bien definido, que separa las capas que han reaccionado de aquellas que aún no han reaccionado. Sin embargo, en el caso general de un sólido poroso existe un cambio en el grado de conversión a través de la partícula.

Cuando la velocidad de reacción está controlada por la reacción química, la composición del gas reductor puede ser constante en cualquier lugar.

Esto puede ocurrir generalmente para partículas altamente porosas. Por otra parte, si la difusión a través de los poros presenta la mayor resistencia, la reacción ocurrirá en una zona estrecha, formada entre la región que ha reaccionado y la reacción que aún no reacciona, donde la concentración del gas decrece hasta su valor de equilibrio.

Este último caso es idéntico al de control por difusión, en el modelo de partícula no porosa. En la región intermedia donde ambas resistencias son importantes, la zona de difusión será completamente extensa.

Los pellets comerciales de mineral de hierro usados en el alto horno y en la reducción directa, tienen típicamente porosidad aproximada de 430, bajo estas condiciones la zona de reacción puede difundir completamente, particularmente a bajas temperaturas.

Un número de modelos matemáticos han sido propuestos para predecir la velocidad de conversión para pellets porosos.

La ecuación fundamental en este modelo está basada en el balance de masa para el gas que reacciona sobre un elemento diferencial de volumen del pellet. En coordenadas esféricas, esta ecuación es.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - (1 - \epsilon) \dot{n}''' = \epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (14)$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Velocidad neta de difusión dentro} \\ \text{del elemento de volumen.} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{La velocidad de conversión} \\ \text{por reacción química} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \end{array} \right]$$

Donde  $\bar{D}$ , la difusividad efectiva está dada por:

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{1}{D_{\text{eff}}} + \frac{1}{D_k} \quad (15)$$

Donde  $\bar{D}$  = Difusividad efectiva en una capa porosa

$D_k$  = Coeficiente de difusión de Knudsen.

$\dot{n}'''$  = Es la velocidad local de consumo del gas reductor por unidad de volumen en (moles  $\text{cm}^{-3} \text{seg}^{-1}$ ) y es una función de la concentración del gas y del grado local de reducción, (i.e.).

$$\dot{n}''' = f(x) \cdot g(C_A) \quad (16)$$

Por lo tanto la velocidad de acumulación del gas reductor, es probable que sea mucho menor comparado con el flujo o la velocidad de consumo. Es razonable

hacer la aproximación de un estado cuasiestacionario, con lo cual las diferenciales parciales pueden ser reemplazadas por diferenciales ordinarias.

$$D \left[ \frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} + \frac{d\bar{D}}{dr} \cdot \frac{dC_A}{dr} - (1-c) \bar{n}''' = 0 \right] \quad (17)$$

Las condiciones frontera son:

$$\text{en } r = r_0 \quad \bar{D} \frac{dC_A}{dr} = K_g [C_{Ab} - C_{As}] \quad (18)$$

$$\text{en } r = 0 \quad ; \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad (19)$$

La difusividad,  $\bar{D}$ , es una función del % de porosidad y de la estructura del sólido.

Una solución analítica puede utilizarse para el caso en el que la reacción química es de primer orden, independiente del grado de reducción y  $D$  constante. Esta solución es de la forma:

$$\bar{n}''' = \beta \cdot C_A \quad (20)$$

Donde  $\beta$  es una constante igual a la fracción de porosidad.

## CAPITULO IV DESCRIPCION DE LA TECNICA EXPERIMENTAL

### IV -1 EQUIPO UTILIZADO

El equipo utilizado en esta técnica experimental fué:

- A. Un cilindro de hidrógeno
- B. Baño termóstático
- C. Cámara para la preparación de la mezcla reductora
- D. Un horno de resistencia.
- E. Cámara de reacción.

- A. Cilindro de hidrógeno:El cilindro de hidrógeno se utiliza como fuente de gas reductor.
- B. Baño termóstático:La función del baño termóstático es mantener constante la temperatura del agua contenida dentro de la cámara de preparación de la mezcla reductora.La temperatura del agua en este caso es  $49^{\circ}\text{C}$ .
- C. Cámara para la preparación de la mezcla:Esta cámara esta fabricada de vidrio y su forma puede ser apreciada en la figura 4-1, la cámara esta 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.
- D. Horno de resistencia:Dentro de este horno es colocada la cámara de reacción, la temperatura de trabajo fué  $800^{\circ}\text{C}$ . Como elementos auxiliares para el control de temperatura fueron utilizados un termopar y un indicador de temperatura.
- E. Cámara de reacción:La cámara de reacción es un tubo de cuarzo, dentro del cual se colocan las muestras de mineral aglomerado para su posterior reducción.

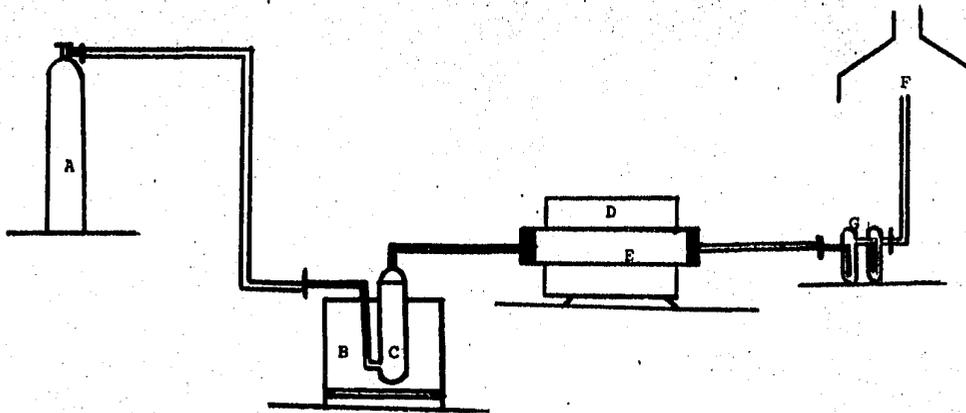


FIGURA 4-1: ILUSTRACION DEL EQUIPO:

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

#### IV-2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron preparadas a partir de hematita finamente molida (malla +150) el cual fué aglomerado manualmente y posteriormente introducidos en una mufla con la finalidad de que la muestra adquiriera una mayor consistencia, para facilitar su posterior manejo.

#### IV -3 PREPARACION DE LA MEZCLA GASEOSA

La mezcla gaseosa para la reducción esta constituida de 15 % de vapor de agua y 85 % de hidrógeno. Esta mezcla es obtenida al hacer fluir una corriente de hidrógeno en la cámara.

#### IV-4 CONTROL DE LA ATMOSFERA

Para el control de la atmósfera se cuidó esencialmente el aspecto 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 la condensación del vapor de agua en 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, cubierta con cinta de teflón. La temperatura utilizada fué de  $49^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

#### IV-5 RESULTADOS

##### IV-5-4 DETERMINACION DE LA VARIACION DE PESO

Las muestras de mineral aglomerado, una vez secas, fueron pesadas en una balanza analítica, antes y después de ser sometidas a reducción. Las muestras son sometidas a la acción del gas reductor, durante intervalos de tiempo diferentes. La temperatura del horno se mantuvo constante ( $800^{\circ}\text{C}$ ).

La TABLA 4-1 nos muestra la variación de peso que sufrieron las muestras donde,  $p_i$  y  $p_f$  son los pesos inicial y final de la muestra 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	0.8806	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 4-1

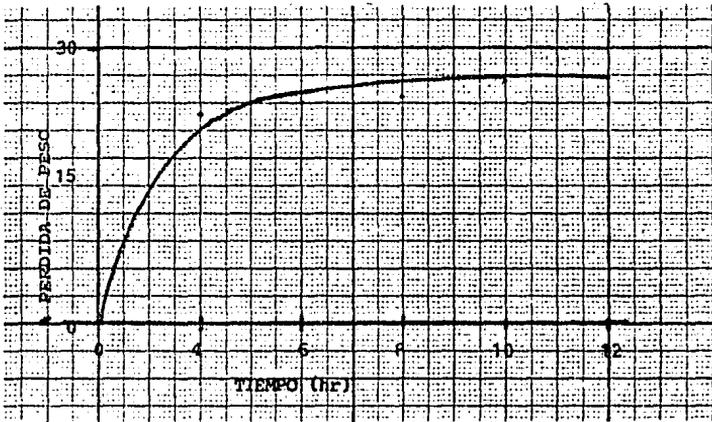


FIGURA 4-1 GRAFICA DE % DE PERDIDA DE PESO COMO UNA FUNCIÓN DEL TIEMPO

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 metalografico.

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

Las figuras de la 4-2 a la 4-10 ,son las micrografias de las muestras de -- óxido de hierro reducidas, en las cuales podemos observar su estructura.

Estas micrografias fueron obtenidas utilizando un microscopio de platina invertida con dispositivo para adaptar cámara fotografica.

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

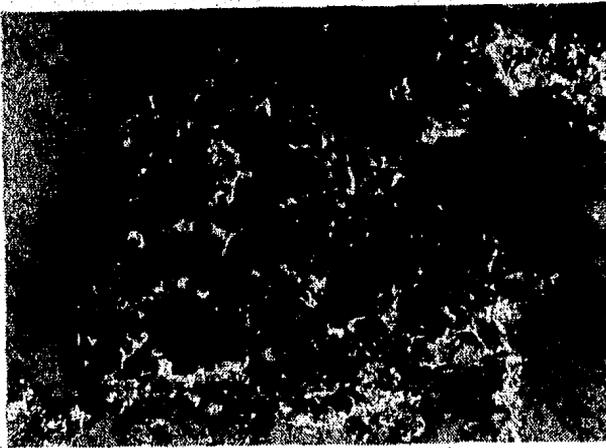


FIGURA 4-2 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
4 HORAS . 250 X .

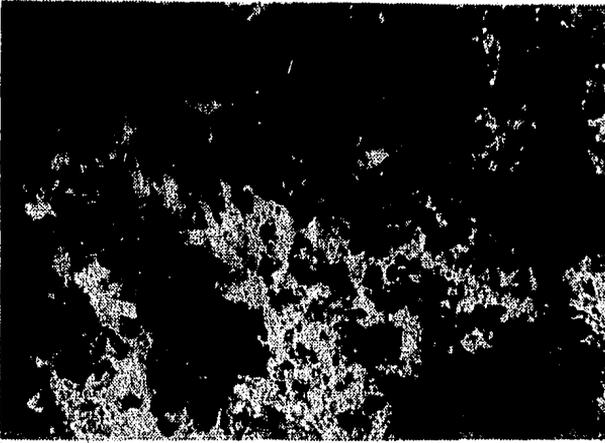


FIGURA 4-3 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
6 HORAS. 250 X

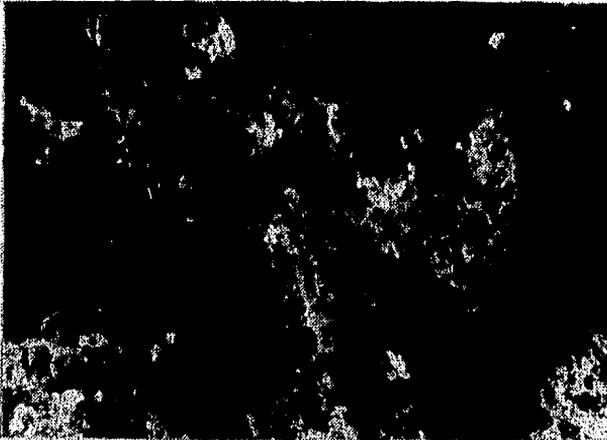


FIGURA 4-4 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
6 HORAS. 250 X .



FIGURA 4-5 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
8 HORAS. 250 X .

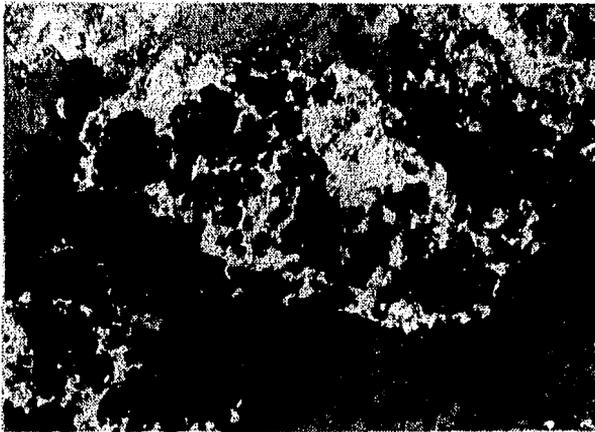


FIGURA 4-6 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
8 HORAS. 250 X .



FIGURA 4-7 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
10 HORAS. 250 X .

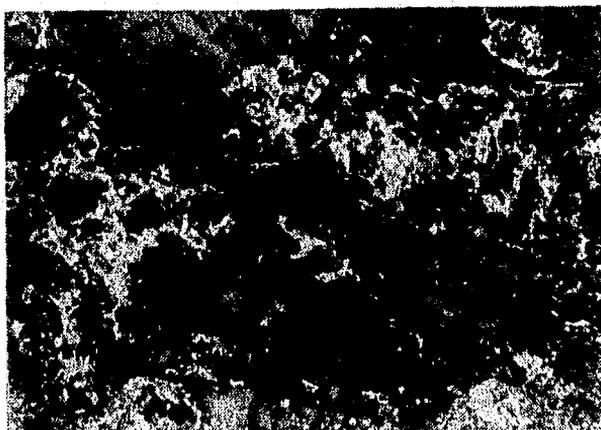


FIGURA 4-8 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
10 HORAS. 250 X .

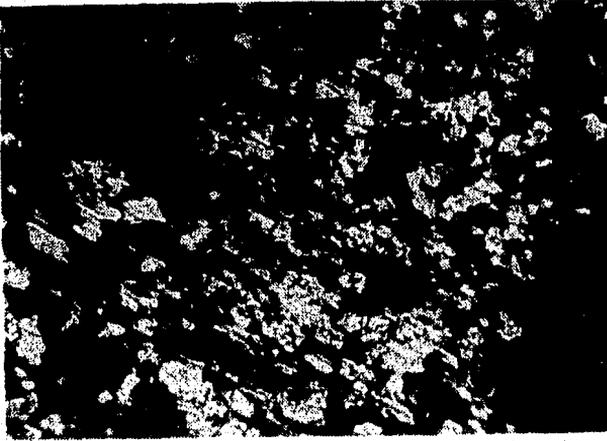


FIGURA 4-9 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
12 HORAS. 250 X .

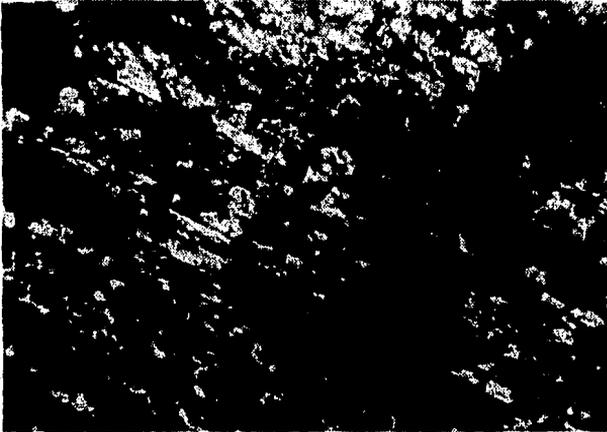


FIGURA 4-10 ESTRUCTURA DE UNA MUESTRA SOMETIDA A REDUCCION DURANTE  
12 HORAS. 250 X .

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

En el presente trabajo de investigación se analizarón algunos factores referentes a la reducción de óxidos de hierro, lo cual nos permite concluir lo siguiente.

- a. El proceso de reducción es una reacción heterogénea, la cual se caracteriza por tener una interfase entre las fases que reaccionan.
- b. La naturaleza de la superficie tiene un papel importante en la determinación de la cinética de este proceso, i.e., la presencia de defectos en la red cristalina.
- c. 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 bastas.
- d. El incremento de la velocidad de flujo de la corriente gaseosa en una reacción sólido-gas, trae como consecuencia una disminución del espesor de la capa que rodea a la partícula, seguido de un aumento en la velocidad de transformación.
- e. La transformación de hematita a hierro metálico es un proceso que se efectúa por la nucleación de átomos de una nueva fase sobre la fase original.
- f. Las diferencias en variación de peso para las muestras sometidas a reducción, cada una de ellas durante intervalos de tiempo diferentes (mayores de 4 hr) difieren muy poco.
- g. La cantidad de vapor de agua contenida en la mezcla de gas reductor tiene un papel importante en el proceso de reducción de las muestras.
- h. Las muestras sometidas a la acción del gas reductor, muestran seguir un modelo de reacción sólido-gas, similar al correspondiente de una partícula porosa.

Para la elaboración de trabajos posteriores se sugiere.

- a. Modificar las propiedades mecánicas de las muestras.
- b. Trabajar con diferentes velocidades de flujo del gas reductor.
- c. Tener un control sobre el grado de porosidad de las muestras, que permita determinar la influencia de este factor durante el proceso de reducción.
- d. Modificar las condiciones de temperatura en la cámara de reacción - durante la realización de la técnica experimental
- e. Establecer diferentes intervalos de tiempos, menores a los utilizados para la realización de este trabajo, durante los cuales las muestras de óxido de hierro sean sometidas a reducción.
- f. Realizar un estudio metalográfico detallado, de las muestras, que permita determinar las fases presentes y las cantidades relativas en que estas se encuentran

## BIBLIOGRAFIA

- The Reduction of Iron Ores  
L.von Bogdandy.H.J Engell  
Springer-Verlag Berlin
- Introduction To Metallurgical Thermodynamics  
David R. Gaskell.  
Mc.Graw-Hill
- Final Report Improvements in Metal Production  
Dr.P.Hayes  
British Steel Corporation Research Fellowship Grosvenor Place,  
London,1975.Department of Metallurgy,University of Strathelyde.
- Reduction of Wustite Within The Wustite Phase In  $H_2-H_2O$  Mixture.  
P.F.J.Lander And K.L.Komarek.  
Transactions Of The Metallurgical Society Of AIME  
138-Volume 236,February 1966.
- Microanalytical Investigations Of Burned And Reduced Iron Ores Pellets  
Peter Halbach.Klaus Koch.  
Arch.Eisenhüttenwes.45(1974) Nr 4 April.
- Mechanism Of Reduction Of Iron Oxides  
N.J.Themelis And W.H.Gauvin  
(annual General Meeting,Quebec City,March,1961)  
Transactions,Volume LXV,1962.pp 225-237
- Kinetics Of Reduction Of Iron Ores  
Masonori Tokuda,Hideyuki Yoshikoshi,And Masayasu Ohtani  
Transactions ISIJ,Vol.,13,1973 pp 351-363
- The Mechanism Of Iron Oxide Reduction  
B.B.L.Seth And H.U.Ross  
Transactions Of The Metallurgical Society Of AIME  
Volume 233,January pp 181-185.