

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

FUNDAMENTOS DE LA REDUCCION DE
MINERALES DE HIERRO

T E S I S

Que Para Obtener el Título de:
Ingeniero Químico Metalúrgico

P R E S E N T A N

ALFONSO HUMBERTO CASTILLEJOS ESCOBAR
ERNESTO PEDRO GUTIERREZ MIRAVETE
JORGE MARIO VAZQUEZ MARQUEZ

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CLAS _____

ADD _____

NO _____

Tesis 1977

70 ~~M-85~~

CHA _____

OC _____



QUINDIO

Jurado asignado originalmente segun el tema ;

PRESIDENTE , Prof. FERNANDO MALDONADO MENDOZA

VOCAL, Prof. ALEJANDRO ESPRIU MANRIQUE DE LARA

SECRETARIO, Prof. MA. EUGENIA NOGUEZ AMAYA

1 er SUPLENTE, Prof. GABRIEL DE LEON ROA

2^o SUPLENTE, Prof. FRANCISCO HERRERA CASTAÑEDA

Sitio donde se desarrolló el tema ; Facultad de química , UNAM

Nombre completo y firma de los sustentantes;

Alfonso Humberto Castillejos Escobar

Ernesto Pedro Gutierrez Miravete

Jorge Mario Vazquez Marquez

Nombre completo y firma del asesor del asesor del tema ;

Fernando Maldonado Mendoza

Afectuosamente dedicado a nuestros padres

INTRODUCCION

El estudio del fenómeno de reducción de minerales de hierro es una materia de gran importancia en la actualidad desde dos diferentes puntos de vista; por una parte, el fenómeno de reducción es la base del proceso de fabricación de hierro primario, el cual es la materia prima mas importante para la fabricación de acero y no se corre el riesgo de exagerar si se afirma que el acero es el producto metálico mas ampliamente usado actualmente, así desde un punto de vista practico el conocimiento de las condiciones de proceso que producen el rendimiento optimo es fundamental para las economías de los países. Por otro lado, el estudio del fenómeno de reducción es un excelente ejemplo de la aplicación de principios fundamentales y empiricos para analizar cuantitativamente un fenómeno natural. así, el fenómeno posee características tan interesantes que justifican su estudio per se .

La idea de realizar la presente monografía surgió a raíz de una proposición hecha por el profesor Fernando Maldonado a los autores, a principios de 1976. El desarrollo del trabajo fue necesariamente lento debido a la ocupación de los autores en sus cursos de licenciatura , sin embargo, despues de varias peripecias el trabajo ha sido terminado al fin.

La presente monografía trata de presentar los fundamentos de la reducción de minerales de hierro, tal como han sido entendidos por los autores despues de haber revisado las referencias existentes sobre el tema hasta fecha reciente (1976). La presentación ha sido considerablemente influenciada por el trabajo de von Bogdandy y Engell que se cita en las referencias de los capitulos. Los autores han encontrado el trabajo de Bogdandy y Engell como la referencia mas completa sobre el tema de todas las que tuvieron a la mano y deben reconocer que sin el, su trabajo se hubiera multiplicado considerablemente.

Al realizar el trabajo, los autores han tenido varios objetivos en mente, principalmente , han tratado de satisfacer su curiosidad por cono-

cer en cierto detalle las características del fenómeno, en segundo lugar, se han propuesto tratar de presentar, lo mas claramente posible las ideas fundamentales involucradas con el fenómeno de reducción, además aunque el tratamiento se ha centrado sobre reducción de minerales de hierro, esperamos que el tratamiento dado aquí pueda inspirar al lector para analizar cualquier otro sistema de reacciones químicas heterogéneas. Adicionalmente se espera que la monografía sirva a las personas que quieren emprender experimentos de reducción, introduciéndolos con los principios fundamentales que gobiernan el fenómeno. Los autores creen que el lector que revise cuidadosamente el contenido de este trabajo se encontrará suficientemente preparado como para profundizar sobre la materia consultando las publicaciones originales, alternativamente, se encontrará en mejor posición para emprender trabajo experimental que antes de haber leído algo sobre el tema.

El trabajo se ha repartido en tres capítulos, el primero de ellos presenta una exposición, a nivel introductorio, de las ideas fundamentales que se encuentran detras del fenómeno de reducción, este capítulo puede ser utilizado para obtener una idea global y elemental del fenómeno y es importante su lectura para la comprensión de los siguientes capítulos. El capítulo dos se dedica a la presentación de la termodinámica de la reducción, esperamos haber incluido ahí los aspectos mas importantes relacionados con la termodinámica de reducción. El capítulo tres, se dedica a la consideración de los aspectos cinéticos del fenómeno, (i.e. se busca contestar a la cuestion de que tan rapido se efectua la reducción de un aglomerado de mineral de hierro), el gran tamaño de este capítulo en comparación con el dos se justifica por que si bien los aspectos termodinámicos son mas o menos bien entendidos, los cinéticos se encuentran en una situación mas controversial, de donde parece adecuado tratar de dar una explicación mas o menos rigurosa de los mismos.

CONTENIDO

Pag.	
	1.- CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL FENOMENO DE LA REDUCCION DE OXIDOS Y MINERALES DE HIERRO .
1	1.1.- Aspectos termodinámicos
	1.1.1.- Oxidos de hierro .
14	1.1.2.- Reducción ×
22	1.1.3.- Minerales de hierro
	1.2.- Aspectos cinéticos
29	1.2.1.- Bosquejo del mecanismo de reducción
	2.- EQUILIBRIO QUIMICO DE LA REDUCCION .
40	2.1.- Estructuras y termodinámica de las fases presentes en el sistema hierro-oxígeno .
65	2.2.- El sistema hierro-oxígeno-carbono .
75	2.3.- El sistema hierro-oxígeno-hidrógeno .
83	2.4.- Equilibrio de la reducción de cristales mixtos con óxidos de hierro y de compuestos conteniendo óxidos de hierro .
	3.- CINETICA DE LA REDUCCION .
90	3.1.- La reducción como una secuencia de subprocesos .
	3.2.- Etapas de la reducción .
100	3.2.1.- Transporte de masa a través de la capa límite de flujo ga- seoso .
118	3.2.2.- Transporte de calor a través de la capa límite de flujo ga- seoso .
125	3.2.3.- Transporte de masa en a-lomerados .

Pag.

- 125 3.2.3.1.- Difusión a través de poros .
- 144 3.2.3.2.- Difusión en estado sólido .
- 156 3.2.4.- Transporte de calor en aglomerados .
- 152 3.2.5.- Adsorción y desorción de reactivos y productos gaseosos .
- 201 3.2.6.- La reacción química en la interfase de reacción .
- 223 3.2.7.- Nucleación y crecimiento de los productos de reducción .
- 234 3.2.8.- Cambios estructurales durante la reducción .
- 3.2.9.- Interacción de la reacción química con la difusión .
- 251 3.2.9.1.- Interacción de la reacción química con la difusión en
los productos finales de reducción .
- 273 3.2.9.2.- Interacción de la reacción química con la difusión en
las capas reactivas .
- 282 3.2.9.3.- Efectos combinados de reacción química, flujo de gas,
difusión en las capas reactivas y difusión en los produc-
tos de la reacción .
- 291 3.2.10.- Cinética de la reducción de minerales de hierro .

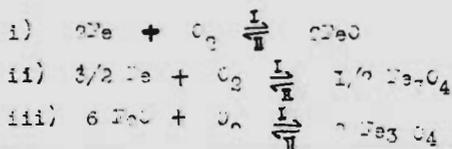
1.- CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE EL FENOMENO DE LA REDUCCION DE OXIDOS Y MINERALES DE HIERRO.

En este capítulo se tratará de introducir al lector con los conceptos e ideas que se encuentran detras del fenomeno de la reducción de los óxidos y minerales de hierro. Aunque el tratamiento dado en este capítulo es introductorio, sería deseable que el lector posea conocimientos de fisicoquímica elemental. El capítulo describe los aspectos termodinámicos y cinéticos del fenomeno de reducción.

1.1.- Aspectos termodinámicos.

1.1.1.- Oxidos de hierro.

En la naturaleza existen establemente tres óxidos de hierro, los cuales son: wustita ($Fe_{1-y}O$), magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). Existe aun 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 $\frac{1}{2}Fe_2O_3$. Es un hecho natural tambien que 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 cantidad de oxígeno sobre la estabilidad de los óxidos del sistema binario hierro-oxígeno, se muestra gráficamente en la forma de un diagrama de fases, en la figura # 1. Con ayuda del diagrama, una vez especificado un punto en el, es posible determinar la(s) fase(s) presente(s), 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:



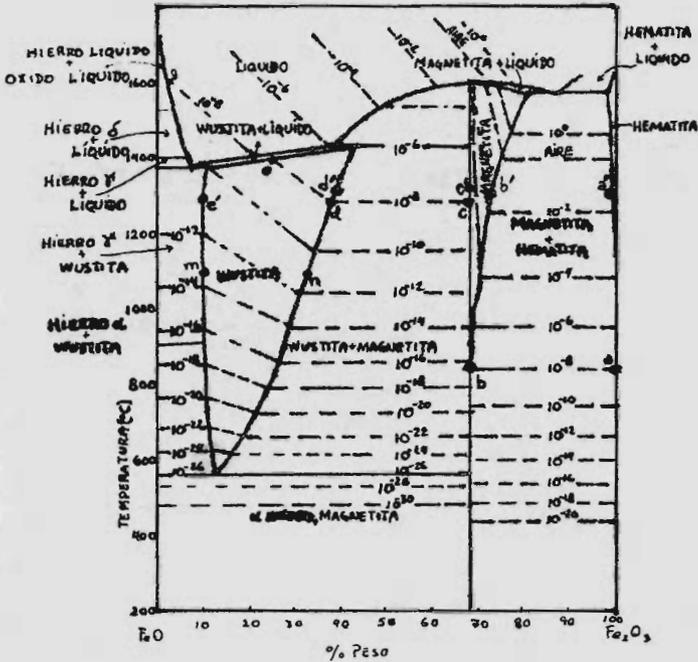
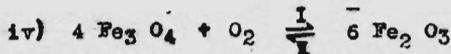


Figura # I .- Diagrama de fases para el sistema hierro-óxido. Se muestran también isobaras de oxígeno en equilibrio con las fases condensadas. Los puntos marcados con minúsculas son simplemente para comparar con las figuras de más adelante. (Referencia 4 , pag. 434)



Cada uno de los equilibrios i-iv 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:

$$K_i = (\text{FeO})^2 / (\text{Fe})^2 p_{\text{O}_2} \quad K_{iii} = (\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 / (\text{Fe})^3 p_{\text{O}_2} \quad K_{iiii} = (\text{Fe}_3\text{O}_4)^2 / (\text{Fe})^4 p_{\text{O}_2}$$

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

donde los parentesis indican actividades y p_{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_{O_2} en equilibrio con las fases condensadas, i.e.

$$K_i = 1/p_{\text{O}_2i} \quad K_{iii} = 1/p_{\text{O}_2iii} \quad K_{iiii} = 1/p_{\text{O}_2iiii} \quad K_{iv} = 1/p_{\text{O}_2iv}$$

de esto 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_{O_2} vs. T (ver figuras # 2 y # 3).

Por medio de razonamientos termodinámicos simples es posible obtener la relación que existe entre las constantes de equilibrio de los equilibrios i-iv y el cambio de energía libre de Gibbs patron, ΔG^0 que acompaña a cada uno de ellos, esta es:

$$\Delta G_j^0 = -RT \ln K_j = RT \ln p_{\text{O}_2}$$

Los valores de los cambios de energía libre de Gibbs para los equilibrios i-iv se encuentran reportados en la literatura. Con esto último es relativamente fácil predecir el sentido en que están desplazados los equilibrios, simplemente si el cambio de energía libre es po-

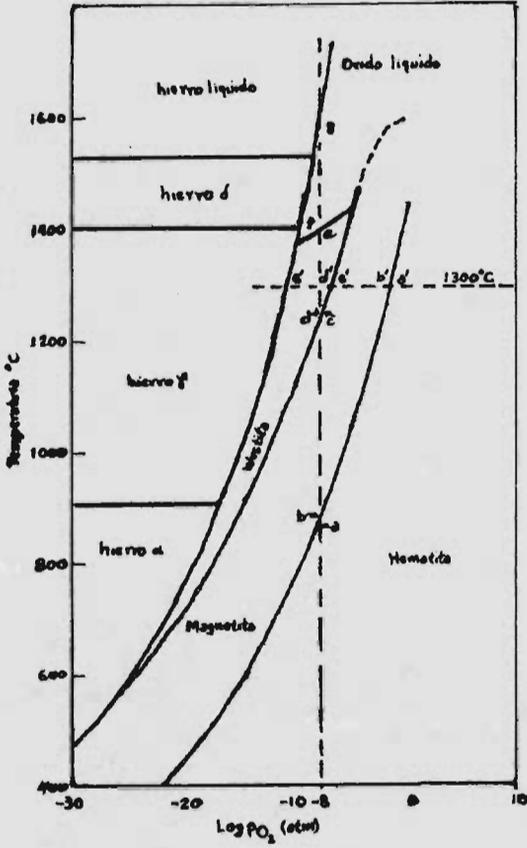


Figura # 2 ,

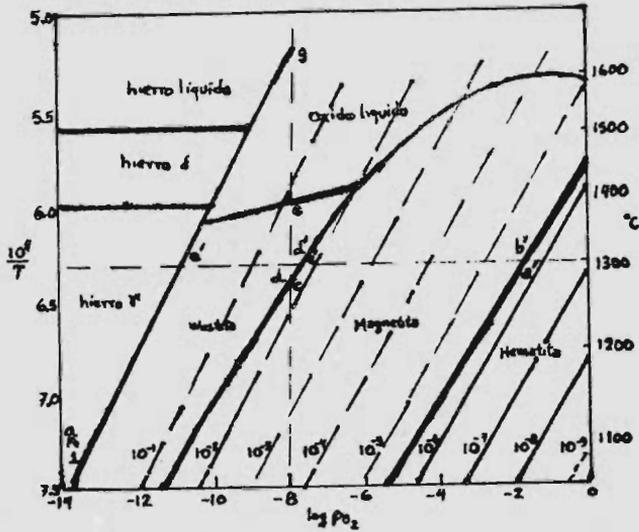


Figura # 3; Nóte la ausencia de regiones bifasicas en esta figura debido a la constancia de la presión de oxígeno en esas regiones. (Referencia 3, pag. 352). Se muestran además los valores de la actividad del hierro para cada temperatura y presión de oxígeno .

sitivo para cualquiera de los equilibrios i-iv, esta estará desplazado en el sentido II. La energía libre de Gibbs es la función termodinámica característica que representa el balance de las tendencias de los sistemas termodinámicos de tener la mínima entalpia y la máxima entropía.

La relación que existe entre el cambio de energía libre de Gibbs y los cambios de entalpia y entropía patrones que acompañan a las reacciones i-iv es:

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

de esta ecuación se ve que a altas temperaturas predomina el efecto de la entropía, ahora bien, cuando las reacciones ocurren en el sentido de la oxidación el cambio de entropía es negativo, por lo que, a mayores temperaturas el cambio de energía libre será menos negativo y consecuentemente las fases más oxidadas serán inestables frente a las menos oxidadas. Esto último es el fundamento de la descomposición térmica de los óxidos, la cual se tratará en la sección 1.1.2 de esta monografía.

En general es posible representar a cada uno de los equilibrios i-iv por medio de gráficas energía libre-temperatura, para los óxidos de hierro las gráficas resultan ser rectas de pendiente positiva (ver figura # 1, sección 1.1.2.). Dada la importancia que tienen estas curvas en el estudio de la termodinámica de la reducción, se tratarán más en detalle en la próxima sección.

* Estructuras de los óxidos de hierro.

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.

Un detalle importante que ha sido pasado por alto en los anteriores razonamientos termodinámicos es el hecho de que tanto la wustita como la magnetite son lo que se conoce como fases de composición variable (i.e.

fases que existen como tales aunque la composición varíe dentro de un cierto rango), esto provoca que la presión de oxígeno en equilibrio con estas fases varíe a lo largo de las composiciones en que las fases existen (a temperatura constante). En la figura # 1 se muestran las isobaras de oxígeno que muestran este efecto. A consecuencia de esta variación de la presión de equilibrio de oxígeno, se producen cambios estructurales tales que la difusividad de los iones de hierro a través de la red cristalina del óxido se ve marcadamente afectada.

En lo que sigue, se describirán brevemente los empaquetamientos atómicos en los cristales de los óxidos de hierro: (v . fig. # 4);

- Wustita. La wustita estequiométrica (i.e. la de composición FeO) debería tener la estructura de cloruro de sodio (i.e. oxígenos arreglados en una estructura cubica de caras centradas, la cual contiene iones de hierro en todos los huecos octaédricos). Sin embargo, la wustita estequiométrica nunca llega a existir y lo que existe realmente es una wustita deficiente en hierro (i.e. Fe_{1-y}O , donde $0.04 < y < 0.14$). La existencia de la wustita no estequiométrica no sería posible si no fuera por el hecho de que por cada Fe^{2+} faltante en la red existen dos Fe^{3+} .

En la wustita real, los iones Fe^{3+} podrán acomodarse dentro de los huecos tetrahedricos que dejan los oxígenos al empaquetarse, quedando de esta manera un cierto número de huecos octaédricos vacíos; se verá en la sección 2.1 que esto afecta marcadamente la difusividad de los iones de hierro, además el frecuente intercambio electrónico entre los diferentes iones es la causa de la alta conductividad eléctrica de la wustita. La letra y de la fórmula de la wustita no estequiométrica tiene un claro significado físico, simplemente representa la relación entre el número de posiciones octaédricas vacías y el número total disponible de esas posiciones, (i.e. es la fracción de vacancias). Estas vacancias pueden moverse con relativa facilidad dentro del cristal y es posible relacionar la difusividad de las vacancias con la difusividad de los io-

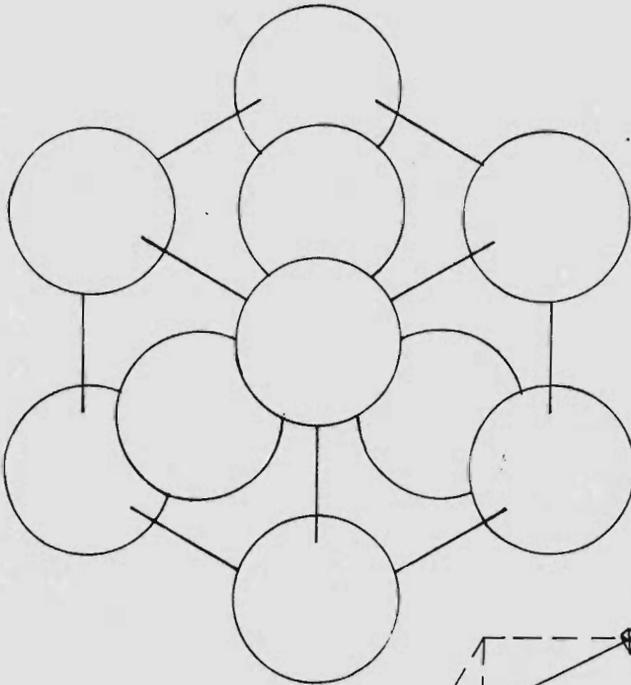
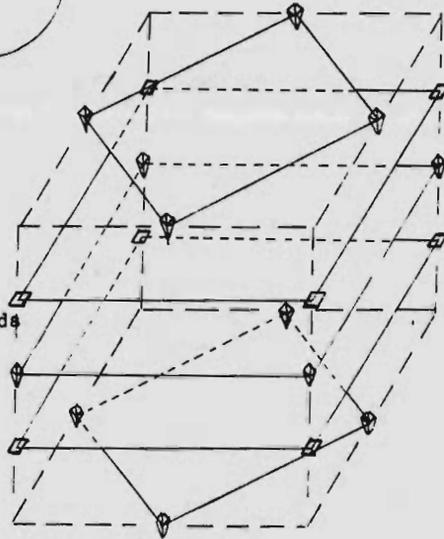


Figura 4.- Celda unitaria de magnetita o de wustita en la que se tienen átomos de oxígeno formando una red cubica de caras centradas. Los átomos de hierro no se muestran .

Figura 4a .- Se muestra la localización de las posiciones del hierro dentro de la celda unitaria dibujada arriba . Los átomos de oxígeno no se muestran .



◊ Oct.
◻ Tetra.

nes de hierro, (ver sección 2.1). Ya se dijo que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con las fases condensadas es función del contenido de oxígeno del óxido, es posible determinar la forma de la función mediante el uso de la termodinámica de las fases ordenadas mezoladas, (ver sección 2.1). Al hacer esto, la composición de la wustita se especifica por la fracción de vacancias γ , enseguida se supone que una deficiencia de hierro en la wustita estequiométrica va acompañada de una colocación de iones de hierro en las posiciones intersticiales (tetrahedricas), se plantean luego los equilibrios con el oxígeno y el de la formación del intersticial y la aplicación posterior de la ley de acción de masas conduce a una relación entre la presión de oxígeno en equilibrio y la fracción de vacancias. Dado que para cada temperatura existe un valor de la presión de oxígeno de equilibrio, será posible entonces mostrar en una misma figura las relaciones existentes entre la presión de oxígeno, la fracción de vacancias y la temperatura (ver figura # 5). Se ha encontrado, que para una temperatura dada la relación entre la fracción de vacancias y la presión de oxígeno en equilibrio, tiene la siguiente forma:

$$\gamma = p_{O_2}^{1/3.6}$$

de aquí se ve que mientras mayor sea la presión de oxígeno en equilibrio mayor será la cantidad de vacancias y menor el parametro de la celda unitaria (ver sección 2.1).

-Magnetita. La magnetita cristaliza en la red cubica de espinela inversa, los átomos de oxígeno se empaquetan compactamente formando una red cubica de caras centradas, en la cual en un octavo de la celda unitaria se tienen cuatro oxígenos, cuatro huecos octahedricos y ocho tetrahedricos. En estos huecos tendran que acomodarse dos Fe^{3+} y un Fe^{2+} , el acomodo observado ha sido un Fe^{3+} y un Fe^{2+} en huecos octahedricos y un Fe^{3+} en posición tetrahedrica, (la explicación de este arreglo se basa en la teoría del campo cristalino). La colocación de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios

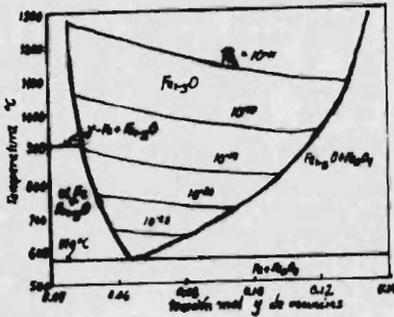


Figura 5 .- Relación entre la temperatura y la fracción mol de vacancias, en el sistema hierro-oxígeno , se muestran también isobaras de oxígeno en equilibrio con wustita .

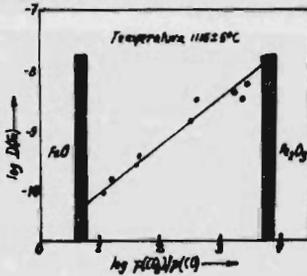


Figura 6 .- Variación del coeficiente de difusión de hierro en magnetita como función de la cantidad de oxígeno en el óxido . (Estas figuras son de Ref. 1) .

octahedricos permite el facil intercambio electrónico, confiriendo así una alta conductividad electrica a la magnetita. El desorden en posiciones atómicas afecta notablemente la difusividad de los iones de hierro de la magnetita. Se ha encontrado que la arista de la celda unitaria de la magnetita disminuye al aumentar la presión de oxígeno en equilibrio y la explicación de esto es similar al caso de wustita. En las menas comunes de hierro, no es rara la presencia de espinelas mezcladas (mixtas), en las cuales otros cationes se encuentran en los huecos de la red de oxígeno. Esto puede llegar a afectar marcadamente la reducibilidad del mineral, esto se discutirá en la sección 1.1.3.

- Hematita δ . La hematita δ puede ser considerada como una magnetita altamente imperfeccionada, en este compuesto, los oxígenos se colocan como en la magnetita, sin embargo 1/3 de los huecos octahedricos que en la magnetita se encontraban ocupados, en la hematita δ se encuentran vacios. Esto ha permitido concluir (y confirmar) que al aumentar el contenido de oxígeno de la red de magnetita, aparecen en el cristal huecos octahedricos, este aumento en la cantidad de vacancias va acompañado de un aumento en la rapidez de difusión de los iones de hierro, (ver figura # 6). Como ya se dijo antes, este compuesto es bastante inestable (se transforma en hematita al ser calentado por arriba de 500°C) sin embargo parece ser que su estabilidad aumenta ante la presencia de impurezas.

Es notable el hecho de que tanto la magnetita como la hematita δ son sustancias ferrimagnéticas, por lo que al preparar el mineral se busca su presencia, para así poder efectuar concentración por medios magnéticos.

- Hematita α . 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 octahedricos, de los cuales cuatro son ocupados por los

iones Fe^{3+} . La hematita no es una fase de composición variable, por lo tanto la presión de oxígeno en equilibrio con ella depende solo de la temperatura.

En general puede decirse que mientras que las estructuras de wustita, magnetita y hematita son muy similares entre sí, la de la hematita α es bastante diferente, es supuestamente esta la razón de la elevada reducibilidad de la hematita α , ya que al ocurrir la reducción de esta se genera un desquebrajamiento de la estructura. Debe esperarse que la reducción de hematita α produzca ^{de} productos de reducción extremadamente porosos, en tanto que la reducción de magnetita debiera formar capas densas de productos sólidos de reducción, mientras que la wustita puede producir hierro poroso o denso, (ver sección 1.2.1).

Resumiendo las características de las estructuras cristalinas de los óxidos de hierro, es posible construir la siguiente tabla:

		Fe/O	O) _{c.u.}	Fe) _{c.u.}
Wustita _g	100% de los huecos Oct. ocupados por Fe^{2+}	1	4	4
Wustita _{ne}	(1-y)% de los huecos Oct. ocupados por Fe^{2+}	1 - y	4	4 (1 - y)
Magnetita	- 25% de los h. O. ocupados por Fe^{2+} - 25% de los h. O. ocupados por Fe^{3+} - 12.5% de los huecos Tet. ocupados por Fe^{3+}	3/4	4	3
Hematita β	- 41.5% de los h. O. ocupados por Fe^{3+} - 12.5% de los h. T. ocupados por Fe^{3+}	2.66/4	4	2.66
Hematita α	66.6% de los h. O. ocupados por Fe^{3+}	2.66/4	6	4

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- L. von Bogdandy & H. Engell, " The reduction of iron ores" , Springer-Verlang, 1971 , pag. 18-36 .
- 2.- M. Sienko & R. Plane, " Química física inorgánica", Reverte, 1970 Cap. 3 .
- 3.- L. Darken & R. Gurry, " Physical chemistry of metals", McGraw-Hill, 1953, Cap. 14 .
- 4.- D. Gaskell, " Introduction to metallurgical thermodynamics", McGraw-Hill , 1973, Cap. 10 y 13 .
- 5.- J. Edstrom, " The mechanism of reduction of iron oxides" , en Jour. Iron & Steel Inst. V. 175 , Nov. 1953, pag. 889-91 .
- 6.- R. Swalin, "Thermodynamics of solids", John Wiley , 1972 2 ed. Cap
- 7.- L. Van Vlack, " Elements of materials science", Addison-Wesley, 2 ed., 1964, Cap. 8 .
- 8.- J. Huheey, " Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity" , Harper & Row, 1972, Cap. 3 y 8 .
- 9.- J. Slater, "Introduction to chemical physics", Dover, 1959, Cap XXXIII .

I.I.2. - Reducción

! 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 constante suceden cambios de fase o cambios en la composición de las fases que aparecen en el diagrama de equilibrio Fe-O. Los equilibrios entre las fases Fe, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO y líquido están contenidos en el diagrama de equilibrio Fe-O, fig. I de la sección I.I.I.

Los óxidos de hierro como se menciona en el subcapítulo anterior pueden ser de composición constante como es el caso de la hematita Fe₂O₃ o de composición variable, siendo este caso el de la wustita Fe_{0.9}O y el de la magnetita Fe_{3.0}O₄ a ciertas temperaturas. En las últimas las concentraciones de sus componentes (Fe y O) varían en un cierto rango de temperaturas, 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-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 decrecimiento en la presión parcial de oxígeno del sistema. Por ejemplo, supongamos hematita a 1300 °C, ver fig. I sección I.I.I., ésta será estable hasta que la presión parcial de oxígeno alcanza un valor de 1.34×10^{-1} atm. estableciéndose

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 2.15×10^{-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 originara el equilibrio entre wustita de composición e' e hierro a una presión 1.95×10^{-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 se lleva a cabo, para ilustrar escogeremos hematita a una $P = 10^{-8}$ atm. , ver fig. I sección I.I.I. - la hematita sera estable hasta que la temperatura es de $875^{\circ}C$, a esta temperatura aparece magnetita de composición b en equilibrio con hematita de composición a , mayor elevación en la temperatura repercute en la variación de la composición de la magnetita -- hasta que a $1275^{\circ}C$ 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 $1400^{\circ}C$ aparece líquido de composición f en equilibrio con wustita de composición e posterior

calentamiento hará que el oxígeno disuelto en el líquido disminuya, finalmente a 1635°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 fue dis-minuir la afinidad del hierro por el oxígeno.

Otra forma de representar el equilibrio, aunque de menor utilidad que el diagrama de equilibrio por no proporcionar la composición de las fases presentes es el diagrama $\log P_{O_2}$ contra $1/T$, cuya pendiente $d \log P_{O_2} / d (1/T)$ es igual a $\Delta H/R$ y nos permite conocer el cambio de calor ΔH por mol de oxígeno consumido al cambiar de la fase reducida a la fase oxidada. En intervalos de temperatura donde la composición de las fases en equilibrio se mantiene constante existe una relación lineal entre $\log P_{O_2}$ y $1/T$.

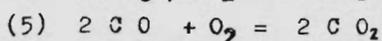
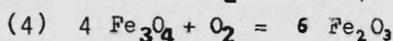
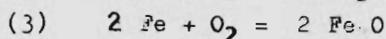
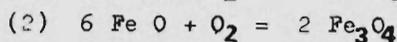
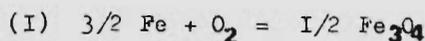
Otra útil forma de representar equilibrios entre óxidos de hierro son los diagramas de Ellingham, figura I, que indican la afinidad relativa del hierro o de los óxidos menores por el oxígeno a diferentes temperaturas, esta afinidad viene dada por la energía libre.

ΔG 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 linealmente dependiente de la temperatura), de tal manera que ΔG° es la ecuación de una recta con ordenada al origen igual a ΔH° y pendiente igual a $-\Delta S^\circ$.

de Ellingham , figura I , para sustituir en la ecuación $P_{O_2} = \exp.(\Delta G^\circ/RT)$. Para evitar estos cálculos F. D. Richardson et al. (I) añadieron las escalas nomográficas a los diagramas de Ellingham, ver figura (I) .

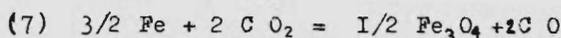
La escala nomográfica para P_{O_2} , figura (I) , es construida e interpretada de la siguiente manera . La energía libre de las reacciones de oxidación a la temperatura T es , $\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$, éste cambio en la energía libre tiene el mismo valor que aquel acompañando al proceso consistiendo en llevar oxígeno desde $P_{O_2} = 1$ atm hasta $P_{O_2} = P_{O_2}$, así si nosotros graficamos el cambio en la energía libre con la temperatura para muchos cambios fijos en la presión de oxígeno , la superposición de éstas gráficas sobre aquellas de los óxidos , figura (I), nos permite leer la presión de disociación del óxido a la temperatura T . Para conocer P_{O_2} , basta entonces con trazar una recta saliendo desde el punto o hasta la escala nomográfica P_{O_2} pasando sobre el punto correspondiendo a la temperatura T de los diagramas de Ellingham mostrados en la figura I .

Los procesos de reducción isotérmicos o isobáricos requieren , bien presiones difíciles de controlar o bien temperaturas difíciles de controlar . Es por lo que en la reducción de óxidos de hierro se emplean mezclas de H_2/H_2O o de CO/CO_2 como agentes reductores. Es cuando surge la necesidad de usar estos reductores , cuando nos va a interesar la posición relativa de los diagramas de Ellingham de las siguientes reacciones .



Veamos que es lo que sucede cuando las reacciones (I) y (5) alcanzan un equilibrio mutuo, primero a la temperatura $T = 523^\circ \text{K}$; sean $\Delta G_{1,523}^\circ$ y $\Delta G_{5,523}^\circ$ las energías libres de las reacciones (I) y (5) respectivamente, a la temperatura $T = 523 \text{ K}$.

De (I) y (5)



$$\Delta G_{7,523}^\circ = \Delta G_{1,523}^\circ - \Delta G_{5,523}^\circ$$

en equilibrio $\Delta G_{7,523}^\circ = 0$

y así $\Delta G_{1,523}^\circ = \Delta G_{5,523}^\circ$

entonces

$$RT \ln P_{\text{O}_2} = 2 RT \ln P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{O}_2}$$

si leemos en la escala nomográfica las presiones de oxígeno en equilibrio con $\text{C O}-\text{C O}_2$ y con $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ a $T = 523^\circ \text{K}$ veremos que en el equilibrio las presiones son iguales para los dos sistemas y por tanto,

$$(8) \quad 0 = 2RT \ln P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} \quad P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 1$$

Ahora, veamos que sucede a la temperatura de 673°K al tratar de encontrar la relación $\text{CO}/\text{C O}_2$ a esta temperatura, sabiendo que esta relación es función de la temperatura,

$$(9) \quad \Delta G_{3,673}^\circ = 2RT \ln P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{O}_2}$$

en el equilibrio (I) y (5) tendrán la misma energía libre y la misma presión de oxígeno, dadas en la figura I, -

104.8 Kcal./mol de oxígeno y $10^{-33.5}$ atm. respectivamente , -
sustituyendo estos valores en (9) , tenemos que ,

$$- 104800 = 2RT \ln P_{O_2}/P_{O_2} + RT \ln 10^{-33.5}$$

sustituyendo valores y haciendo operaciones , llegamos -
a que

$$P_{O_2}/P_{O_2} = 10^{-0.116}$$

Ahora bien , los valores de P_{O_2}/P_{O_2} que sacamos , pue-
den ser leídos directamente usando la escala nomográfica
indicada por la relación CO/C O₂ , en la figura I , que -
surge de una serie de cálculos como los anteriores. El
valor de la relación P_{O_2}/P_{O_2} es uno el cual es colineal al
punto c y a ΔG° a T=T para el sistema particular y que --
cae sobre la escala CO/CO₂ de la figura I . Los mismos --
cálculos pueden hacerse para el sistema Fe-O-H , en este
el valor de la relación P_{H_2}/P_{H_2} es aquel que es colineal -
al punto H y a ΔG° a T=T para el sistema particular, figu-
ra I , y que cae sobre la escala H /H₂O .

Entonces , para reducir con monóxido de carbono al-
gún óxido de hierro a hierro ~~o a algún óxido menor~~ , debe
cumplirse lo siguiente

$$\Delta G_{i,T}^\circ < \Delta G_{i,T}^\circ \quad \text{donde } i= 1, 2, 3, 4.$$

o bien considerando el equilibrio y por tanto $P/P = I$ -
nos queda que

$$RT \ln P_{O_2} < RT \ln P_{O_2}$$

lo cual implica que para que la reducción se lleve a ca-
bo

$$P_{O_2} < P_{O_2}$$

un razonamiento análogo es válido para reducción con hi-
drógeno .

Bibliografía

- (1) F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes , The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0 C to 2400 C ; J. Iron and Steel Inst. 160:261 (1948) .
- (2) L. S. Darken and R. W. Gurry . Physical Chemistry of Metals , McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, (1953) .
- (3) D. R. Gaskell . Introduction to Metallurgical Thermodynamics , McGraw-Hill , United State of America , (1973) .

1.1.3- MINERALES DE HIERRO

Existen 2 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 ante que compuestos se enfrentarán los gases reductores durante el proceso. La segunda dice cuánto de estos productos hay (constantes de equilibrio) y cuánta es su reactividad (actividad o potencial químico) ante dichos gases reductores.

Así se puede explicar los defectos de la formación de cristales mixtos u óxidos compuestos de los óxidos de hierro con los óxidos comúnmente encontrados en minerales de hierro. Los cristales mixtos que 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 la combinación de 2 o más óxidos simples formando una nueva entidad química; por 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 o energía libre molar ($\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$). 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 los cuales interactúan.

cionan 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.

Nota el lector, que se ha tratado solamente la interacción óxidos de hierro-gases reductores, y así no hay variaciones de actividad de dichos óxidos durante la reducción de los equilibrios Fe_2O_3 - Fe_3O_4 , Fe_3O_4 - FeO y FeO - Fe (ver fig. 6 secc. 2.3) a diferencia de esta sección donde las actividades de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y FeO se miden frente a sustancias tales como Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MnO , etc. y sus productos de reducción.

Para conocer que sustancias contiene el mineral concentrado a partir del cual el pellet es fabricado, se presenta la siguiente tabla.

PELETS	Fe	FeO	Mn	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	H ₂ O
	Proporción en %									
Malmberget	68.50	1.03	0.05	0.04	0.70	0.50	0.25	0.40	0.04	1.22
Marmora	63.71	0.73	0.09	0.005	4.14	1.18	0.97	0.85	0.012	0.75
ácidos	63.8	0.75	0.39	0.07	7.40	0.29	0.81	0.50	0.005	1.00
auto-fundentes	59.94	0.31	0.038	0.036	4.40	4.31	0.47	0.46	0.037	3.33
Humboldt	62.18		0.21	0.05	8.48	0.66		0.43	0.009	2.63

Con el fin de conocer cuales fases estarán presentes en presencia de los gases reductores durante la reducción es importante considerar: cuales fases adquirió el pellet durante el proceso de cocido en su fabricación)², y como varían dichas fases desde el momento en que los pellets son cargados al horno hasta que llegan a fundirse.

Si usted se imagina esto y se ubica adecuadamente en cada punto del recorrido, considerando que en cada punto la temperatura varía, puede saber que fases son las presentes y cuanta reactividad (potencial químico) tienen estas, pudiendo predecir entonces los productos obtenibles. No se olvide que las condiciones son fuertemente reductoras y que el equilibrio puede alterarse.)³. (ver capítulo 2).

Es importante también, considerar el equilibrio en sistemas ternarios, tales como $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ y $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, los cuales son importantes durante la reducción y cocido de los pellets. (ver secc. 2.4)

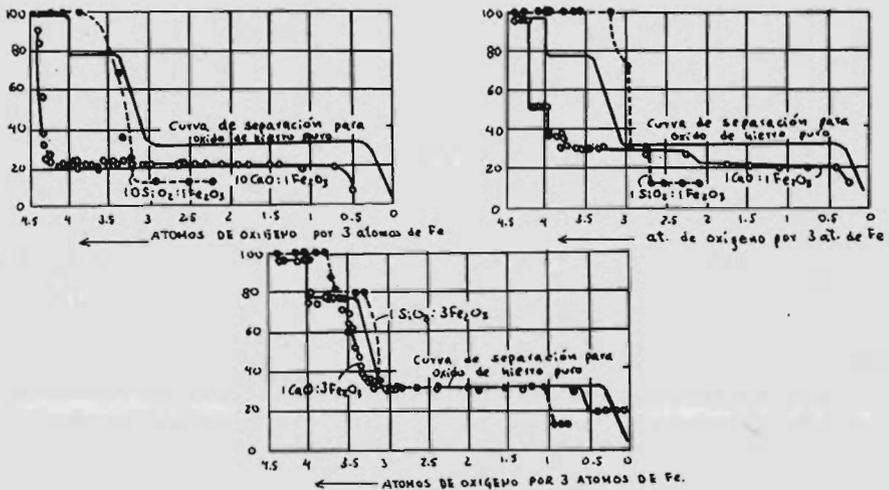
Se verá ahora la importancia que tiene la formación de óxidos compuestos y óxidos mixtos sobre el grado de utilización de los gases reductores.

Al interaccionar la wustita con óxidos que están presentes en el mineral, formará algunas veces compuestos, disminuyendo así su actividad o potencial químico con lo que disminuirá su reactividad con los gases reductores y lógicamente para reducirse necesitará una mayor presión parcial de gas reductor, disminuyendo así la razón CO_2/CO ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$).

Es muy importante considerar esta situación, pues como se verá en las secciones 3.2.1, 3.2.3 y 3.2.6, la difusión de gases y la velocidad de reacción en la frontera sólido-gas es directamente proporcional a la diferencia de presiones existentes entre las trayectorias de difusión y en el caso de reacción química entre la presión existente en la interfase de reacción y la presión de equilibrio químico, y al tratar efectos combinados, las expresiones de velocidad se darán en función de la diferencia de presiones entre la corriente gaseosa y la de equilibrio químico. Así se ve que una disminución de actividad de

los óxidos de hierro hace que la presión de equilibrio químico del gas reductor con óxido aumente, y como la presión del gas reductor en la corriente libre no es alterada, el gradiente disminuirá, habiendo entonces un deterioro en la eficiencia del gas.

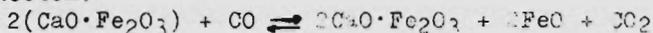
La fig. (2) muestra como varía la razón CO_2/CO con la combinación de Fe_2O_3 con CaO y SiO_2 a diferentes proporciones.)⁴



Equilibrio para la separación de oxígeno a 900°C desde mezclas de óxido-Fe(III) con caliza y sílica, de acuerdo a Schenck et al.)⁵

Se observa que en presencia de SiO_2 y CaO la magnetita no se forma. Esto en el caso del SiO_2 es debido a que al producto de la reducción de Fe_2O_3 es FeO , el cual se combina inmediatamente con el SiO_2 , evitando así la formación de $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. La gran avidéz del SiO_2 por la wustita se refleja directamente en una gran disminución de la actividad de esta última. Al disminuir su actividad, y así su reactividad, se observa un deterioro en la utilización del gas reductor, siendo esto a su vez un indicio de la existencia de la Fayelita ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$).

En la proporción $1\text{CaO}\cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ el primer escalón se atribuye a la reacción:

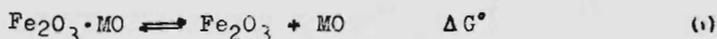


El segundo escalón es atribuido a la reacción de la wustita producida en el primer estado. El tercer escalón es finalmente

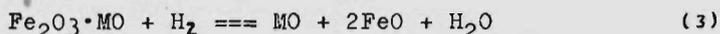
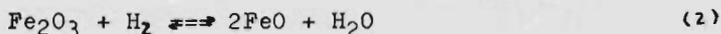
$$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{CaO} + 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$$

La disminución de la actividad de Fe_2O_3 en $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CaO}$ es tan fuerte que el producto de la reducción es directamente Fe.

El cambio en la utilización del gas debido a la formación de óxidos compuestos y cristales mixtos (óxidos complejos), puede ser calculada si se conoce la energía libre de reacción entre el óxido de hierro y el óxido reactivo, los cuales formaran el compuesto:



Ahora reduciendo al óxido puro y al óxido complejo:



$$\Delta G_{(2)}^\circ = nRT \ln K^* ; \quad K^* = \frac{P_{\text{FeO}}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\Delta G_{(3)}^\circ = nRT \ln K ; \quad K = \frac{P_{\text{MO}}}{P_{\text{H}_2}}$$

donde n es la cantidad de átomos de oxígeno eliminados desde una molécula de compuesto.

Si restamos (3) de (2):

$$\Delta G_{(3)}^\circ - \Delta G_{(2)}^\circ = \Delta G^\circ = nRT (\ln K - \ln K^*)$$

$$\Delta G/nRT = \ln K/K^*$$

De acuerdo a los argumentos dados, K^* , la razón de presiones $P_{\text{FeO}}^2/P_{\text{H}_2}$ debe ser mayor que la razón $P_{\text{MO}}/P_{\text{H}_2}$ para reducir al óxido compuesto. Entonces se ve que la razón K/K^* es una buena medida del grado de utilización del gas reductor durante la reducción del óxido compuesto respecto a la reducción del óxido puro. Visto de otra manera, K/K^* mide la extensión de la desviación desde la utilización ideal, la cual corresponde al óxido puro.

Por ejemplo, para la formación de un óxido compuesto a partir

de CaO y Fe_2O_3 se midió $\Delta G^\circ = -5.4 \text{ Kcal}$, a $T=900^\circ\text{C}$ y $n=1$:

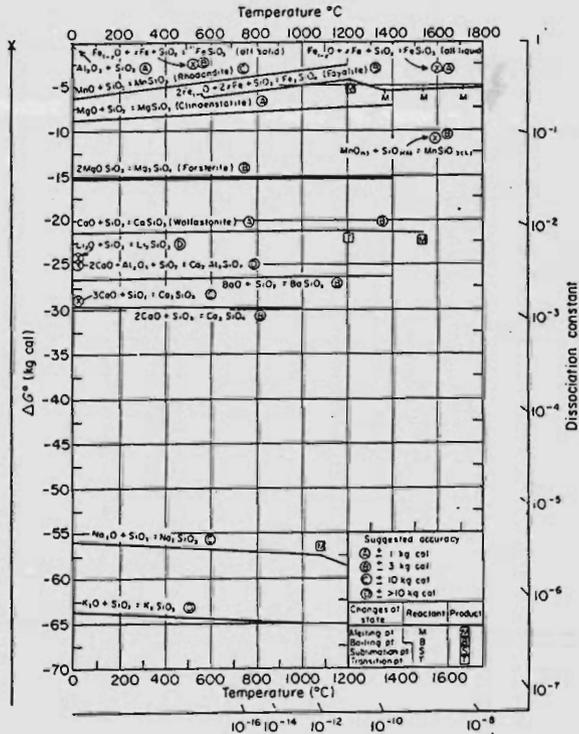
$$K/K^\circ = \exp(-5400/2 \cdot 1173) = 0.1$$

O sea, la razón $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ fue reducida por un factor de 10 por la formación del óxido compuesto.

Debido a que durante el proceso de peletización los tiempos de cocido son pequeños y las velocidades de calentamiento y enfriamiento son rápidas, es de esperarse que los compuestos mencionados arriba (y ver secc. 2.4) no tienen una distribución homogénea en el aglomerado, quedando confinados a pequeñas zonas localizadas, pues las trayectorias de difusión no son grandes.

La presencia de silicatos de hierro y ferritas cálcicas en los pellets industriales muestran claramente que el equilibrio esperado en fases de óxidos puros no se alcanza. Esto hace que los datos termodinámicos de las fases apareciendo durante el equilibrio real no sean todos conocidos.

Energías libres de formación de silicatos cristalinos puros desde sus óxidos componentes.



Referencias:

- 1.- G.W. Castellan : Physical Chemistry, 2nd ed., 1973, Addison Wesley, pp. 357-358.
- 2.- J.D. Gilchrist : Extraction Metallurgy, Pergamon Press, 1967, p. 171.
- 3.- T. Rosenquist : Principles of Extractive Metallurgy, 1975 Mc Graw Hill, p. 274.
- 4.- R.H. Schenck, H. Franz y H. Willike : Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929), p. 1-38 ; ct. Stahl u. Eisen 50 (1930) p. 519.

1.2.- Aspectos cinéticos

1.2.1.- Bosquejo del mecanismo de reducción .

Una vez determinada la factibilidad termodinámica de las reacciones de reducción de los diferentes óxidos de hierro, (por ejemplo , de un vistazo al diagrama de Ellingham-Richardson-Jeffes , figura 1 sección 1.1.2 , se obtiene que es posible reducir wustita a 1000 C con una mezcla gaseosa en la que CO/CO_2 sea mayor que 7), surge inmediatamente la cuestión acerca del tiempo que habrá de transcurrir hasta la ejecución completa de las reacciones , debe ser entonces claro que el conocimiento detallado del proceso de reducción necesariamente involucra la consideración de los aspectos cinéticos del mismo, (i.e. es necesario profundizar sobre el significado de terminos tales como rapidez de reducción) . 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 realistico, (i.e. un modelo que describa adecuadamente la manera en que el fenómeno se desarrolla, idealmente, en términos de principios fundamentales) , el cual pueda ser interpretado en términos de las teorías de los fenómenos cinéticos (fenómenos del transporte , cinética química , nucleación , etc.) produciendo entonces predicciones concordantes con los resultados de los experimentos de laboratorio, o mas ambiciosamente, con los resultados de la práctica industrial . En rigor, el estudio de la cinética de reducción debiera basarse en el metodo de la termodinámica estadística de los procesos irreversibles , sin embargo, debido a las complicaciones que este tratamiento implica, en la literatura revisada por los autores para la confección de esta monografía no se muestran avances en este sen-

El modelo que se propone aquí, aunque esencialmente es el mismo que se propone en todas las referencias consultadas no es idéntico al de ninguna de ellas. Para la proposición del modelo, los autores han tratado de vislumbrar la naturaleza física del fenómeno de reducción mediante la consideración de la serie de posibles acontecimientos que le ocurren a las moléculas del gas reductor desde que estas viajan en la corriente principal de gas, hasta que se encuentran con el aglomerado de óxido de hierro, reaccionan con él y se convierten en productos gaseosos de reducción, los cuales se reintegran a la corriente principal de gas.

Considerese una partícula esférica de óxido de hierro (p.e. hematita) la cual ha sido fabricada por aglomeración de pequeños cristales del óxido, el modelo propuesto aquí indica que la reducción de la partícula, al ponerla en contacto con el gas reductor, ocurrirá probablemente de acuerdo con las siguientes etapas:

- 1.- Transporte de gas reactivo desde la corriente principal de gas hasta la superficie externa de la partícula.
- 2.- Transporte de materia dentro de la partícula. En esta etapa pueden tenerse dos casos: a) Aglomerados densos, en los que el transporte se efectúa por difusión de iones a través de la red cristalina del óxido. b) Aglomerados porosos, en los que el gas reductor difunde a través de los poros de la partícula.
- 3.- Adsorción y desorción de reactivos y productos gaseosos de reducción.
- 4.- Reacción química de reducción en la interfase de reacción.
- 5.- Nucleación y crecimiento de los productos sólidos de reducción y cambios estructurales relacionados con esto.
- 6.- Transporte de calor entre la corriente principal de gas y la superficie externa de la partícula.
- 7.- Transferencia de calor dentro del aglomerado.

8.- Transporte de los productos gaseosos de reducción desde la interfase de reacción hasta la corriente principal de gas .

Notese que las etapas 1 y 2 y 8 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. Notese también que en la etapa 3 los cristales que forman el aglomerado poroso pueden comportarse como partículas densas (i.e. no porosas) .

Ahora bien, la rapidez global (i.e. total) del proceso de reducción depende necesariamente de las velocidades individuales de las etapas mencionadas arriba . 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 global de reducción.

Debido al hecho de que las diferentes etapas del mecanismo de reducción se encuentran acopladas , (i.e. unas de ellas ocurren después de otras, en tanto que algunas otras ocurren paralelamente), se tiene entonces que la etapa más lenta del mecanismo es la que determina la rapidez global de reducción. Así, el objetivo fundamental de los estudios cinéticos de reducción es la determinación de la etapa limitante de la rapidez global de reducción . Es conveniente mencionar que la etapa limitante no es la misma siempre va que puede cambiar al variarse las condiciones de reducción . Además dada la naturaleza del fenómeno, algunas veces podrá argumentarse que la reducción es controlada por una combinación de dos o más etapas .

La consideración de las diferentes etapas del mecanismo de reducción se efectúa con cierto detalle en el capítulo 3 de esta monografía. de modo que esta sección tiene un carácter introductorio y se pretende solamente familiarizar al lector con los conceptos e ideas involucrados con el estudio de la cinética de la reducción .

Supongase que un pelet de mineral de hierro (este puede ser hematita o magnetita puras o mezcladas con otros óxidos) es colocado en medio de una corriente gaseosa la cual contiene una cantidad suficiente de gas reductor (esta cantidad puede determinarse rapidamente a partir del diagrama de Ellingham) . El primer efecto notable de la interacción del gas con la partícula, es la formación de una delgada película estacionaria de gas sobre la superficie externa de la partícula a causa de la viscosidad del gas . La velocidad del gas dentro de esta capa (la cual se denomina capa límite de flujo gaseoso) es menor que la velocidad de la corriente principal de gas. tomando el valor de cero en la superficie externa de la partícula y aumentando progresivamente, en dirección radial, hasta alcanzar el valor de la corriente principal de gas.

Para que la reacción química de reducción se lleve a cabo, los reactivos, (i.e. el gas reductor y el óxido) deben entrar en contacto, así el gas reductor , durante la reducción debe transportarse desde la corriente principal de gas en la que se encuentra inicialmente hasta la superficie externa de la partícula, atravesando así la capa límite de flujo gaseoso.

Es posible estimar la rapidez de difusión del gas reductor a través de la capa límite de flujo gaseoso mediante la aplicación conjunta de las leyes de Fick para la difusión y la teoría cinética de los gases, procediendo de esta manera , la determinación de la rapidez de reducción se reduce a la determinación del coeficiente de difusión del gas y de su viscosidad . La determinación teórica de los coeficientes de difusión se basa en la teoría cinética de los gases y lo mismo sucede con la viscosidad . Desafortunadamente, en la mayoría de los casos de interés práctico la determinación de la rapidez de difusión del gas reductor a través de la capa límite no es tan simple, lo cual es debido a la enorme cantidad de variables involucradas en el proceso . Ante esta situación, se aplica el análisis dimensional para así encontrar relaciones entre los distintos

numeros adimensionales formados con las variables del proceso, reduciendo de esta manera el numero de ecuaciones bajo estudio; al seguir esta alternativa, el concepto de transferencia de masa queda englobado en el coeficiente de transferencia de masa, el cual a su vez se encuentra relacionado directamente con el coeficiente de difusión. Esta manera de proceder simplifica considerablemente el problema, ya que para una composición dada de gas reductor en la corriente principal de gas, si se conoce la concentración del gas en la superficie externa de la partícula se podrá calcular el flujo neto de gas reductor a través de la capa límite.

Una vez que el gas reductor ha atravesado la capa límite de flujo gaseoso, le pueden suceder dos cosas dependiendo de la naturaleza física del aglomerado; si la partícula es compacta (i.e. sin poros) las moléculas del gas reductor deberán detenerse en la superficie externa del pelet y reaccionar con el óxido de la superficie, ahora si la partícula contiene poros, el gas reductor tendrá acceso al interior de la misma y sus moléculas se detendrán en cuanto se encuentren con el óxido de las paredes de los poros, así, es posible entonces hablar de la rapidez de difusión del gas reductor a través de los poros del pelet. Esta rapidez de difusión esta determinada por el llamado coeficiente de difusión en poros el cual depende tanto de la difusividad del gas como de las características de la estructura de poros, debido a esto ultimo, la evaluación del coeficiente de difusión en poros se efectua por lo general, empiricamente, si bien se han propuesto modelos de la estructura de poros que permiten estimar la difusividad en poros. Se ha encontrado que cuando los poros del aglomerado poseen diámetros menores que algunas centésimas de micra la difusividad se ve fuertemente afectada. En la mayoría de los casos, las partículas utilizadas en experimentos de reducción contienen porosidad en mayor o menor grado.

Al momento en que las moléculas del gas reductor entran en contacto con la superficie del óxido, les pueden suceder dos cosas dependiendo de la temperatura a la que se este efectuando la reducción, si esta es baja, las moléculas gaseosas se adsorben físicamente sobre la superficie pero si la temperatura es relativamente alta permanecerán adsorbidas físicamente. Cuando la adsorción es física, la energía de los enlaces formados entre las moléculas de gas y el óxido es pequeña (del orden de 10 kcal/mol) es casi como si las moléculas de gas se mantuvieran unidas por enlaces de van der Waals. En la cuantificación del fenómeno deberán introducirse ideas de la teoría cinética de los gases junto con modelos semiempíricos como el de Langmuir. Cuando la adsorción es química las moléculas gaseosas se adhieren a la superficie del óxido mediante enlaces que son del orden de magnitud de los enlaces iónicos (i.e. alrededor de 100 kcal/mol) así, en la adsorción química las moléculas del gas reactivo se encuentran fuertemente unidas a la superficie adsorbente. En el fenómeno de adsorción química se encuentran fuertemente involucradas las estructuras electrónicas del óxido y del adsorbato gaseoso y el análisis del fenómeno se centra en la determinación del efecto de la cantidad de gas adsorbido sobre la estructura electrónica del sustrato. La cuantificación en este caso se efectúa mediante la proposición de modelos adecuados (p.e. Langmuir, Freundlich o B.E.T.). Se ha encontrado que en general, en los experimentos de reducción la adsorción química ocurre las mas de las veces, aunque el fenómeno de adsorción física se utiliza frecuentemente en la determinación de algunas características físicas de los aglomerados utilizados en reducción, (p.e. mediciones de porosidad). Debido a la fuerte interacción electrónica entre adsorbato y adsorbente en la adsorción química resulta entonces difícil determinar con exactitud en que momento termina la adsorción y comienza la reacción química de reducción, cabe mencionar que la adsorción química es un fenómeno que aun no es aclarado

completamente, por lo que es investigado extensivamente.

Una vez que las moléculas del gas reductor se adsorben sobre la superficie del óxido, ocurre la reacción química de reducción. Esta reacción consiste en la separación del oxígeno de la red cristalina del óxido, por combinación de este con las moléculas del gas reactivo que se encuentran adsorbidas químicamente. Este proceso tiene como resultado la formación de productos de reducción tanto gaseosos como sólidos. Es bien sabido actualmente que la reducción de partículas no porosas de magnetita ocurre frecuentemente con la formación de capas externas compactas de wustita y de hierro, en este caso, la rapidez de reducción se encuentra determinada por la rapidez de difusión de iones de hierro y electrones desde la interfase más rica en hierro hasta la más pobre en él, a través de las capas reducidas. Cuando se reduce wustita y la capa de hierro formada es compacta, la rapidez de reducción depende de la rapidez de difusión de los iones oxígeno de la wustita a través de la capa de hierro.

Se ha encontrado que con frecuencia, solo la capa de hierro es porosa, en tal caso el gas reductor tiene libre acceso hasta la interfase wustita-hierro en donde reacciona con el oxígeno de la wustita, de este modo, en estas condiciones, todo el oxígeno del pelet es removido en la interfase wustita-hierro y así la rapidez global de reducción depende únicamente de la rapidez de reducción de la wustita.

La rapidez de reacción química depende principalmente de la temperatura, de las concentraciones de los reactivos en la interfase de reacción y del área de esta misma interfase. Así, la aplicación de los conceptos de cinética química heterogénea permite la determinación de la rapidez global de reducción siempre y cuando sea la reacción química la etapa limitante del proceso. Una primera complicación aparece en el caso de que los pelets posean cierta porosidad o en el caso de que los productos de reducción sean porosos, en este caso, el área de la interfase de reacción no está bien definida y las medidas de rapidez de reducción dan valores

mayores que los calculados considerando que el area es bien definida. Sin embargo, si la porosidad del pelet no es considerable, es posible observar que la reducción ocurre por formación de capas concentricas de productos de reducción las cuales aumentan de espesor a costa del óxido que esta siendo reducido, en este caso, al igual que con partículas sin poros, se dice que la reducción ocurre topográficamente. Debe notarse que la reducción será topográfica estrictamente solo en el caso de partículas compactas, ya que en partículas de pequeña porosidad las interfases entre reactivos y productos solidos de reducción solo son parejas a escala macroscópica.

Un segundo efecto que disminuye la exactitud de las predicciones es el hecho de que la rapidez de reacción depende de las condiciones de la interfase de reacción, así, la presencia de defectos o imperfecciones en esta interfase afecta marcadamente la rapidez de reacción, en general, acelerandola. Será posible así, hablar de la relación existente entre la fracción de vacancias en la wustita y la rapidez de reacción de la misma.

No es poco comun encontrarse con pelets de alta porosidad, en este caso la reacción química de reducción ocurre en una zona mas o menos extendida dentro de la particula pudiendo interaccionar con la difusión a traves de los poros, sin embargo, es posible tener aun control químico si se considera que los cristales de óxido de hierro que componen al pelet son compactos por lo tanto se reducen topográficamente.

Debe notarse que las partículas utilizadas en los experimentos de reducción se encuentran frecuentemente en una situación intermedia entre entre la compacta y la porosa de donde la gran variabilidad en los resultados de reducción de diferentes investigadores.

En general, se ha podido concluir que la liberación del oxígeno del óxido se efectua principalmente en la interfase wustita-hierro, aunque dependiendo de la porosidad de los productos de reducción esta

liberación podrá efectuarse también en la interfase magnetita-wüstita o en Hematita-magnetita .

Enseguida que ocurre la reacción química en la interfase de reacción, el gas producto se desorbe de la superficie de reacción y se transporta hacia el exterior de la partícula pasando a través de los poros de la fase sólida reducida y atravesando después la capa límite de flujo gaseoso para integrarse a la corriente principal de gas, viajando así en sentido opuesto al gas reductor.

Después de que el gas reductor se combina con el oxígeno del óxido este último se enriquece en hierro (i.e. la cantidad relativa de hierro en el pelet aumenta) hasta que se satura. En ese momento, aparecen sobre el óxido original bien sea o cristales del "óxido inmediato inferior" (con menor cantidad de oxígeno) o hierro. Así, el progreso de la reducción puede verse seriamente afectado por la rapidez de nucleación y crecimiento de los productos sólidos de reducción, el efecto puede hacerse evidente mediante la determinación de los tiempos de incubación, (el tiempo que transcurre hasta que la nucleación y crecimiento de la fase sólida se efectúan rápidamente. La nucleación de los productos de reducción depende principalmente de las condiciones de reducción, de la estructura cristalina de las fases involucradas y de las imperfecciones presentes en el "óxido a reducir". La nucleación de los productos sólidos de reducción es importante para el estudio de la reducción debido a la influencia que tiene sobre la rapidez de reducción, dado que esta última depende de la morfología de los productos sólidos de reducción y debido a que las características de la nucleación en un caso particular determinan la morfología de tales productos. Así por ejemplo bajo ciertas condiciones (p.e. altas temperaturas) la nucleación se efectúa de tal forma que se producen capas compactas de productos de reducción, lo cual disminuye considerablemente la rapidez de reducción. El análisis de este fenómeno se efectúa mediante la teoría de nucleación en sólidos.

Relacionados con la aparición de productos de reducción se encuentran los fenómenos de cambios estructurales durante la reducción, estos cambios dependen tanto de las estructuras cristalinas de las fases sólidas involucradas como de las condiciones de reducción y pueden ser de índole tan diversa como: cambios en las características de la estructura de poros, sinterización, ablandamiento y fracturas, estos cambios de estructura pueden de hecho modificar marcadamente la rapidez global de reducción y son otra razón de la diversidad de resultados encontrada en los experimentos de reducción.

En lo anterior se ha supuesto, para simplificar, que la reducción se efectúa sobre pelets de óxido de hierro puro (i.e. hematita o magnetita) sin embargo, en la mayoría de los casos de interés práctico, la reducción se efectúa sobre pelets de mineral de hierro, el cual además de hematita o magnetita contiene cantidades variables de otros óxidos combinados o mezclados con los de hierro los cuales afectan considerablemente la rapidez de reducción, esto debido al efecto que sobre la reactividad de los óxidos de hierro tienen las impurezas presentes, este efecto puede ser muy variable dependiendo de la impureza y de la cantidad en que se encuentre presente. Las impurezas pueden también alterar la rapidez de reducción por las modificaciones estructurales que producen durante la reducción. La consideración de la reducción de menas puede hacerse en base al modelo propuesto, si bien habrá que considerar las variantes introducidas en el mecanismo por la presencia de las impurezas.

Los fenómenos de transferencia de calor aparecerán debido a la naturaleza exo o endotérmica de las reacciones de reducción, lo cual provoca la aparición de diferencias de temperatura entre la partícula y la corriente de gas y consecuentemente flujo de calor, si bien las diferencias de temperatura involucradas son pequeñas el principal inconveniente es, que fácilmente pueden darse interpretaciones equívocas a los resultados de reducción en lo que respecta a la etapa limitante del proceso. La evaluación de los flujos de calor se efectúa de la teoría del transporte de

Como se ha visto, la reducción de óxidos y minerales de hierro es un fenómeno complicado dada la enorme cantidad de variables involucradas muchas de las cuales escapan del control experimental, la conclusión es que la ejecución de experimentos de reducción deberá efectuarse con mucha minuciosidad, tratando de controlar el mayor número de variables, además, la interpretación de los resultados de los experimentos deberá hacerse con cuidado, so pena de obtener conclusiones equivocadas .

LECTURA ADICIONAL.

- 1) L. von Bogdandy & H. Engell ; "The reduction of iron ores" ; 1971 Springer-Verlag ; Capítulos 1 y 2 .
- 2) J. Edstrom ; "The mechanism of reduction of iron oxides" J.I.S.I. Vol. 175 ; 1953 ; pag. 289 .
- 3) N. Themelis & W. Gauvin ; "Mechanism of reduction of iron oxides" ; Trans. Can. Inst. Min. Metall. ; Vol. 65 ; 1962 ; pag. 225 .
- 4) M. Tokuda, H. Yoshikoshi & N. Ohtani ; " Kinetics of the reduction of iron ore " ; Trans. ISIJ, Vol. 13 , 1973 ; pag. 350 .
- 5) G. Bitsianes & T. Joseph ; " Topochemical aspects of iron ore reduction" ; Trans. AIME , J. of Metals ; mayo 1955 ; pag. 639

2.I. - Estructura y termodinámica de las fases presentes en el sistema hierro-oxígeno

Como se menciona en la sección I.I.I. , el hierro-forma con el oxígeno tres compuestos sólidos, wustita - Fe_xO , magnetita Fe_3O_4 y hematita Fe_2O_3 .

La wustita, con la que nosotros estaremos muy interesados por el papel que juega dentro de las corrientes que concideran a la reacción o a la difusión en las fases sólidas como etapas limitantes en la reducción de óxidos de hierro, presenta un amplio intervalo de composiciones a las cuales existe y es inestable a la composición estequiométrica que corresponde a la relación -- $Fe/O = 1$ o 22.3% en peso de oxígeno . Una cosa similar sucede con la magnetita, aunque en este caso la región de no estequiometría es mas angosta y sucede a mayor -- temperatura . La hematita, si constituye una fase de -- composición constante en todo el rango de temperatura -- a que existe, ver figura I sección I.I.I .

Comenzaremos por considerar el comportamiento de -- la wustita , tratando a ésta termodinamicamente igual -- que como se trata a una solución sólida o líquida . La -- formación de una solución sólida hierro-oxígeno o wusti -- ta a partir de $n_{Fe}(1-y)$ moles de hierro y n_{O_2} moles de oxí -- geno puede ser representada por las ecuaciones,

$$(1) \quad n_{Fe}(1-y) Fe = n_{Fe}(1-y) Fe_w$$

$$\Delta G_1 = n_{Fe}(1-y) [\bar{G}_{Fe_w} - G_{Fe}^{\circ}] \\ = n_{Fe}(1-y) RT \ln a_{Fe}$$

$$(2) \quad n_{O_2} O_2 = n_{O_2} O_{2w}$$

$$\Delta G_2 = n_{O_2} (\bar{G}_{O_{2w}} - G_{O_2}^{\circ}) \\ = n_{O_2} RT \ln a_{O_2}$$

$$(3) \quad n_{Fe}(1-y) Fe + n_{O_2} O_2 = n_{Fe}(1-y) Fe_w + n_{O_2} O_{2w}$$

$$\Delta G_3^M = n_{Fe}(1-y) \bar{G}_{Fe,w} + n_{O_2} \bar{G}_{O_2,w}$$

en el equilibrio $\Delta G_1 = \Delta G_2 = 0$, lo cual implica que

$$(4) \quad n_{Fe}(1-y) \bar{G}_{Fe,w} = n_{Fe}(1-y) G_{Fe}^{\circ} + n_{Fe}(1-y) RT \ln a_{Fe}$$

y

$$(5) \quad n_{O_2} \bar{G}_{O_2,w} = n_{O_2} G_{O_2}^{\circ} + n_{O_2} RT \ln a_{O_2}$$

sustituyendo (4) y (5) en ΔG_3^M , la energía libre de formación de la solución sólida wustita es,

$$(6) \quad \Delta G_3^M = n_{Fe}(1-y) G_{Fe}^{\circ} + n_{O_2} G_{O_2}^{\circ} + RT [n_{Fe}(1-y) \ln a_{Fe} + n_{O_2} \ln a_{O_2}]$$

el subíndice w indica que el elemento está en la fase wustita, G_{Fe}° y $G_{O_2}^{\circ}$ son las energías libres de hierro y oxígeno puro a la temperatura T, $\bar{G}_{Fe,w}$ y $\bar{G}_{O_2,w}$ son respectivamente las energías libres molares parciales de hierro y oxígeno en solución. La ecuación (6) nos da la variación de la energía libre de la wustita en función de la composición a la temperatura T, la usaremos más adelante.

Para que podamos usar la ecuación (6) es necesario conocer la a_{Fe} y la a_{O_2} . La variación de la actividad del a_{Fe} , en la fase wustita puede ser conocida determinando experimentalmente la variación de la composición de la wustita con la presión de oxígeno mediante la ecuación de Gibbs-Duhem para sistemas binarios,

$$(7) \quad X_{Fe} d \ln a_{Fe} + X_{O_2} d \ln a_{O_2} = 0$$

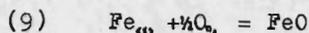
integrando

$$(8) \quad \log. a_{Fe} = - X_{O_2} / X_{Fe} d \log. a_{O_2} \\ = - X_{O_2} / X_{Fe} d \log. P_{O_2}^v$$

donde el límite superior de integración es la presión de oxígeno en equilibrio con wustita de la composición de interés y el límite inferior es $P_{O_2,w}$, o sea la presión de

disociación de oxígeno de la wustita, que corresponde a la del equilibrio de wustita con hierro saturado -- con oxígeno, en donde la actividad del hierro se puede considerar igual a uno, X_{Fe} y X_O son las fracciones mol de hierro y oxígeno respectivamente .

Consideremos, la siguiente reacción



si reactivos y productos están en sus estados estandar Raulianos, entonces $\Delta G^\circ = 0$ y $K = 1$; i.e. ,

$$(10) \quad a_{FeO} = a_{Fe} a_{O_2} \quad \text{donde} \quad a_{O_2} = (P_{O_2}/P_{O_2}^\circ)^{1/2}$$

o

$$(11) \quad \log a_{FeO} = \log a_{Fe} + \log a_{O_2}$$

sustituyendo (8) en (11) ,

$$(12) \quad \log a_{FeO} = - \left\{ X_O/X_{Fe} d \log P_{O_2}^{1/2} + \right\} d \log P_{O_2}^{1/2} \\ = - \int (X_O/X_{Fe} - 1) d \log P_{O_2}^{1/2}$$

con los mismos límites de integración que en el caso anterior . T. Rosenquist (1) y D. R. Gaskell (2) reportan las actividades de hierro, oxígeno y wustita a diferentes temperaturas, la figura (1) da las actividades reportadas por (2) .

Con la ayuda de las actividades para hierro y oxígeno de la figura (1), la entalpia de formación de hierro sólido puro $\Delta H_{Fe(s)}^\circ$, las capacidades caloríficas a presión constante para las formas alotrópicas α , β , y γ del hierro $C_{p,Fe(s)\alpha}$, $C_{p,Fe(s)\beta}$ y $C_{p,Fe(s)\gamma}$ respectivamente, los calores de transformación de una forma alotrópica a otra $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ y $L_{\beta \rightarrow \gamma}$ y la entropia estandar de formación del hierro $\Delta S_{Fe(s)}^\circ$

* el símbolo (s) indica que el elemento del que estamos hablando esta en estado sólido y el símbolo (g) indica -- estado gaseoso .

recopilados por Kubaschewsky y Evans (3) , podemos calcular la curva energía libre-composición para la wustita , vamos a proceder de la siguiente manera .

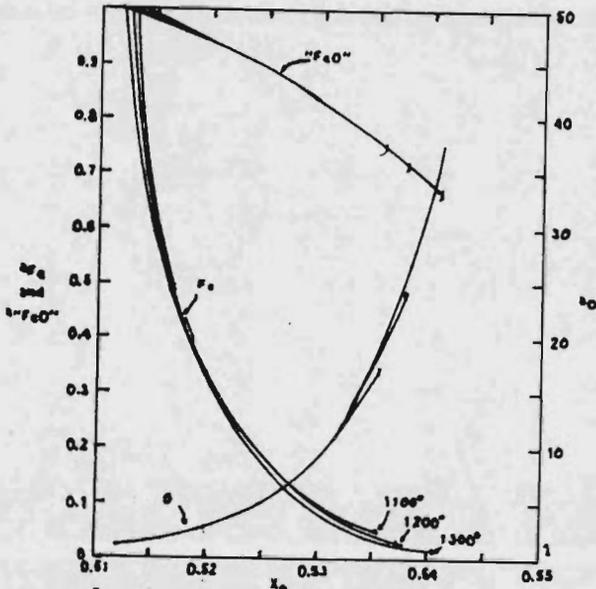


Figura 1. Actividades de hierro, oxígeno y wustita en solución de hierro, en el sistema de fase de la wustita a varias temperaturas. (2)

Dividiendo (6) entre el número de moles totales de wustita $n_{wustita}$, tenemos que ,

$$(13) \quad G_3^m = X_{Fe} G_{Fe}^s + X_{O_2} G_{O_2}^s + RT (X_{Fe} \ln a_{Fe} + X_{O_2} \ln a_{O_2})$$

donde ΔG_3^m es la energía libre de formación de una mol-de solución sólida wustita y $X_{Fe} = n_{Fe}(1-y)/n_{wustita}$ y $X_{O_2} = n_{O_2}/n_{wustita}$ son las fracciones mol de hierro y oxígeno en wustita-respectivamente , sean los siguientes datos ,

$$\Delta H_{(wustita)}^s = 0 \text{ cal/mol.}$$

$$C_{p,(wustita)} = 4.18 + 5.92 \times 10^{-3} T \text{ cal./mol} \cdot \text{K} \quad (273-1033^\circ \text{K})$$

$$\begin{aligned}
 C_{p,Fe(s)} &= 9 \text{ cal./mol } K && (1033 \text{ K} - 1181 \text{ K}) \\
 C_{p,Fe(l)} &= 1.84 + 4.66 \times 10^{-3} T \text{ cal./mol } K && (1181 - 1674) \\
 L_{s \rightarrow l} &= 1200 \text{ cal./mol} \\
 L_{l \rightarrow g} &= 220 \text{ cal./mol} \\
 \Delta S_{Fe(s)}^{\circ} &= 6.49 \pm 0.03 \text{ cal/mol } ^\circ K
 \end{aligned}$$

la energía libre para llevar hierro puro desde 298°K a la temperatura T es

$$\begin{aligned}
 (14) \quad G_{Fe}^{\circ} &= \Delta H_{Fe}^{\circ} + \int_{298}^{1033} C_{p,Fe(s)} dT + L_{s \rightarrow l} + \int_{1033}^{1181} C_{p,Fe(l)} dT + L_{l \rightarrow g} + \int_{1181}^{1674} C_{p,Fe(g)} dT \\
 &\quad - T \left[\Delta S_{Fe}^{\circ} + \int_{298}^{1033} \frac{C_{p,Fe(s)}}{T} dT + L_{s \rightarrow l} / T_{s \rightarrow l} + \int_{1033}^{1181} \frac{C_{p,Fe(l)}}{T} dT \right. \\
 &\quad \left. + L_{l \rightarrow g} / T_{l \rightarrow g} + \int_{1181}^{1674} \frac{C_{p,Fe(g)}}{T} dT \right]
 \end{aligned}$$

sustituyendo los valores correspondientes e integrando obtenemos que ,

$$(15) \quad G_{Fe}^{\circ} = -16708.68 \text{ cal./mol.}$$

y

$$(16) \quad G_{Fe}^{\circ} = -21043.43 \text{ cal./mol.}$$

similarmente la energía libre para llevar una mol de oxígeno desde 298°K a la temperatura T , es

$$(17) \quad G_{O_2}^{\circ} = \Delta H_{O_2}^{\circ} + \int_{298}^T C_{p,O_2} dT - T \left[S_{O_2}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{C_{p,O_2}}{T} dT \right]$$

sustituyendo los siguientes valores

$$\begin{aligned}
 C_{p,O_2} &= 7.16 + 1 \times 10^{-3} T - 0.40 \times 10^{-6} T^2 \text{ cal/mol } ^\circ K \\
 &&& (298 ^\circ K - 3000 ^\circ K)
 \end{aligned}$$

$$S = 49.0 \pm 0.01 \text{ cal./mol } ^\circ K$$

$$H = 0 \text{ cal/mol } ^\circ K$$

e integrando para cuando T= 1373°K y para cuando T = 1573°K , se obtiene ,

$$(18) \quad G_{O_2}^{\circ} = -75549.95 \text{ cal/mol, } G_{O_2}^{\circ} = -37775 \text{ cal.}$$

$T = 1373 ^\circ K$

y

$$(19) \quad G_{O_2}^{\circ} = -87200 \text{ cal/mol, } G_{O_2}^{\circ} = -43600 \text{ cal}$$

$T = 1573 ^\circ K$

sustituyendo en (13) los resultados (15) y (18) para

$T = 1373 \text{ K}$ así como X_{Fe} , X_{O} , a_{Fe} y a_{O} leídos de la figura (1) a la misma temperatura y sustituyendo dentro de (13) los valores obtenidos en (16) y (19) y a_{Fe} , a_{O} , X_{Fe} y X_{O} , leídos a 1573 K de la figura (1), se obtienen las curvas continuas de la figura (2), las curvas punteadas solo tienen el propósito de ilustrar, no se calcularon por falta de datos,

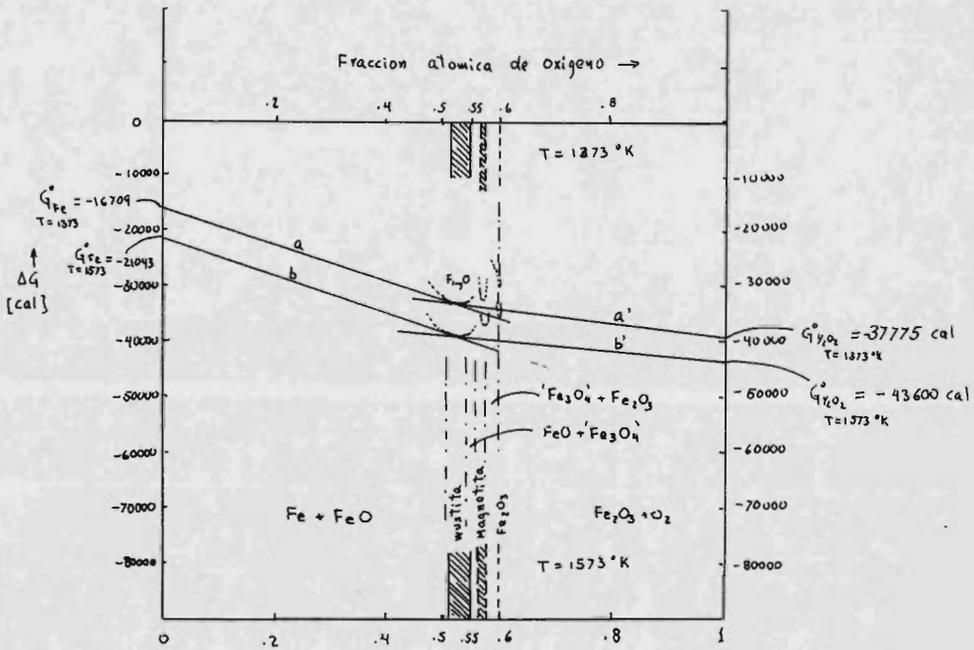


FIG. 2.

En la figura (2) se hizo la simplificación de que la fase intermedia wustita esta en equilibrio con hierro puro, lo cual no es incorrecto, si se considera que la solubilidad de oxígeno en hierro α y en hierro β es menor-

de 0.01% de oxígeno en peso, (4) . Desde un punto de vista macroscópico los amplios campos de fase de la wustita y de la magnetita se explican a partir del ancho mínimo - que presentan las curvas energía libre-composición de estos compuestos a ciertas temperaturas , ver figura (2) , i.e. , la energía libre es mínima para wustitas y magnetitas de diferentes composiciones a la misma temperatura . Cuando la wustita está en equilibrio con hierro, es decir coexiste con éste , el potencial químico de hierro en wustita debe ser igual al potencial químico de hierro puro (energía libre estandar de formación de hierro) a temperatura T , de la figura (2) , se ve que wustita de composición $X_o = 0.515$ esta en equilibrio con hierro puro a la temperatura de 1373°K, como es indicado por la tangente común a hierro puro y a wustita de composición $X_o = 0.515$, indicada por la letra a en la figura (2) , similarmente la composición de wustita y de magnetita coexistentes viene dada por los valores de X_o que corresponden a las intersecciones de la tangente común a ambas curvas de magnetita y wustita , el potencial químico de oxígeno, que es igual en ambas fases cuando estan éstas en equilibrio , es dado por la intersección de la tangente a' con la ordenada indicada por $X_o = 1$. Cosas similares nada mas que a 1573°K indican las líneas b y b' .

Otro rasgo interesante de la figura (2) y que concuerda con la figura I de la sección I.I.I es el hecho de que el mínimo de la curva energía libre-composición corresponde a un mayor intervalo de composición de wustita a medida que la temperatura es incrementada.

Debajo de 575°C la wustita desaparece debido a que la tangente común a hierro puro y magnetita de composi-

ción $X_0 = 0.2764$ cae debajo de aquella correspondiendo al sistema hierro-wustita .

La wustita presenta una estructura cúbica tipo cloruro de sodio. Roth (5) , ha encontrado que la red del cristal de wustita presenta ciertas desviaciones desde el tipo NaCl . Los experimentos de Roth de difracción neutrónica indican que en ciertas regiones de la red esta superpuesta una estructura de vacancias de ion hierro y de iones hierro en posiciones intersticiales , dando una estructura tipo espinela. Las investigaciones de Fender et al. (5) sugieren que el campo de estabilidad de la wustita esta dividido en tres regiones caracterizadas por diferentes estructuras de defectos .

Para describir la estructura de los óxidos , es necesario considerar las desviaciones desde la estructura ideal, tales como defectos puntuales primarios y defectos electrónicos primarios. Los primeros son sitios reticulares vacantes, iones en posiciones intersticiales o iones extraños y los segundos son exceso de electrones en la banda de conducción u hoyos en la banda de valencia del óxido .

En esta monografía se usa la notación sugerida por Schottky (6) y Bogdandy y Engell (7), para indicar defectos puntuales y defectos electrónicos, en ella un simbolo entre dos lineas verticales denota la posición en la red la cual el ion escrito antes de este simbolo ocupa ,

I.- $Fe^{3+} | Fe^{2+} |$ = un ion hierro trivalente en la posición de un ion hierro divalente .

2.- $Mn^{2+}|Fe^{2+}|$ = un ion manganeso divalente en la posición reticular de un ion hierro divalente .

3.- $Fe^{2+}|Fe^{2+}|$ = un ion hierro divalente en su posición reticular normal .

4.- $Mn^{2+}|Mn^{3+}|$ = union manganeso trivalente en la posición reticular de un ion hierro tetravalente .

5.- $Mn^{2+}|Mn^{3+}|$ = un ion manganeso divalente en la posición reticular de un ion manganeso trivalente .

6.- $|Fe^{2+}|$ = una vacancia de ion hierro .

7.- Fe^{2+} = un ion hierro en posición intersticial .

8.- e' = un electrón libre (un electrón en la -- banda de conducción) .

9.- $|e|$ = un defecto electrónico (un hoyo en la -- banda de valencia) .

10.- $O^{2-}|O^{2-}|$ = oxígeno divalente en su posición reticular normal .

Las cargas de los iones reticulares son denotadas por + y - , las cargas de los defectos puntuales relativas a la red no perturbada son denotadas por ' y ' , el primero indica un hoyo localizado en el defecto y el segundo indica un electrón localizado en el defecto . En la wustita, los defectos 1 y 9 son equivalentes, pero el primero hace énfasis sobre la estructura reticular y el segundo sobre la estructura electrónica .

En compuestos no estequiométricos, las vacancias -- pueden ocurrir en una u otra subred y los átomos intersticiales pueden ser cualquiera de los componentes del -- compuesto sin haber necesidad de formar pares de defectos , como sucede en compuestos estequiométricos (8) . . El criterio importante en la formación de defectos en -- compuestos no estequiométricos es el de existencia de --

electroneutralidad . Es decir la formación de defectos - cargados de un signo siempre va acompañada por la formación de defectos del signo opuesto .

Jette y Foote (9) , prepararon wustita $Fe_{1-x}O$ en equilibrio con varias presiones parciales de oxígeno y determinaron como varia el parametro de red y la gravedad específica , sus resultados junto con los obtenidos por -- Cirill y Brisi (10) y Foster y Welch (11) , son mostrados en la figura (3) ,

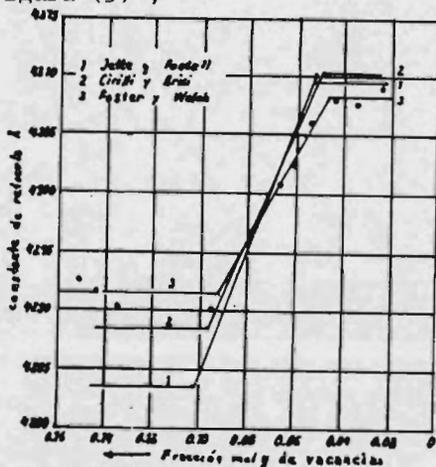


Figura 3. Efecto de la fracción molar de vacancias y de la constante sobre la constante de red a .

las densidades reportadas por Jette y Foote, para wustita de diferente composición, son dadas en la tabla I.

Tabla I. Densidad de $Fe_{1-x}O$

Composición	Densidad kg/m
Fe O	561.3
Fe O	562.4
Fe O	565.8
Fe O	572.8

De la figura y tabla anteriores se ve que como el contenido de hierro se acerca a aquel que corresponde a wustita estequiométrica, expansión de la celda unitaria y aumento de la densidad ocurren. Una desviación desde la estequiometría de el tipo encontrado en wustita puede ocurrir por a) formación de vacancias cationicas o b) por la existencia de iones oxígeno en posiciones intersticiales. Si el ultimo factor fuera el responsable de la no estequiometría, de tal manera que estando ambas subredes (de oxígeno y hierro) llenas hubiese además oxígeno en posiciones intersticiales, la densidad y el parametro de red deberían decrecer como la relación Fe/O tiende a uno o como la cantidad de oxígeno intersticial tiende a cero . La situación inversa es la que se nos presenta en la figura (3) y tabla (I) , siendo evidente entonces que la situación a) es la que se presenta en wustita .

La introducción de un átomo de oxígeno en la red de wustita es mediante la reacción,



y esta acompañada por la formación de una vacancia --- en la subred de hierro y de dos hoyos en la banda de valencia o equivalentemente de dos iones hierro trivalentes. La confirmación de la existencia de este tipo de desorden electrónico a sido obtenida por medición de la conductividad de la wustita a diferentes presiones de oxígeno , realizada por K. Hauffe y H. Pfeiffer (12) .

De la reacción anterior tenemos que,

$$(21) \quad 2y = N (Fe^{3+} | Fe^{3+} |^{\bullet})$$

donde y es la fracción mol de vacancias y es igual a .

la proporción de sitios reticulares vacantes en la subred de hierro a el número de sitios disponibles en la misma,

$$(22) \quad y = \frac{n |Fe^{2+}|''}{n |Fe^{3+}|'' + n |Fe^{2+}| Fe^{3+}| + n |Fe^{2+}| Fe^{2+}|}$$

donde n indica el número de moles. Los iones transportando el exceso de carga positiva están en una concentración de,

$$(23) \quad N |Fe^{3+}| Fe^{2+}|' = \frac{n |Fe^{3+}| Fe^{2+}|'}{n |Fe^{3+}| Fe^{3+}|' + n |Fe^{3+}| Fe^{2+}| + n |Fe^{2+}|}$$

y balancean el exceso de carga negativa introducida por el oxígeno, haciendo así que se cumpla la ecuación de electroneutralidad,

$$(24) \quad \sum Z_i N_i = 0$$

donde N_i y Z_i son el número de carga y la fracción molar respectivamente de las especies $i = Fe^{3+}$, Fe^{2+} y O^{2-} .

El exceso de cargas positivas u hoyos puede emitirse por intercambio de carga entre iones hierro divalentes y iones hierro trivalentes. El transporte de materia por otro lado se efectúa por el mecanismo de difusión a través de vacancias cationicas, estableciéndose así una contradifusión de sitios vacantes y de iones de hierro, así si J denota el flujo, medido en moles/cm s, tenemos que,

$$(25) \quad J(|Fe^{2+}|'') = -J(Fe)$$

El coeficiente de autodifusión $D^*(Fe)$ de hierro en wustita y el coeficiente de difusión de las vacancias están relacionados por la ecuación,

$$(26) \quad y D(|Fe^{2+}|'') = (1-y) D^*(Fe)$$

dada por Wagner (13). Varios investigadores han medido el coeficiente de autodifusión de hierro en wustita como una función de la temperatura y la composición. Carter y Richardson (14), midieron el coeficiente de auto-

difusión de hierro en wustita usando la técnica de trazadores, en una wustita de fórmula $Fe_{1-x}O$, controlando la presión parcial de oxígeno con mezclas H_2/H_2O , a temperaturas entre $700^\circ C$ y $1000^\circ C$, obtienen que,

$$(27) D^*(Fe) \approx 0.14 \exp. (-30.2/RT)$$

el resultado reportado por Himmel et al. para wustita de fórmula FeO es,

$$(28) D^*(Fe) = 0.118 \exp. (-29.7/RT)$$

de estos resultados se ve que la entalpia de activación para la difusión de hierro en wustita es del orden de -30 Kcal./mol. Himmel et al. (15), han mostrado que el coeficiente de autodifusión de hierro en wustita se incrementa con el contenido de oxígeno en la red, siendo este comportamiento mas pronunciado a mayor temperatura sus resultados son mostrados en la figura (4).

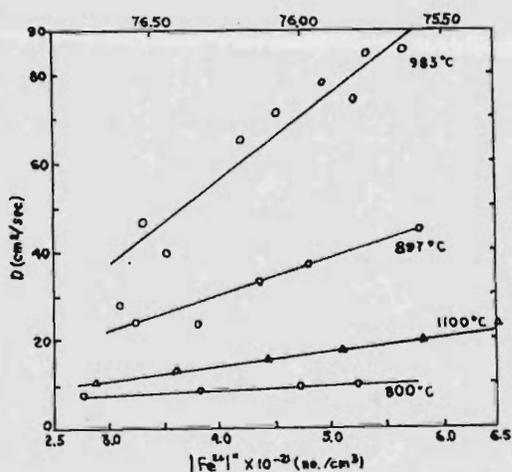


Fig. 4 Coeficiente de difusión de trazadores de hierro en wustita como una función de la concentración de vacancias cationicas calculada. (o según Himmel et al. [15], Δ según Hembree y Wagner [16])

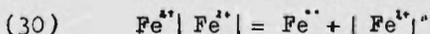
Recientemente Hembree y Wagner (16), asumiendo un modelo de vacancias cationicas simples, no involucrando defectos complejos, encontraron que $D^*(Fe)$ es una función lineal de la concentración de vacancias e igual a

$$(29) \quad D^*(Fe) = 3 \times 10^{-10} [Fe^{''}]^2$$

donde $[Fe^{''}]^2$ es el número de vacancias cationicas por centimetro cúbico, Hembree y Wagner no descartan la posibilidad de que la difusión de hierro en wustita se lleve a cabo via defectos complejos.

Una medida de la variación de la composición de la wustita con la presión de oxígeno P , puede ser obtenida si nosotros conocemos la variación de y con P , esta relación es obtenida mediante la termodinámica de fases mezcladas ordenadas, desarrollada por Wagner y Schottky (17) y Wagner (18), si un modelo apropiado es elegido para representar las desviaciones de la estructura en el cristal real con respecto a la estructura de cristal ideal.

En una wustita estequiométrica la formación de sitios reticulares vacantes es acompañada por la salida de un hierro en su posición normal $Fe^{2+} | Fe^{2+}$, para colocarse en una posición intersticial, $Fe^{''}$, no ocupada en un cristal ideal, mediante la reacción,

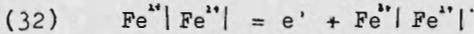


y así para wustita estequiométrica, tenemos que

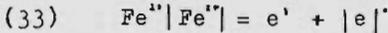
$$(31) \quad N(Fe^{''}) = N(|Fe^{2+}|) \Rightarrow y = 0$$

donde N representa las fracciones mol y y es conocida como grado de desorden iónico. Desorden electrónico puede existir también, como consecuencia de separar un electrón desde un ion hierro divalente $Fe^{2+} | Fe^{2+}$ para for-

mar un electrón libre e' y un ion hierro trivalente .



recordando que $|e'| = \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+} |'$, tenemos que ,



similar a (31) , llegamos a ,

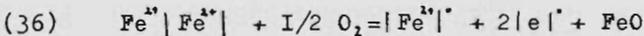
$$(34) \quad N(e') = N(|e'|) = \phi \Rightarrow y = 0$$

considerando al cristal real como una solución ideal de vacancias, iones intersticiales, electrones libres y hoyos en una red ideal de wustita como solvente, podemos conocer las constantes de equilibrio K de las reacciones (30) y (33) . Si la concentración de $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+} |$ es considerada constante y cercana a la unidad y además existe equilibrio , tenemos que $\Delta G^\circ = 0$ y que $K = 1$, de donde ,

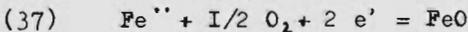
$$(35) \quad N(\text{Fe}^{2+}) N(|\text{Fe}^{3+}|') = \phi^2$$

$$N(e') N(|e'|) = \phi^2$$

la reacción para la formación de wustita es,



o



aplicando la ley de acción de masas y considerando --- $N(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+} |)$ constante, la constante de equilibrio de la reacción (36) es,

$$(38) \quad K = \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2}}{N(|\text{Fe}^{3+}|') N(e')}$$

para el caso presente en que estamos considerando wustita estequiométrica $y=0$, es útil y común considerar a los iones en posiciones normales ajenos al balance de -

carga y en lugar de dar mediante (24) la condición de electroneutralidad, la damos por,

$$(39) \quad N(|e|) + 2N(Fe^{**}) - N(e') - 2N(Fe | Fe^{*'} |) = 0$$

en esta ecuación se ha tomado en cuenta el hecho de que las vacancias de ion hierro divalente y los iones hierro intersticiales contribuyen con dos cargas negativas y positivas respectivamente y que los hoyos y electrones libres tienen una carga positiva y negativa respectivamente .

Combinando (35), (38), (39) y

$$(40) \quad y = N(|Fe^{*'}|) - N(Fe^{**})$$

y arreglando se obtiene que ,

$$(41) \quad P_{O_2}^{1/4} = K, (y + \sqrt{e' + y^2})(y/2 + \sqrt{-e' + y^2/4})$$

en las regiones de mayor desviación desde la estequiometría $y \gg e'$ y $y \gg e'$, de tal modo que (41) puede ser aproximada por

$$(42) \quad y^3 = P_{O_2}^{1/4}/4K,$$

para $y \neq 0$, (35) y (39) no son válidas, siendo de utilidad escribir (36) en la forma,

$$(43) \quad 3Fe^{*'} | Fe^{**} | + I/20_2 = | Fe^{*'} | + 2Fe^{*'} | Fe^{**} | + FeO$$

$$(44) \quad FeO = Fe^{*'} | Fe^{**} | + O^{*'} | O^{*'} |$$

recordando (21), se concluye que

$$(45) \quad N(Fe^{*'} | Fe^{**} |) = I - 3y$$

sustituyendo (44) en (43) y aplicando la ley de acción-de masas , tenemos que ,

$$(46) \quad K_v = \frac{P_{O_2}^{1/4} N^2(Fe^{*'} | Fe^{*'} |)}{N(|Fe^{*'}|) N(Fe^{*'} | Fe^{**} |) N(FeO) N(O^{*'} | O^{*'} |)}$$

considerando que las concentraciones de wustita y de oxígeno en su posición reticular normal se mantienen ---

constantes, (46) se transforma a,

$$(47) \quad K'_1 = \frac{P^{\frac{1}{2}}(O_2) N^2(Fe^{2+} | Fe^{3+})}{N(|Fe^{3+}|) N^2(Fe^{2+} | Fe^{3+})}$$

sustituyendo (21) y (45) en (47) y reorganizando obtenemos

$$(48) \quad y^3 / (1 - 3y)^2 = P^{\frac{1}{2}}(O_2) / 4K'_1$$

esta fórmula da la variación de y con la presión de oxígeno o entre y y $P(H_2O)/P(H_2) = KP^{\frac{1}{2}}(O_2)$, de una manera satisfactoria como prueba el buen ajuste de esta fórmula a las mediciones y compilación de datos de Bohnenkamp y Riecke (19), mostrados en la figura (5)

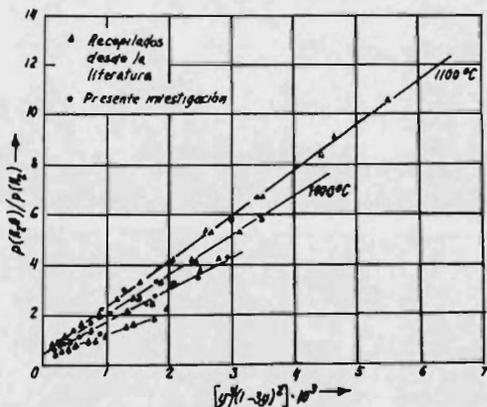


Fig. 5. Dependencia de y sobre la presión de oxígeno $P_o \sim P(H_2O)/P(H_2)$ de acuerdo a la ec. (48), para wustita $Fe_{1-y}O$, de acuerdo a las medidas y recopilación de Bohnenkamp y Riecke (19).

La figura (6) muestra la variación de $\log K_1$ con el recíproco de la temperatura, las líneas verticales indican la dependencia de $\log K_1$ con y . El desarrollo seguido en la aplicación de la termodinámica de fases mezcladas ordenadas a la wustita es aquel dado por Bogdandy y Engell (7).

La utilización de la fórmula (41) que es una fórmula exacta, no es posible ya que la medición de α y θ impli-

ca conocer la relación entre y y $P(O_2)$ como $y \rightarrow 0$. Bogdandy y Engell, asumiendo valores para α , β y K_v , logran un muy buen ajuste de los valores de y contra $P(O_2)$ medidos por Richardson y Davies (20).

La figura (7) muestra el diagrama de equilibrio --hierro-oxígeno, en el dominio de estabilidad de la wustita están graficadas isobaras de oxígeno, calculadas por la fórmula,

$$(49) \quad \log K_v = 9.6 - 8750/T \text{ } ^\circ\text{C}$$

obtenida a partir de la figura (6).

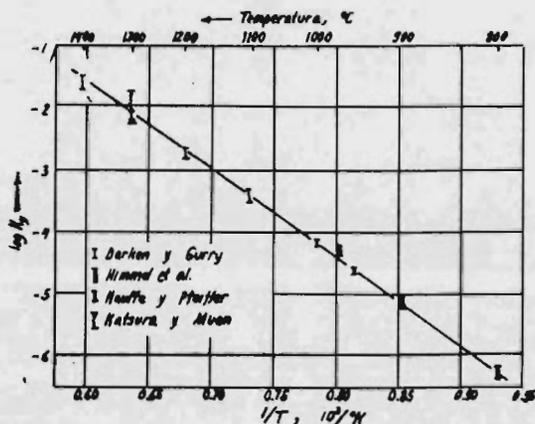


Fig. 6 Dependencia de la constante de vacancias, K_v , de wustita sobre temperatura.

De acuerdo a Geiger, Levin, y Wagner (21), para temperaturas arriba de 850 C la relación

$$y = P^{1/2}(O_2)$$

es válida.

Vallet y Raccach determinaron experimentalmente las presiones de oxígeno en función de la temperatura, en las fronteras de fase FeO/Fe y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ sus resultados son,

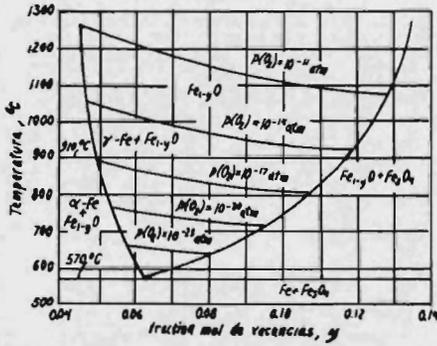


Fig.7. El dominio de fase wustita en el sistema hierro-oxígeno con las isobaras de oxígeno.

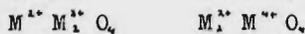
$$(50) \quad \log. P(O_2)_{K_0/K_0} = 6.668 - 27330/T$$

y

$$(51) \quad \log. (P_2)_{K_0/K_0} = 13.591 - 33495/T$$

La magnetita cristaliza como una red cúbica de espinela, con $a = 8.38 \text{ \AA}$. Todas las espinelas tienen en común el hecho de que la red de oxígeno se encuentra formando una estructura cúbica de empaquetamiento compacto. La celda unitaria de la espinela consta de 32 iones oxígeno conteniendo 64 intersticios tetrahédricos y 32 intersticios octahédricos. Hay 24 iones metálicos en una espinela, 8 están distribuidos en posiciones tetrahédricas y 16 en posiciones intersticiales octahédricas. La ocupación de los intersticios no es aleatoria, si no que esta fijada por una ley determinada. De acuerdo a la valencia de los iones metálicos las espinelas pueden ser $2-3 M^{2+}M_1^{3+}O_4$, y $2-4 M_1^{2+}M''O_4$.

En las espinelas puede suceder que los sitios octahédricos estén ocupados por iones metálicos de la misma valencia, en cuyo caso se habla de espinelas normales. Si una raya debajo del símbolo de un ion indica que éste esta en una posición octahédrica, una espinela normal es representada por,



si en cambio las posiciones octahédricas son ocupadas por iones de diferente valencia se habla de una espinela inversa y es representada por,



a éste tipo de espinela pertenece la magnetita.

En una hipotéticamente bien ordenada red de magnetita 8 Fe^{2+} están en posiciones tetrahédricas y 8 Fe^{3+} mas 8 Fe^{2+} están en posiciones octahédricas .

Dos tipos de desorden pueden ocurrir en espinelas 1) que sitios octahédricos y tetrahédricos no ocupados en el cristal ideal estén ocupados y consecuentemente sitios -- que debían estar ocupados permanecen vacíos y 2) que se formen cristales mixtos de espinelas , una de las cuales tiene estructura normal y la otra estructura inversa, casos intermedios entre estos dos tipos pueden ocurrir.

Ambas clases de desorden tienen fuerte influencia en la difusión de iones metálicos en el cristal de espinela. Debido al alto orden existente en la subred de oxígeno el coeficiente de difusión de éste permanece pequeño comparado con aquel de los iones hierro, como sucede en magnetita .

El fácil intercambio de electrones entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} confinados en posiciones octahédricas son la causa de la alta conductividad eléctrica de la magnetita, de alrededor 10 ohm cm. (7) .

La magnetita , muestra también un decrecimiento en el parámetro de red con el incremento en la presión de oxígeno indicando la existencia de sitios reticulares positivos vacantes (23), probablemente en posiciones octahédricas, a ciertas temperaturas.

Una comparación de las redes de Fe_3O_4 y γ - Fe_2O_3 -- muestra que éstas solo difieren en el número y distribución de los iones hierro en posiciones octahédricas y hace posible establecer que la introducción de oxígeno en -

la red de magnetita va acompañada de un incremento en el contenido de vacancias de iones hierro en posiciones octahédricas. En $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ la celda unitaria tiene 32 iones oxígeno pero $8/3$ de las posiciones octahédricas las cuales están ocupadas por iones hierro en magnetita permanecen vacantes (24).

De acuerdo a Schmalzried y Wagner (25) la concentración de vacancias cationicas es proporcional a la cuarta potencia de la actividad de wustita y por tanto proporcional a $P^{3/4}(\text{O}_2)$. Experimentalmente Schmalzried (26) encontró la siguiente relación para indicar la dependencia del coeficiente de autodifusión de hierro en magnetita sobre la presión de oxígeno,

$$D^*(\text{Fe}) = P^{0.45 \pm 0.05}(\text{O}_2)$$

La oxidación de magnetita puede dar lugar a dos óxidos con diferentes estructuras cristalinas pero idéntica composición química; a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que tiene una red romboédrica tipo corundum ($a = 5,42 \text{ \AA}$ y $x = 55^\circ 14'$), los iones oxígeno están arreglados en una red hexagonal de empaquetamiento compacto y los iones Fe^{3+} ocupan $2/3$ de los intersticios octahédricos. Este óxido tiene un pequeño déficit de oxígeno respecto a la composición estequiométrica, probablemente debido a vacancias en la subred de oxígeno (27) y b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con estructura cúbica de espinela ($a = 8,32 \text{ \AA}$), la celda unitaria de este compuesto consta de $21 \frac{1}{3} \text{ Fe}^{3+}$ y 32 O^{2-} .

De acuerdo a De Boer y Selwood (28), la modificación $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es obtenida por oxidación de magnetita debajo de 400°C . David y Welch (29) han obtenido $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por oxidación de magnetita a temperaturas entre 180°C y 500°C , - si la magnetita contiene agua y es secada antes de la oxidación en una corriente de argón a temperaturas entre-

250°C y 800°C. Estos autores dicen que la alta concentración de vacancias puede ser estabilizada solo por la presencia de agua, con los iones hidrógeno ocupando intersticios cationicos y los iones hidroxilos ocupando las posiciones del oxígeno.

Finch y Sinha (29) observaron la formación de efluorencias, que muestran un patrón de difracción diferente al de hematita, al calcinar cristales pulidos de hematita y llamaron a esta nueva fase δ -Fe₂O₃.

El arreglo de los iones oxígeno en FeO, Fe₂O₃ y δ -Fe₂O₃ es muy similar. A continuación se dan los volúmenes molares y pesos moleculares de los óxidos de hierro, tabla (2)

Tabla 2 Pesos moleculares, densidades, y volúmenes molares relativos de los óxidos de hierro

	Peso molecular	Densidad	Volúmenes molares relativos a:	
			1 átomo de Fe	1 átomo O
Fe	55.85	7.86 a 20 C	1	-
Fe ₂ O ₃	69.05	5.73 a 20 C	1.8	1
δ -Fe ₂ O ₃	159.7	{ 5.355 5.26	2.1	0.82
γ -Fe ₂ O ₃	159.7	4.4	2.6	1.0
Fe ₃ O ₄	231.55	5.1	2.1	0.93

$$V = V_m(\text{Fe}_2\text{O}_3) / (n \cdot V_m(\text{Fe})) \text{ y } V' = V_m(\text{Fe}_2\text{O}_3) / (m \cdot V_m(\text{Fe}_2\text{O}_3))$$

Buinov, Komer, Zhuraleva y Chufarov (30) descubrieron que la reducción de magnetita a wustita es cristalográficamente reversible i. e. ; la estructura simple no es destruida por repetidas oxidaciones y reducciones.

Referencias:

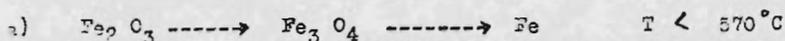
- 1.- T. Rosenquist: Principles of Extractive Metallurgy, McG. H., 1974, pp. 96-98.
- 2.- D.R. Gaskell: Introducción to Metallurgical Thermodynamics, McG. H., 1973, pp. 431-437.
- 3.- O. Kubaschewsky y J.W. Evans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 1965.
- 4.- R. Sifferlen: C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 244 (1957) pp. 1192-1193.
- 5.- W.L. Roth: Acta Crystallorg. 13 (1960) pp. 140-149.
- 5.- B.E. F. Fender y F.D. Reily : The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids,.
- 6.- G. Wagner y W. Schottky: Z. phys. Chem., Abt. B 11 (1931) pp. 163-210.
- 7.- L. von Bogdandy y H.J. Engell: The Reduction of iron ores, Springer-Verlag, 1971 pp. 1-36.
- 8.- R.A. Swalin: Thermodynamics of Solids, Wiley Int. Pub., 1961, Caps. 13, 14 y 15.
- 9.- E.R. Jette y F. Foote: J. Chem. Phys. 1 (1933) pp. 29-36.
- 10.- V. Girilli y C. Brisi: Ann. Chim. Appl. 41 (1951) pp. 508-514.
- 11.- F.K. Foster y A.J.E. Welch: Trans. Faraday Soc. 52 (1956) pp. 1626-1635.
- 12.- K. Hauffe y H. Pfeiffer: Z. Metallkde. 44 (1953) pp.27-36.
- 13.- G. Wagner: Z. phys. Chem., Abt. B, 22(1933) pp.181-194.
- 14.- R.E. Carter y F.D. Richardson: J. Metals, 6, 1244 (1954)
- 15.- L. Himmel, R.F. Mehl y C.E. Birchenal: Trans. AIME, 197 827 (1953).
- 16.- P. Hembree y J.B. Wagner, Jr.: Trans. Metallurg. AIME, 245, 1547 (1969).
- 17.- como en 6.
- 18.- como 13.

- 19.- K. Bohnenkamp y E. Riecke: Arch. Eisenhüttenwes., en impresión (en 1971).
- 20.- M.W. Davies y F.D. Richardson: Trans. Faraday Soc. 55 (1959) pp. 604-610.
- 21.- G.H. Geiger, R.L. Levin y J.B. Wagner jr.: J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) pp. 947-956.
- 22.- P. Vallet y P. Raccach: Mém. Sci. Rev. Métallurg. 62 (1965) pp. 1-29.
- 23.- E.J.W. Verwey y J.H. De Boer: Rec. Trav. Chem. 55 (1936) pp. 531-540.
- 25.- H. Schmalzried y C. Wagner: Z. phys. Chem., N.F. 31 (1962) pp. 198-221.
- 26.- H. Schmalzried: Z. phys. Chem., N.F. 31 (1962) pp. 184-197.
- 27.- J. Edström; J. Iron S. Inst. 175 (1953) pp. 289-304.
- 28.- F.E. De Boer y P.W. Selwood: J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) pp. 3365-3367.
- 29.- I. David y A.J.E. Welch: Trans. Faraday Soc. 52 (1956) pp. 1642-1650.
- 29!- Finch, G.L. y K.P. Sinha: Proc. Roy. Soc. Lond.; Ser. A, 241 (1957) pp. 1-8.
- 30.- N. Buinov, A. Komar, M. Zhuravleva y G.I. Chufarov: Acta Physicochimica U.R.S.S. (1939), vol. 21, pp. 571-584.

2.2.- El sistema hierro-oxígeno-carbono

Los equilibrios existentes en este sistema pueden ser obtenidos de la combinación de los equilibrios individuales de los óxidos de hierro y de carbono con el oxígeno. La posibilidad de utilizar al carbono (o a su óxido CO) como reductor de los óxidos de hierro, radica en la forma de su curva ΔG^0 vs. T, la cual (a diferencia de los demás óxidos) presenta una pendiente negativa, (ver figura # 1 sec. 1.1.2.), esto significa que para cada óxido de hierro existe una temperatura por encima de la cual, su tendencia a reaccionar con el oxígeno, a una presión determinada, es menor que la del carbono, (1).

Los óxidos de hierro comunes son: hematita ($Fe_2 O_3$), magnetita ($Fe_3 O_4$) y wustita ($Fe_{1-x}O$); en el momento en que se coloca hematita en una atmosfera reductora, la liberación de oxígeno toma lugar de acuerdo a una cualquiera de las siguientes secuencias ; (2)



En la figura # 1 de la sección 1.1.2. se ilustran las relaciones ΔG^0 vs. T para los óxidos de hierro, junto con las escalas nomográficas añadidas por Richardson y Jeffes . De esta figura puede verse que, por debajo de $570^\circ C$, el óxido mas estable es magnetita (equivalentemente puede decirse que este óxido tiene el menor potencial de oxígeno de todos a la mínima presión de oxígeno en equilibrio) , la alta estabilidad de la magnetita en estas condiciones implica que el poder reductor de la mezcla gaseosa, requerido para efectuar su reducción sea el máximo. A temperaturas mayores de $570^\circ C$, wustita es el óxido mas estable. La conclusión de esto es que si los óxidos de hierro se ponen en contacto con una mezcla gaseosa de potencial reductor suficiente como para reducir al mas estable de ellos, los demás se reducirán de acuerdo a una de las secuencias dadas arriba. (3).

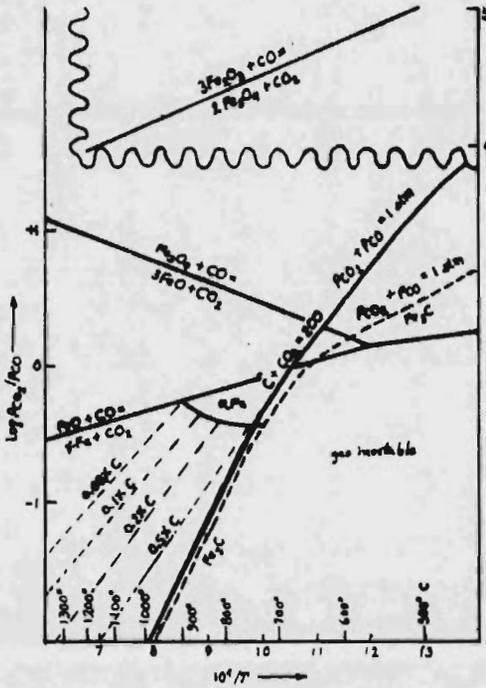


Figura 1 .- Relación entre el log de la constante de equilibrio y la temperatura para reducción con CO .

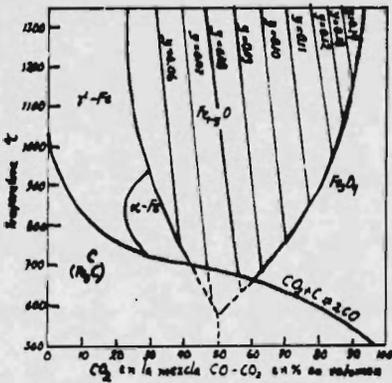


Figura 2 ; Composición de gas reductor en equilibrio con los óxidos magnetita y wustita en función de la temperatura .

La adición de las escalas nomográficas hecha por Richardson y Jeffes a los diagramas originales de Ellingham proporciona una enorme cantidad de información en forma gráfica. La construcción de las escalas fue posible debido a que para cada par de óxidos en equilibrio durante la reducción existe, dada la temperatura, un valor fijo de la relación p_{CO_2}/p_{CO} de la mezcla gaseosa en equilibrio con las fases condensadas. La evaluación por termodinámica de esta relación conduce a las escalas nomográficas, (4).

Basado en lo anterior, Rosenqvist (8) proporciona un diagrama para los óxidos de hierro en la reducción, análogo al de Ellingham-Richardson-Jeffes, (ver figura # 1). En esta figura se muestran los valores de composición relativa de la mezcla gaseosa que se encuentra en equilibrio con los diferentes óxidos de hierro como función de la temperatura. En la gráfica se incluyen las variaciones impuestas por la disolución del carbono en el hierro. Una parte de esta misma figura fue presentada antes por Darken y Gurry, (4). Gaskell (1) ofrece diagramas análogos al anterior al mismo tiempo que enfatiza la conveniencia de la representación gráfica de datos termodinámicos.

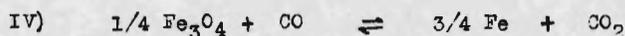
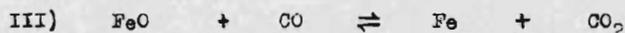
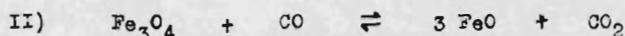
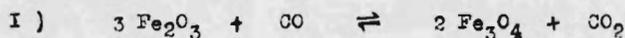
De la figura # 1 se concluye que en cuanto se pongan en contacto una mezcla gaseosa de composición relativa menor que la de equilibrio y los óxidos de hierro, la mezcla actuará sobre los óxidos en el sentido de reducirlos.

Es posible simplificar aun mas la representación de los equilibrios de reducción de los óxidos de hierro si se fija la composición de la mezcla gaseosa a una atmosfera. De este modo, es posible graficar la composición del gas (en ρ) en función de la temperatura, (ver fig. # 2).

En la figura # 2 se muestran tambien líneas de igual concentración de vacancias en la wustita, las cuales son obtenidas de la relación de ρ con la presión de equilibrio y de la dependencia de esta ultima con la temperatura, (ver sección 2.1)

Los equilibrios de reducción de los óxidos de hierro con mezclas

masas de CO-CO_2 pueden representarse por medio de las siguientes reacciones:



Notese que, al escribir las reacciones no se ha considerado el hecho de que tanto la magnetita como la wustita son fases de composición variable. Si se considera ahora que las fases condensadas se encuentran en su estado standard, cada uno de los equilibrios I-IV se efectúa entre tres fases y tres componentes teniendo así cada uno de ellos, dos grados de libertad, por lo tanto la fijación de la temperatura y de la presión total determina completamente los valores de p_{CO} y p_{CO_2} , (5).

Las constantes de equilibrio de las reacciones I-IV, son:

$$K_{\text{I}} = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})_{\text{I}} \quad K_{\text{II}} = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})_{\text{II}}$$

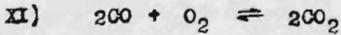
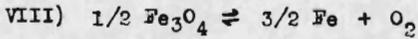
$$K_{\text{III}} = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})_{\text{III}} \quad K_{\text{IV}} = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})_{\text{IV}}$$

Cada una de las constantes se encuentran relacionadas con los cambios de energía libre de Gibbs de las reacciones que representan, (6).

$$\Delta G_i^0 = - RT \ln K_i \quad \text{con } i = \text{I, II, III, IV.}$$

Los equilibrios I-IV se obtienen por aplicación de la ley de Hess a partir de los siguientes equilibrios:





Con cada uno de los equilibrios V-XI se encuentra asociado, para cada temperatura, un valor fijo de las presiones de gas en equilibrio con las fases condensadas, puras; así mismo para cada uno de estos equilibrios es posible establecer la relación que existe entre el cambio de energía libre de Gibbs involucrado en la reacción y la temperatura, revisando la literatura se encontraron los siguientes valores, (8):

ΔG_V^0	=	119,250	-	67.25 T	calorías (T en K)
ΔG_{VI}^0	=	149,250	-	59.80 T	"
ΔG_{VII}^0	=	125,700	-	30.69 T	"
ΔG_{VIII}^0	=	131,587	-	37.96 T	"
ΔG_{IX}^0	=	- 94,200	-	0.20 T	"
ΔG_X^0	=	- 53,400	-	41.9 T	"
ΔG_{XI}^0	=	- 135,000	+	41.5 T	"

De la observación de lo anterior, se ve que los equilibrios I-IV pueden obtenerse sumando a cada uno de los equilibrios V-VIII el equilibrio XI y dividiendo posteriormente la ecuación resultante entre dos, los cambios de energía libre se operan de la misma manera y así se obtienen los siguientes cambios de energía libre:

$$\Delta G_I^0 = - 7,875 - 12.875 T \quad \text{calorías (T en K)}$$

$$\Delta G_{II}^0 = 7,125 - 9.15 T \quad "$$

$$\Delta G_{III}^0 = - 4,650 + 5.40 T \quad "$$

$$\Delta G_{IV}^0 = - 1,706 + 1.77 T \quad "$$

Las gráficas de estas ecuaciones están en la figura # 1 , sec, 1.1.2 De la relación que existe entre el cambio de energía libre y la constante de equilibrio, pueden obtenerse las siguientes relaciones:

$$\log K_I = \log p_{CO_2}/p_{CO})_I = - \Delta G_I^0 / 4.575 T , \text{ I-IV}$$

o sea:

$$\log K_I = \log p_{CO_2}/p_{CO})_I = 1,720/T + 2.81$$

$$\log K_{II} = \log p_{CO_2}/p_{CO})_{II} = - 1,560/T + 2$$

$$\log K_{III} = \log p_{CO_2}/p_{CO})_{III} = 1,020/T - 1.18$$

$$\log K_{IV} = \log p_{CO_2}/p_{CO})_{IV} = 374/T - 0.373$$

Las gráficas de estas ecuaciones se encuentran en la figura # 1. Se recalca que estas ecuaciones dan la composición relativa de una mezcla gaseosa que se encuentra en equilibrio con los diferentes óxidos de hierro, puros, según las reacciones I-IV , como función de la temperatura.

Recurriendo a la ley de acción de masas , (9) puede verificarse que en el momento en que se ponen los óxidos de hierro en presencia de una mezcla gaseosa de composición tal que $p_{CO_2}/p_{CO} < p_{CO_2}/p_{CO} \text{ eq.}$, la mezcla actuará sobre los óxidos en el sentido de reducirlos; el caso inverso se verifica también.

Fijando la presión total del sistema a una atmósfera y usando lo anterior, es posible obtener la relación funcional entre la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio y la temperatura:

Las relaciones dadas arriba entre las constantes de los diferentes equilibrios de reducción y la temperatura pueden ser expresadas por la siguiente fórmula general:

$$\log K_1 = \log p_{CO_2}/p_{CO})_1 = A_1/T + B_1$$

o sea

$$p_{CO_2}/p_{CO})_1 = 10^{(A_1/T + B_1)} = K_1$$

donde $i = I, II, III, IV$ y A_1 y B_1 son las constantes de cada equilibrio.

Fijando ahora $p_{CO_2} + p_{CO} = 1$ atm. se pueden resolver simultáneamente las dos últimas ecuaciones obteniendo así para cada uno de los equilibrios I-IV:

$$p_{CO_2})_1 = \frac{10^{(A_1/T + B_1)}}{(1 + 10^{(A_1/T + B_1)})}$$

$$p_{CO})_1 = \frac{1}{(1 + 10^{(A_1/T + B_1)})}$$

En cualquiera de las dos últimas fórmulas, la presión de la especie gaseosa está dada en fracciones de una atmósfera, así la multiplicación por 100 dará la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio con los diferentes óxidos de hierro. La expresión gráfica de la penúltima ecuación se muestra en la figura # 2, donde se ha considerado que los porcentajes en volumen de cada especie gaseosa son inversamente proporcionales a sus presiones parciales.

Un equilibrio adicional importante, que no se ha mencionado aquí pero que aparece en las figuras 1 y 2 es el de la mezcla gaseosa con el carbono sólido, (II). Su importancia radica en la preponderancia que juega en la regeneración de gas reductor dentro de los altos hornos. Este equilibrio se representa por la reacción de Boudouard:



Si siguiendo un camino analogo al ilustrado arriba con otros equilibrios es posible obtener la relación que existe entre la composición de la mezcla gaseosa y la temperatura, para este ultimo equilibrio.

Notese que las figuras 1 de la sección 1.1.2. y las figuras 1 y 2 de esta, dan información respecto a que fases son estables en condiciones determinadas.

En todo lo anterior, solo se ha hablado de fases condensadas puras, esto es bastante simplificante ya que las constantes de equilibrio se expresan en función de las presiones parciales de las especies gaseosas; aunque a veces esta suposición es justificada, (12) otras, no podrá hacerse. Para conocer como se modifican los anteriores resultados por la consideración de la existencia de fases de composición variable debería repetirse el estudio de los equilibrios de reacción con componentes en solución condensada, (13). Se mencionará brevemente aquí, como hacer la corrección. La primera modificación que tendrá que hacerse es, cambiar los equilibrios V-VIII por los correspondientes que involucren la no-estequiometría de los óxidos participantes, ahora, en la expresión para el cambio de energía libre de Gibbs involucrado en cada uno de estos equilibrios, tendrán que incluirse las actividades de las fases no-estequiométricas, las cuales pueden a su vez ser obtenidas mediante la ecuación de Gibbs-Ruhm una vez determinada la presión de oxígeno en equilibrio con los óxidos, (ver secciones 2.1 y 2.3), (14), (15).

Las consideraciones anteriores valen estrictamente cuando se trabaja con óxidos de Hierro (ya sean estequiométricos o no) en ausencia de otras sustancias, sin embargo, en la práctica industrial esto es mas bien la excepción que la regla, ya que las menas comunes generalmente se encuentran otras óxidos e impurezas asociados con los de Hierro. La naturaleza de esta asociación afecta considerablemente la reducibilidad de las

menos en comparación con los óxidos libres de impurezas. La manera en que esto ocurre es debido a los efectos que, sobre las actividades de los óxidos de hierro, tienen sustancias extrañas mezcladas o combinadas. Esto se revisará más detalladamente en la sección 2.4.

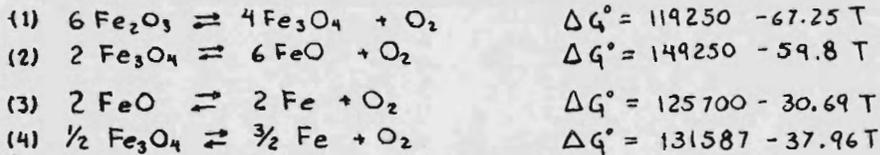
REFERENCIAS.

- 1.-
 - a) J. Fast, "Entropía", Biblioteca técnica Philips, 1965 Sección 3.4, pag. 110 .
 - b) R. Parker, " An introduction to chemical metallurgy" , Pergamon 1967, Sec. 7.3, pag 271 .
 - c) D. Gaskell, " Introduction to metallurgical thermodynamics" Mc Graw-Hill, 1975, Sec. 10.4, pag 257 .
- 2.- R. Ward, " An introduction to the physical chemistry of iron and steelmaking", Arnold, 1961, pag. 198 .
- 3.-
 - a) Referencia 2, pag 198
 - b) Referencia 1.c , Sec. 10.4 y 10.6 , pag. 273
- 4.-
 - a) Ref, 1.c, Sec. 10.6, pag 273-6
 - b) L. Darken & R. Gurry, " Physical chemistry of metals", McGraw-Hill 1953, pag. 349
 - c) J. Mackowiak, " Fisicoquímica para metalúrgicos", Tecnos, 1972 pag. 179
- 5.- Ref 1.c , pag, 409
- 6.-
 - a) Ref, 1.b, Sec. 2.12
 - b) Ref. 4.b, pag. 212-3
 - c) Ref. 1.a, pag. 113
 - d) Ref. 1.c, Sec. 9.2, pag. 233

- e) K. Denbigh, "The principles of chemical equilibrium", Cambridge 3 ed., 1971, Sec. 4.5 .
- 7.-
- a) E. Guggenheim, "Termodinámica", Tecnos, 4 ed., Sec, 7.03
 - b) Ref. 1.c, Sec. 6.4
 - c) Ref. 1.b, Sec. 7.3
- 8.-
- a) O. Kubaschewski & E. Evans, "Metallurgical thermochemistry", Pergamon, 1958.
 - b) T. Rosenqvist, "Principles of extractive metallurgy", McGraw-Hill 1974, Apendice.
 - c) Ref. 2, Apendice.
- 9.-
- Ref. 4.b, pag. 224
- 10.-
- a) Ref. 4.b, pag 213-24 .
 - b) Ref. 1.c, Cap. 10, pag 286
- 11.-
- a) Ref. 2, pag 201
 - b) R. Pehlke, "Unit processes of extractive metallurgy", Elsevier, 1975, pag.32 .
 - c) Ref. 1.c, pag. 270 .
- 12.-
- Ref. 4.b, pag. 213-4
- 13.-
- a) Ref. 1.c, Cap 13
 - b) Ref. 1.b, pag. 277-80
 - c) Ref. 4.b, pag. 355-7
 - d) Ref. 8.b, pag. 96
- 14.-
- Ref. 8.b, Sec. 4.3
- 15.-
- Ref. 8.b, pag. 96-8.

2.5.- EL SISTEMA HIERRO-ÓXIDO-HIDROGENO

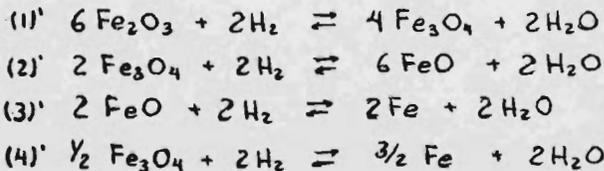
El equilibrio entre los diferentes óxidos de hierro, hierro e hidrogeno puede ser obtenido de la siguiente manera. Se consideran primero los equilibrios de disociación:



y usando el equilibrio:



se obtiene:



Usando ΔG° (1)-(5), y aplicando la ley de Hess para energías libres:

$$\Delta G_{(1)'}^\circ = 1450 - 41.05 T$$

$$\Delta G_{(2)'}^\circ = 31450 - 33.6 T$$

$$\Delta G_{(3)'}^\circ = 7900 - 4.49 T$$

$$\Delta G_{(4)'}^\circ = 13787 - 11.76 T$$

Recuérdese que estas mismas relaciones para los sistemas (1)'-(4)' pueden ser leídas en el diagrama de Ellingham, Fig. 1 secc. 1.1.2, en la escala monográfica $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, y en la escala P_{O_2} , las (1)-(4).

Dado que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, donde K, la constante de equilibrio, para (1)-

$$(4): \quad K_{(1)-(4)} = P_{\text{O}_2}$$

en donde consideramos las actividades de los sólidos como unitarios.

Así se tiene $\Delta G^\circ = -RT \ln P_{\text{O}_2}$. Entonces si se grafica $\log K$ vs. $1/T$ se obtiene la siguiente figura:

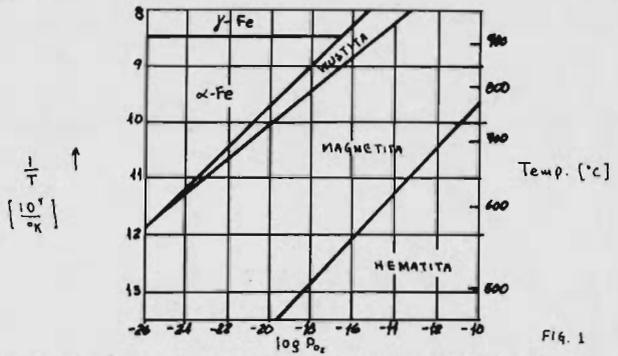


FIG. 1

donde se muestran las regiones de estabilidad termodinámica de Fe, FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃.

De la misma forma, si se expresa (1)'-(4)' como $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, donde

$$K = (K')^{1/2} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Nuevamente aquí se considera que los productos y reactivos sólidos están en su estado estándar, $a=1$. Así, si se grafica $\log P_{H_2O}/P_{H_2}$ vs. $1/T$ se obtienen las siguientes curvas:

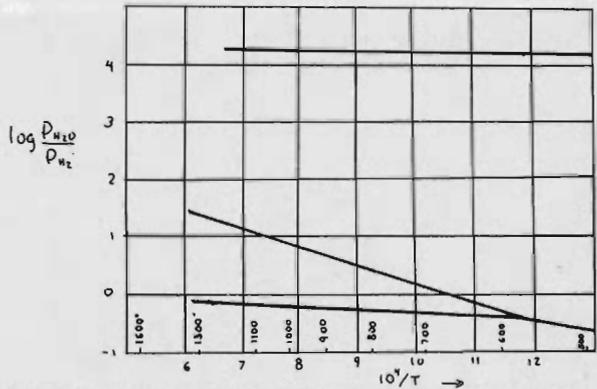


FIG. 2

en donde se muestran las razones de presiones de H₂-H₂O de los equilibrios (1)'-(4)', o sea las presiones de H₂ y H₂O necesarias para el equilibrio de los óxidos de hierro. Estos mismos valores pueden ser leídos en los diagramas de Ellingham, pero la manera de su presentación es más objetiva en la forma mostrada, fig. 2.

Una vez conocidas las presiones de equilibrio de O₂ en los diferentes sistemas, se sustituyen los valores correspondientes de P_{H₂} y P_{H₂O} para el equilibrio (5):

$$\Delta G_{(5)}^\circ = -RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}}$$

$$K = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2} P_{O_2}} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT}} \quad ; \quad \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 = P_{O_2} e^{-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT}}$$

Ya que $P_{O_2} = \exp(-\Delta G^{\circ}_N/RT)$ para N de (1)-(4), sustituyendo arriba se tiene:

$$\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^2 = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_N}{RT}} e^{-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT}}$$

fijando la presión total del sistema a 1 atm.: $P_{H_2} + P_{H_2O} = 1 \text{ atm.} :$

$$P_{H_2} = \frac{1}{1 + \exp[-\frac{\Delta G^{\circ}_N - \Delta G^{\circ}(T)}{RT}]} \quad \text{y} \quad P_{H_2O} = \frac{\exp[-\frac{\Delta G^{\circ}_N - \Delta G^{\circ}(T)}{2RT}]}{1 + \exp[-\frac{\Delta G^{\circ}_N - \Delta G^{\circ}(T)}{2RT}]}$$

Así que graficando P_{H_2} vs. T siguiendo esta relación se tiene la figura siguiente:

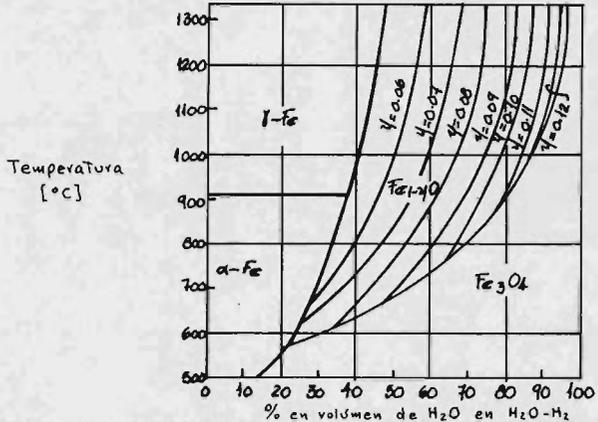


FIG. 3

Las líneas de deficiencia constante de hierro mostradas en la región de wustita pueden ser calculadas usando las relaciones entre la presión de oxígeno de equilibrio de wustita con su concentración de vacancias dadas en la secc. 2.1. Se verá aquí un caso para una relación simple entre P_{O_2} y y . A temperaturas menores o iguales a 850°C, Geiger, Levin y Wagner ⁴ han encontrado que se sostiene la siguiente relación:

$$y = P_{O_2}^{1/3.6}$$

asi que sustituyendo P_{O_2} en el equilibrio (5) tenemos:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = y^{3.6} \exp[-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{2RT}]$$

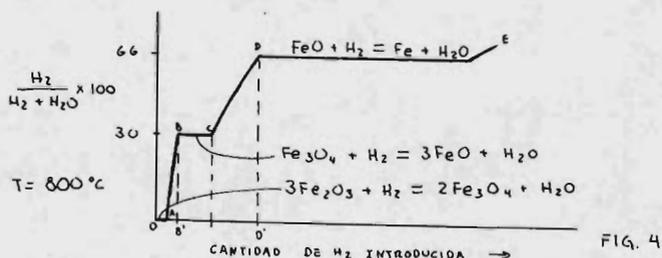
ya que $P_{H_2} + P_{H_2O} = 1 \text{ atm.} :$

$$P_{H_2} = \frac{1}{1 + y^{10.8} \exp[-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{2RT}]}$$

Observe como abajo de 570°C los equilibrios (2), (3), (2)' y (3)' no existen.

El mismo diagrama puede ser obtenido haciendo a diferentes temperaturas el siguiente experimento. Se coloca un peso definido de Fe_2O_3 en un tubo, se lleva a una determinada temperatura en presencia de un gas

inerte. Ahora se hace circular una cantidad conocida de gas reductor (H_2) a la misma temperatura del sistema, se hace con lentitud para dar tiempo a que aproximadamente el equilibrio se establezca, y observar así que la composición de la fase gaseosa permanezca constante aun cuando se continúe introduciendo gas reductor. El experimento se puede llevar a una gráfica como la siguiente:



La horizontal CA muestra que todo el H_2 que se introduce se oxida, o sea, su contenido en los gases a la salida del tubo es cero. Esto sucederá hasta que se haya introducido la cantidad de gases reductores suficiente para consumir estequiométricamente toda la hematita. La línea AB dice que no habrá reducción posterior aun cuando se añada al sistema la cantidad de gas reductor AB'. O sea, todo el gas introducido después de A servirá simplemente para aumentar el potencial reductor. Cuando este potencial sea el suficiente para lograr la reducción del óxido formado en el estado anterior estaremos en el punto B. En el estado BC las concentraciones de los gases permanecen constantes nuevamente. Se puede entonces pensar que todas las moléculas de gas reductor introducidas desde este momento están comprometidas a conservar esa relación de presiones, lo cual se logra al reaccionar solo una parte proporcional del gas reductor. Así, como se va consumiendo la magnetita, llegará el momento que permanece tan poca cantidad que prácticamente todo el gas introducido no se oxida, entonces estamos en el punto C. Posteriormente el pequeño aumento de gas CD' solo sirve para lograr el potencial reductor necesario para alcanzar a reducir a la

wustita, punto D. De aquí en adelante todo el gas reductor reduce a la wustita a hierro metálico. Nuevamente el potencial reductor permanece constante hasta no haberse consumido toda la wustita. No se olvide el lector que con el fin de obtener la constancia de la composición de los gases en los diferentes estados en donde existen en equilibrio dos fases sólidas con la gaseosa, se puede aplicar la regla de las fases de Gibbs; $L = C - P - 2$. Se tienen tres componentes: hierro, oxígeno e hidrógeno; tres fases: óxido menor o hierro metálico, óxido mayor y gas; además la temperatura del experimento está fijada (800°C), así que se tiene la posibilidad de manejar una variable libremente. Esta se va a usar al mantener constante la presión del sistema $P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ atm. Finalmente se tiene que L (grados de libertad del sistema) es igual con cero, así que la composición de los gases en los diferentes estados no debe variar. De esta manera repitiendo el experimento a muchas temperaturas y así graficando los valores de las presiones en equilibrio de los gases reductores a sus respectivas temperaturas se construye el diagrama 3.

En el siguiente diagrama se muestra la variación de las presiones de equilibrio de O_2 con respecto al contenido de oxígeno del sólido a $T = 800^{\circ}\text{C}$.

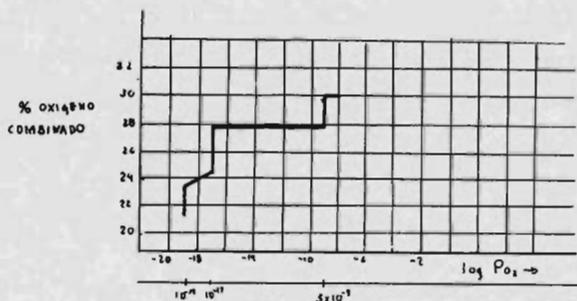


Fig. 5

Termodinámicamente los sólidos pueden ser tratados como soluciones. Se puede así calcular sus energías libres molares parciales y totales y la variación de las actividades de sus componentes en función de su concentración, consecuentemente se puede graficarlas. Esta resulta

particularmente útil para tratar composiciones estequiométricas tales como wustita y magnetita, esta última solo aproximada entre arriba de 950°C . Así, muy similar al anterior, es dado el siguiente diagrama, el cual muestra, además de la presión de oxígeno, la actividad del hierro sobre un escala logarítmica. El diagrama solo muestra una porción del rango de composiciones a $T = 1200^{\circ}\text{C}$.

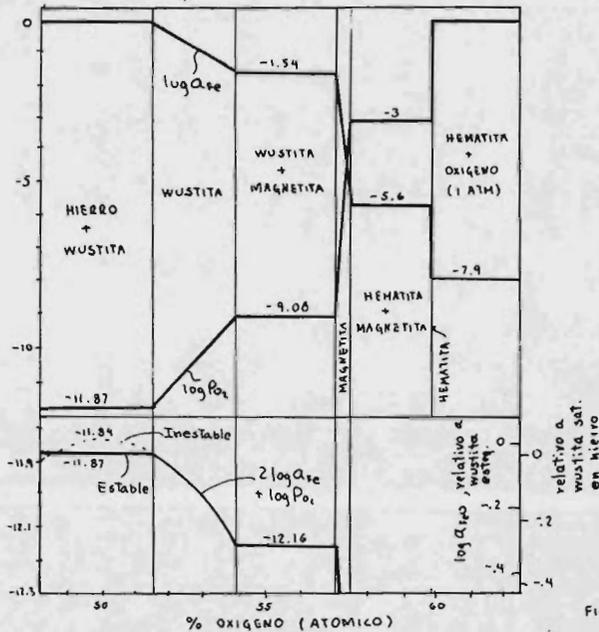
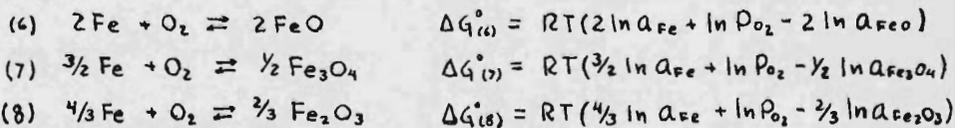


FIG. 6

Las presiones de oxígeno fueron medidas experimentalmente y usando la ecuación de Gibbs-Duhem¹ se calcularon las actividades de hierro. Con el objeto de calcular las actividades de los diferentes óxidos en cualquier rango en donde sean estables, planteamos los equilibrios:

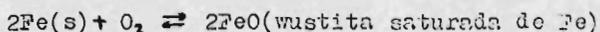


En el caso en que el óxido no sea estequiométrico y que no incluya esta composición, existe ambigüedad en la selección del estado estándar, su energía libre de formación y su variación con la composición

con respecto a dicho estado estandar. Se puede seleccionar este estado estandar como la composición estequiometrica, pero esto implica que el valor de la energía libre de formación sea mayor que el real, o sea es menos estable, esto en el caso específico de la wustita.

En el diagrama se muestra esta diferencia al extrapolar hasta la composición estequiometrica el campo de la fase wustita.

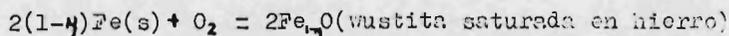
Alternativamente se puede seleccionar el estado estandar como aquel en que la wustita esta saturada en hierro, o sea la wustita estable:



desde el diagrama se ve que:

$$\Delta G^\circ = 4.575 \times 1473 (-11.87) = -80000 \text{ cal.}$$

Ya que la reacción: $2\gamma\text{Fe}(s) = 2\gamma\text{Fe}(\text{en wustita saturada en hierro})$ tiene un cambio de energía libre igual a cero³, entonces sumando estas dos ecuaciones:



Esta ecuación es la mas comunmente usada para el cálculo de la energía libre de formación de "FeO" en la literatura. Las escalas mostradas en la parte inferior derecha del diagrama enseñan las actividades de la wustita referidas a los dos estados estandar mencionados.

Referencias:

- 1.- G.H. Feiger, R.L. Levin y J.B. Wagner jr.: J. Phys. Chem. Solids (1966) pp. 47-956.
- 2.- K. Denbigh : The principles of Chem. eq., 3th. ed., Cambridge U. Press, (1971), Capitulo 7
F.D. Richardson : Physical chemistry of melts in metallurgy, Vol. 1, Academic Press, (1974), Sección 4.2.
- 3.- T. Rosenquist : Principles of extractive metallurgy, McGraw Hill (1975), pp. 96-98

Bibliografía:

- L.S. Darken y R.W. Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGraw Hill 1955.
- W.G. Castellan, Physical Chemistry, 2nd. ed., Addison Wesley, 1971
- L. von Bogdandy y H.J. Engell : The reduction of iron ores, Springer-Verlag, 1971.
- T. Rosenquist : Principles of extractive metallurgy, McGraw Hill, 1975.
- C. Chaussin y G Hilly : Metalurgia, Tomo II, Ed. Urco, 1968.

2.4. - Equilibrio de la reducción de cristales mixtos con óxidos de hierro y de compuestos conteniendo óxidos de hierro .

Los óxidos de hierro pueden formar soluciones sólidas con otros óxidos formando lo que se conoce como cristales mixtos. La wustita por ejemplo forma cristales mixtos con MnO , con MgO y con CaO , los cuales son importantes en la reducción de menas. La magnetita -- forma cristales mixtos con otras espinelas, entre --- ellas están, Mn_3O_4 (1), la espinela hierro aluminio -- $FeAl_2O_4$ (2) y la espinela ferrita magnesio $MgFe_2O_4$ (3). A $1350^\circ C$ y 0.2 atm. de presión de oxígeno la hematita forma cristales mixtos con Al_2O_3 (4) en rangos de concentración que van de 0% a 15% y de 85% a 100% de Al_2O_3 en peso. Hay solubilidad completa entre Fe_2O_3 y Cr_2O_3 (5).

De lo anterior nos podemos dar cuenta que los -- diagramas de Ellingham, figura (I) sección I.1.2, desarrollados para cuando reactivos y productos están - en sus estados estandar^s Raulianos, de fases condensadas puras y gases a una atmosfera de presión parcial, habrán de ser corregidos para reflejar el equilibrio de reducción de menas y en general de los materiales cargados en procesos industriales.

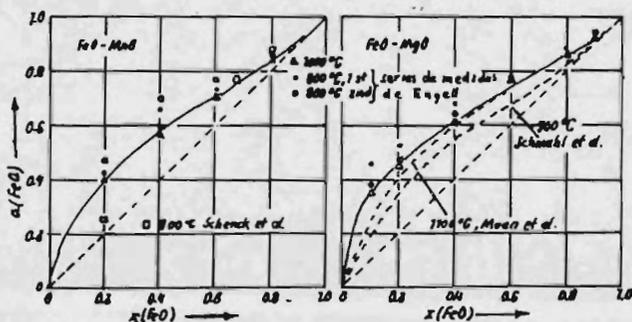
La energía libre ΔG de una reacción cuyos reactivos y productos están en estados no estandar, viene - dada por la isoterma de Van-Hoff, ecuación (I),

$$(I) \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{reactivos}}{P_{productos}}$$

es evidente que el segundo término del lado derecho -

de esta ecuación es linealmente dependiente de la temperatura al igual que ΔG° y que será igual a cero cuando $T = 0^\circ\text{K}$, así este término rota las gráficas energía libre-temperatura alrededor del intercepto de estas gráficas con el eje vertical del diagrama de Ellingham.

Las figuras (1) y (2), muestran la variación de la actividad de la wustita con su concentración, al estar formando cristales mixtos con MnO y con MgO respectivamente.



Figs. 1, 2 Actividad de wustita en cristales mixtos de $\text{FeO}-\text{MnO}$ y $\text{FeO}-\text{MgO}$. En equilibrio con gas a diferentes temperaturas.

La energía libre de formación de wustita es,

$$(2) \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln. (a_{\text{FeO}}^2 / a_{\text{Fe}} P_{\text{O}_2})$$

si la actividad de la wustita es menor que uno por el hecho de estar formando cristales mixtos como en los casos ilustrados en las figuras (1) y (2), el segundo término será negativo y consecuentemente rotará la curva energía libre-temperatura en la dirección de movimiento de las manecillas del reloj, figura (3). Una rotación en la dirección contraria a la dirección de movimiento de las manecillas del reloj ocurre cuando una

la actividad del hierro o, la presión de oxígeno son menores que los valores que corresponden a sus estados estandar.

En general la actividad de la wustita es disminuida por la formación de cristales mixtos, lo que provoca que la relación CO/CO_2 o $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ requerida para alcanzar el equilibrio de reducción tenga que ser aumentada con respecto a aquella que existe cuando hierro y wustita están en sus estados estandar. Dado que para lograr la reducción se tiene que elevar el valor de la relación CO/CO_2 o de la relación $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ por arriba -- del valor correspondiendo al equilibrio, la formación de cristales mixtos afecta la mejor utilización del gas reductor, como fue visto en la sección I.I.3 .

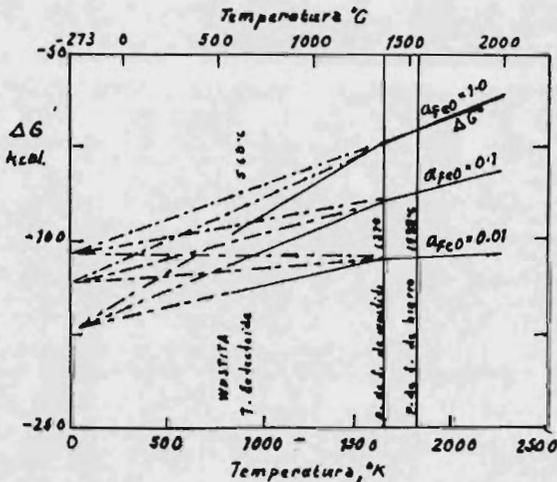


Fig 3. Cambio en la energía libre de formación de óxido de hierro a medida que su actividad es decrecida progresivamente. Cualquier decrecimiento en la actividad del hierro o del oxígeno gaseoso rotara la ysticia en sentido opuesto. (7).

La figura (4) muestra el diagrama de equilibrio para el sistema binario $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$.

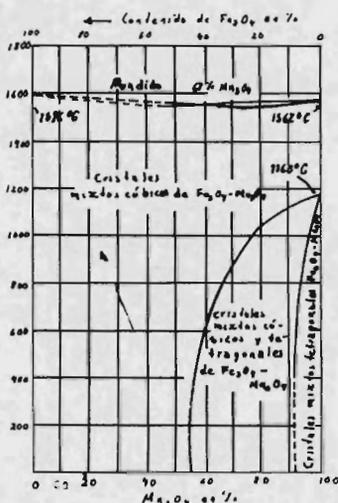


Fig. 4. Sistema $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$ (8)

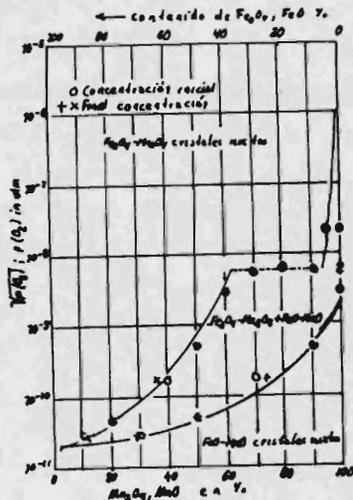


Fig. 5. Diagrama de equilibrio para $Fe_3O_4 - Mn_3O_4 / FeO - MnO$ oxigenado a $100^\circ C$ (1)

La figura (5), indica la presión parcial requerida para reducir cristales mixtos de $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$ de una cierta composición así como cuales son los cristales mixtos $FeO - MnO$ obtenidos en la reducción a temperatura de $700^\circ C$.

Las energías libres de formación de los mas importantes silicatos puros presentes en la fabricación de hierro a partir de sus óxidos componentes son dados en figura (6), puede ser visto que la pendiente de las curvas es casi cero, indicando así que productos y reactivos tienen estructuras ordenadas o sea pequeñas entropías de formación. Richardson (6), considera que el incremento en el equilibrio de los silicatos como uno baja en un subgrupo de la tabla periodica es debido a que

el tamaño de sus cationes se incrementa al movernos en ésta dirección en la tabla periódica y concluye que esto es debido a que los silicatos son iónicos y sus energías son determinadas por las cargas por las cargas y radio de los iones metálicos.

Debido a la importancia que tiene el sistema FeO-CaO-SiO_2 en la reducción de óxidos de hierro por los compuestos y mezclas que pueden formarse, se da a continuación el diagrama ternario de éste sistema a dos temperaturas de importancia en el proceso de reducción, figura (7).

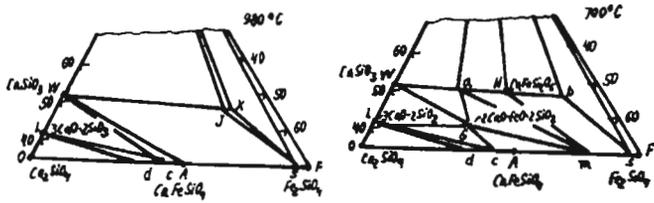


Fig. 7 . Secciones del sistema ternario $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, (4) .

Referencias :

- 1 .- Ulrich, K. H. : Uber die Reduktion von Magnetit- und Magnetit-Hausmannit-Mischkristallen. Diss., Claus thal 1964. - Ulrich, K. H., K. Bohnenkamp, and H. J.-Engell: Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965) p. 611-618. - (Aussch. metallurg. Grundlagen I7.)
- 2 .- Richards, R. G., and J. White: Trans. Brit. Ce--ram. Soc. 53 (1954) p. 233-270, esp. p. 253.
- 3 .- Schmahl, N. G., B. Frisch, and G. Stock : Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) p. 297-302. - Tambien Dr. --rer. nat. Diss. (abstract) por G. Stock, Univ. d. Saar Soc. 44 (1961) p. 167-169, esp. p. 169.
- 4 .- Muan, A. : Amer. J. Sci. 256 (1958) p. 413-422.
- 5 .- Katsura, T., and A. Muan: Trans. Metallurg. Soc.-AIME 230 (1964) p. 77-84, esp. p. 80.
- 6 .- Richardson F. D.; Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, vol. I ., Academic Press. (1974), p.248-250
- 7 .- Ward R. G.; An Introduction to Physical Chemistry of Iron and Steel Making ., Arnold, 1962. p. 63-65
- 8 .- von Bogdandy, L,y Engell H. J.; The Reduction of Iron Ores., Springer-Verlag, (1971) p. 39-47.
- 9 .- Bowen, N. L., J. F. Schairer, and E. Posnjak: Amer. Sci. J., 5^o Ser., 26 (1933) p. 222-232.

3.1.- EL PELETO COMO UNA SECUENCIA DE SUBPROCESOS.

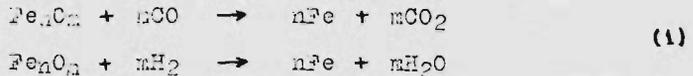
El sistema sobre el cual se hace este estudio de la reducción, tanto aspectos termodinámicos como cinéticos, comprende al Pelet y la capa estacionaria de gas que lo rodea.

Este es un sistema abierto y diatérmico que permite entrada y salida de masa así como de calor (unas veces se comporta como fuente otras como receptor de energía calorífica).

El pelet es un aglomerado de partículas poroso, aproximadamente esférico. La porosidad del pelet esta compuesta por dos tipos: macroporos y microporos.

Claro esta que se necesita de especies reductoras, en este caso son gaseosas, e indistintamente nos referiremos a H_2 o CO .

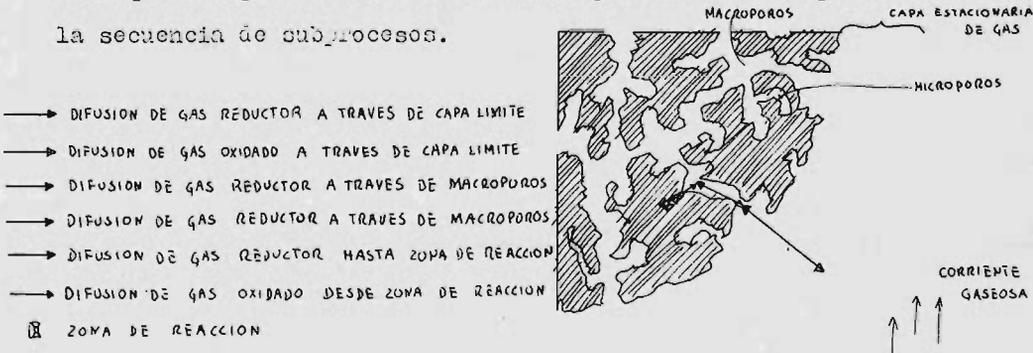
La transformación total que se espera de el proceso de reducción es esquematizada así:



Pero esta transformación total involucra un conjunto de fenómenos que deben sucederse en secuencia (simultaneous o/y sucesivamente). A estos fenómenos se les llama Subprocesos.

Ninguno de estos subprocesos es menos importante que otro en cuanto a que se sucedan.

El esquema siguiente de una sección amplificada de un pelet muestra la secuencia de subprocesos.



La secuencia de subprocesos es como sigue: Los gases reductores que van en una corriente ascendente a través de la cama de pellets, difunden a través de la capa fronteriza de gas que se forma en cada pellet, esta capa, siempre que un sólido este sumergido en un fluido, existirá, a pesar de una muy fuerte agitación. La concentración de estos gases es aproximadamente constante a una determinada altura de la cama. Esto se puede argumentar, pues a pesar de que del pellet intermedio inferior fluyen gases con mayor porcentaje de moléculas oxidantes, en la cama estan distribuidas partículas de coque, las cuales restablecerán la composición dada por el equilibrio a esa temperatura. Esta composición del gas reductor es intermedia entre aquella para el equilibrio con mineral y aquella para el equilibrio con coque.)⁴

Una vez que los gases han pasado la capa de gas estacionaria por difusión molecular principalmente, estos empiezan a difundir a través de los poros (macroporos y microporos) hasta llegar al sitio de reacción. El lector debe tomar en cuenta que probablemente la distancia que recorren las primeras moléculas reductoras, una vez estando al nivel de la superficie del sólido y frente a un poro, para llegar al sitio de reacción, equivalga, cuando mas, a una trayectoria libre media de choque (λ). O sea, la máxima distancia que pueden llegar a recorrer dichas moléculas esta limitada por el tipo de óxido que forme la pared del poro del sólido, a óxidos de menores grados, mas distancia difundiran. Esto dependiendo de la concentración de gas reductor en equilibrio con el grado del óxido. Desde luego que la superficie sólida del pellet interacciona con el gas reductor una vez que este haya atravesado la capa estacionaria de gas. El lector, adicionalmente puede preguntarse si existe otra capa estacionaria de gas en la superficie interior del pellet. Esto, al menos parcialmente, es tratado como un fenómeno de adsorción.

Notese que un proceso antes de la reacción química debe ser la adsorción de las moléculas reductoras por la superficie del sólido. Por medio de esta adsorción se suministran los catalizadores químicos secundarios para que se suceda dicha reacción. Ya sucedida la reacción química se debe estar atento a subprocesos que se sucedan simultáneamente; unos en estado sólido: nucleación y crecimiento de fases sólidas producto e inclusive reacciones en estado sólido; otras en estado gaseoso, como son: desorción de moléculas gaseosas producto (H_2O, CO_2), difusión de dicho gas a través de poros (macro y micro) y finalmente difusión de gas oxidado a través de capa límite.

A cada proceso subsidiario corresponde un "subequilibrio". La desviación desde este equilibrio puede considerarse como la fuerza directora en la subreacción, aunque no haya una relación lineal entre la desviación de éste y la velocidad de la subreacción.

Así, el proceso de reducción se puede considerar como una reacción heterogénea no catalítica, cuya velocidad será influenciada por más de un subproceso. Si el proceso toma lugar por más de una trayectoria, pudiendo ser esta trayectoria uno o más subprocesos, cada trayectoria contribuirá a la velocidad total, siendo así la velocidad de la reacción total mayor que cualquiera de las velocidades de los subprocesos, así se tiene:

$$R_t = \sum_{i=1}^n R_i \quad (2)$$

Por otro lado, si el cambio total requiere que varios pasos tomen lugar en sucesión, o sea, por solo una trayectoria, entonces en estado estable cada paso o subproceso procederá a la misma velocidad molar, entonces:

$$R_t = R_1 = R_2 = R_3 = \dots = R_n \quad (3)$$

En estado estable se pueden asociar desviaciones desde el equilibrio definidas a cada subproceso. De la misma manera que cada subreacción está estimulada por una fuerza directora, estará, por otro lado,

frenada por una Resistencia. Así, estas resistencias se comportan, según el caso, en serie o en paralelo, una trayectoria o varias trayectorias respectivamente.

Entonces se puede encontrar la relación funcional entre resistencia y fuerza directora que nos permita conocer la velocidad del proceso. En una analogía con el flujo de corriente eléctrica, se tiene:

$$I = V/R$$

donde; I es la corriente eléctrica, o sea, la velocidad del proceso, V es el potencial eléctrico, o sea, la fuerza directora, y R es la resistencia al paso de corriente, o sea, la resistencia a que el proceso suceda.

Desafortunadamente no siempre se tienen relaciones lineales simples como esta. Cada uno de los subprocesos se estudiarán más detalladamente y allí veremos el tipo de relación funcional que seguirán estas variables.

Es bueno mencionar que cada una de las velocidades de las subreacciones deben expresarse en función de los mismos parámetros para facilitar su comprensión y manejo y además es conveniente seleccionar alguna propiedad del sistema como medida de la velocidad de cambio, como ya dijimos, este factor es la fuerza directora para el cambio y la termodinámica lo sugiere como el desplazamiento desde el equilibrio.

Fuerzas directoras más comunes son: diferencia de temperatura para transferencia de calor, diferencia de concentración (en la misma fase) para difusión, y desplazamiento en concentración desde el equilibrio para reacción química.

Así, para reacciones heterogéneas involucrando transferencia de masa y reacción química en serie se tiene:

$$R = f(\text{concentración})$$

Usualmente no se conoce la concentración de los materiales en posi-

ciones intermedias, pero si la diferencia total de concentración, así que es conveniente expresar la velocidad en términos de la diferencia total de concentración. Desde luego esto resulta fácil si las relaciones son de primer orden, de otra manera, como en reacciones químicas de segundo orden, el tratamiento es mas enojoso.

Así, con el modelo de reducción dado anteriormente y considerando que los subprocesos en estado sólido después de la reacción química en la interfase de reacción son o muy rápidos o se suceden paralelamente (o sea, no interfieren en la velocidad de los otros subprocesos) a los siguientes subprocesos:

- 1).-Difusión de gas reactivo desde la corriente gaseosa hasta la superficie del sólido.
- 2).-Difusión de gas reductor desde la superficie del sólido hasta la interfase de reacción. Considerando un frente de reacción topográfico esta difusión será hasta la superficie del núcleo no reaccionado.
- 3).-Reacción química en la interfase de reacción, la cual equivale a la superficie del núcleo no reaccionado.
- 4).-Difusión de productos gaseosos desde la interfase de reacción hasta superficie del sólido. Aquí es pertinente considerar que el potencial oxidante de dicho gas es insuficiente para reaccionar con la capa de productos de reacción a través de la cual difunde.
- 5).-Difusión de productos gaseosos desde la superficie del sólido hasta la corriente libre de gases.

Se puede hacer un análisis de la ecuación general de velocidad total de reducción.

El tratamiento puede, adicionalmente, ser simplificado, considerando el acoplamiento de los pasos 1) y 5), y 2) y 3), (la justificación aparecerá al final de esta sección) así:

- a).-Transferencia de masa a través de capa estacionaria de gas.

b).--Transferencia de masa a través de capa de productos sólidos de reacción.

c).--Reacción química en interfase de reacción.

Así, desde las ecuaciones básicas de fenómenos de transporte) se puede escribir para el flujo molar de la especie A desde la corriente de gases hasta la superficie de la partícula:

$$J_A A = J = \frac{D_{AB}}{l} \frac{4\pi r^2}{RT} [P_A^o - P_A^*] \quad (4)$$

donde D_{AB} es la difusividad de la especie A en la especie B, r , es el radio de la partícula, P_A^o es la presión parcial del gas reductor en la corriente gaseosa, P_A^* es la presión del gas en la superficie del sólido, y l es el espesor aparente de la capa de gas estacionario.

Puede ser visto que la fuerza directora para este acoplamiento de subprocesos es el gradiente de presiones existiendo entre la superficie del sólido y la corriente libre de gases.

Para considerar la transferencia de masa a través de la capa reaccionada consideramos nuevamente el flujo molar relacionado al tiempo t y a la distancia r a lo largo del radio del pelet:

$$J_{v,t} = D_{AB}^p \frac{4\pi r^2}{RT} \frac{dP}{dr} \quad (5)$$

donde D_{AB}^p es el coeficiente de difusión poroso, $D_{AB} \xi$, donde ξ es el volumen relativo de poros, o sea, el volumen de poros relativo al volumen total de la pieza de mineral, y ξ es el factor de laberinto (o factor de tortuosidad).

Como la reacción química en la interfase de reacción se mueve hacia el centro del pelet, el área transversal efectiva para la difusión de reactivos y productos gaseosos a través de la capa reaccionada varía constantemente. En estado estable el flujo de gases es constante, así que integrando (2):

$$J = \frac{D_{AB}^p}{RT} \frac{r_0 r_A}{r_A - r_0} [P_A^o - P_A^*] \quad (5')$$

donde r_A es el radio del corazón no reaccionado, P_A^o es la presión en r_A .

Es de esperarse que como los flujos difusivos han sido expresados en términos de el área normal al movimiento de las moléculas, la reacción química, con el fin de conservar el sistema de unidades, se exprese en términos de concentración interfacial.

Aun en un pelet originalmente no poroso, en donde en los inicios de la reducción la extracción de oxígeno se sucede en la superficie exterior, al avanzar el proceso, se formaran poros debido a la diferencias de densidades de reactivos y productos y la constancia del volúmen de la pieza. Así, a través de esta zona porosa, el gas reductor puede avanzar y alcanzar la zona de reacción, la cuál eventualmente llegará al centro del pelet. De acuerdo a esto, la reducción toma lugar principalmente en la interfase de reacción, y entonces la velocidad de reacción es proporcional a la área interfacial:

$$J \propto 4\pi r_A^2 \quad (6)$$

En el caso específico de reducción de óxidos de hierro, la reacción es reversible, o sea, cualquier aumento de presión del gas oxidado desde su valor en el equilibrio, reoxidará la capa de productos de reducción. La reversibilidad puede expresarse como:

$$J = \frac{4\pi r_A^2}{RT} [k_v P_A' - k_i' P_B'] \quad (6)'$$

donde k_v y k_i' son constantes de velocidad hacia adelante y hacia atrás (ver ecs. (1)), P_A' y P_B' son las presiones de A y B en la interfase de reacción.

La constante de equilibrio está termodinamicamente definida como:

$$K_e = \frac{k_v}{k_i'} = \frac{P_B'}{P_A'} \quad (7)$$

ya que en equilibrio $k_v P_A' = k_i' P_B'$

Substituyendo (7) en (6)':

$$J = \frac{4\pi r_A^2}{RT} k_v [P_A' - P_B'/K_e] \quad (8)$$

Para una reacción de primer orden $[k_v] = \text{cm}/\text{seg}$

Esta "constante" de velocidad verdaderamente describe la velocidad de la reacción química en función de la temperatura, así:

$$k_r = k_{r,0} \exp[-E/RT]$$

donde $k_{r,0}$ es el valor de k_r a algún valor de T tomado como referencia, y E es la energía de activación para la reacción. O sea, aquí se ve que la reacción química es un proceso termodinámicamente activado (ver ecs. obtenidas para k_r , secc. 3.2.6).

Desde las ecs. (4), (5)' y (8) se ve que las fuerzas directoras para que se sucedan dichos subprocesos son las diferencias de presiones. Con el propósito de eliminar las presiones en sitios intermedios entre la corriente gaseosa y la presión de equilibrio termodinámico, y una vez expresadas todas las ecuaciones en función de los mismos parámetros se resuelve algebraicamente el problema. No se olvide la suposición de la seriación de los subprocesos.

Con las suposiciones adicionales: $P_A' + P_B' = 1 \text{ atm}$ y $P_A'' + P_B'' = 1 \text{ atm}$; substituyendo en la ec. (8) se tiene:

$$J = \frac{4\pi v_1^2}{RT} k_r \left[P_A' \left(1 + \frac{1}{k_e}\right) - P_A'' \left(1 + \frac{1}{k_e}\right) \right] \quad (8)'$$

Así, resolviendo para:

$$\frac{P_A'' - P_A'}{J} = \frac{RT}{4\pi v_1^2} \frac{1}{D_{AB}} = \frac{P_A'' - P_A'}{J} = \frac{(v_1 - v_0) RT}{v_0 v_1 D_{AB}} = \frac{P_A' - P_A''}{J} = \frac{RT}{k_r 4\pi v_1^2 \left(1 + \frac{1}{k_e}\right)}$$

se obtiene:

$$J = \frac{P_A'' - P_A'}{\frac{RT}{4\pi v_1^2} \left\{ \frac{1}{D_{AB}} + \frac{(v_1 - v_0) 4\pi}{D_{AB} \left(\frac{v_1}{v_0}\right)} + \frac{1}{\left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2 k_r \left(1 + \frac{1}{k_e}\right)} \right\}} \quad (9)$$

Bajo estas condiciones se puede definir un coeficiente de velocidad total, k_{ov} :

$$J = \frac{4\pi v_1^2}{RT} k_{ov} (P_A'' - P_A')$$

$$\text{donde } k_{ov} = \frac{1}{\frac{RT}{4\pi v_1^2} \left\{ \frac{1}{D_{AB}} + \frac{(v_1 - v_0) 4\pi}{D_{AB} \left(\frac{v_1}{v_0}\right)} + \frac{1}{\left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2 k_r \left(1 + \frac{1}{k_e}\right)} \right\}} \quad (10)$$

La ec. (9) fue derivada para el caso en que solo hay dos componentes gaseosos los cuales se difunden en sentido opuesto (contradifusión) equimolarmente. Cuando existe un tercer componente en la mezcla gaseosa, el flujo difusivo de cada uno de los componentes es afectado por los otros dos. Utilizando las ideas de teoría cinética de gases, puede llegar a verse como los flujos se afectan directamente por

los valores medios de las secciones transversales de las moléculas participantes.)³

Así, al intentar derivar una ec. general de velocidad para una mezcla gaseosa con un tercer componente inerte, (como N_2 , H_2O , Ar) es necesario considerar todos los 5 pasos mencionados anteriormente, o sea, ya no es posible acoplar las difusividades de los dos gases, oxidado y reductor.

Spitzer³ ha derivado ecuaciones generalizadas en las cuales supone que las resistencias debidas a la difusión a través de la capa frontal y la capa de productos sólidos para gases-producto y para gases-reactivo son diferentes. Así, la constante de velocidad total es:

$$\frac{1}{k_{v_0}} = \frac{l}{D_M} + \frac{(r_i - r_0) 4 \pi}{D_M^p \left(\frac{r_i}{r_0}\right)} + \frac{1}{\left(\frac{r_i}{r_0}\right)^2 K_r \left(1 + \frac{1}{K_e}\right)}$$

Donde D_M es la difusividad combinada en la capa estacionaria de gas y D_M^p es la difusividad porosa combinada en la capa de productos sólidos de reacción.

Estos términos los define Spitzer así:

$$\frac{l}{D_M} = \frac{l}{D_{A-BC}} + \frac{l}{D_{B-AC} K_e} \quad ; \quad \frac{l}{D_M^p} = \frac{l}{D_{A-BC}^p} + \frac{l}{D_{B-AC}^p K_e}$$

donde D_{A-BC} y D_{B-AC} son los coeficientes de difusión para A y B en la mezcla ternaria en la capa límite y D_{A-BC}^p y D_{B-AC}^p son los coeficientes de difusión porosa en la mezcla ternaria en la capa de productos sólidos.

Referencias:

- 1.- T. Rosenquist : Principles of extractive metallurgy, McGraw Hill, (1975), pp. 273-276.
- 2.- Hense, R. : Thermodynamik der irreversiblen prozesse (Fort-schritte der phys. chem., vol. C) Darmstadt, (1965).
- 3.- R.H. Spitzer, F.S. Manning y W.O. Whilbrook : Trans. AIME 236, 726, (1966).

Bibliografía:

- S.M. Walas : Reaction kinetics for chemical engineers, McGraw Hill, 1959.
- G.W. Castellan : Physical chemistry, 2nd. ed., Addison-Wesley, 1975
- R.B. Bird, W.E. Stewart y E.N. Lightfoot : Transport phenomena, John Wiley and Sons, 1960.
- J. Szekeley, J.W. Evans y H.Y. Sohn : Gas solid reactions, Academic Press, 1976
- J. Szekeley y N.J. Themelis : Rate phenomena in process metallurgy, John Wiley and Sons, 1971.
- O Levenspiel : Chemical reacton engineering, John Wiley and Sons, 1962.

3.2.1.- Transporte de masa a través de la capa límite de flujo gaseoso.

Cuando un aglomerado de óxido de hierro, (pelet o sinter) se introduce dentro de una corriente de gas reductor (p.e. hidrógeno), el primer efecto que se hace evidente es la formación de una delgada película de gas sobre la superficie externa del aglomerado, la cual se denomina capa límite de flujo gaseoso. La velocidad del gas en esta capa varía desde cero en la superficie externa de la partícula hasta su valor máximo al fin de la capa límite, el cual es igual al de la corriente principal. La formación de esta película se atribuye a la viscosidad del gas, (1), figura # 1 . Dado que las moléculas del gas reductor que se encuentran junto a la superficie sólida están prácticamente en reposo, serán consumidas rápidamente por la reacción química de reducción, con la consiguiente aparición de gas producto. Este agotamiento y enriquecimiento simultáneo de gases reactivo y producto, en la superficie de la partícula, genera gradientes en la concentración de ambos gases en dirección perpendicular a la capa límite . Ahora, dado que la presencia de gradientes de concentración es condición necesaria para la ocurrencia de transporte de masa (i.e. difusión), se establecerá entonces un flujo de gas reactivo desde la corriente principal de gas hasta la superficie de la partícula y un flujo de gas producto desde la superficie de la partícula hasta la corriente principal de gas. Este flujo a contracorriente es equimolar, (i.e. el mismo número de moles de gas reactivo y de gas producto, viajan en sentidos contrarios) , debido a la estequiometría de las reacciones de reducción. Se puede decir equivalentemente, que en una mezcla binaria de gases, (uno reactivo y otro producto) en la capa límite de flujo gaseoso aparecen diferencias locales en las presiones parciales de ambos gases.

Sean c_1 y c_2 las concentraciones, (en moles/cm³) de los gases reactivo y producto , (o sean p_1 y p_2 las presiones parciales

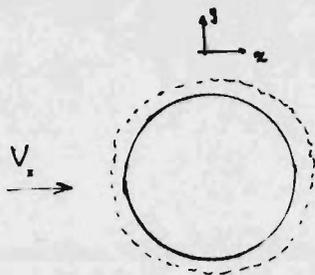


Figura 1 ; Capa límite

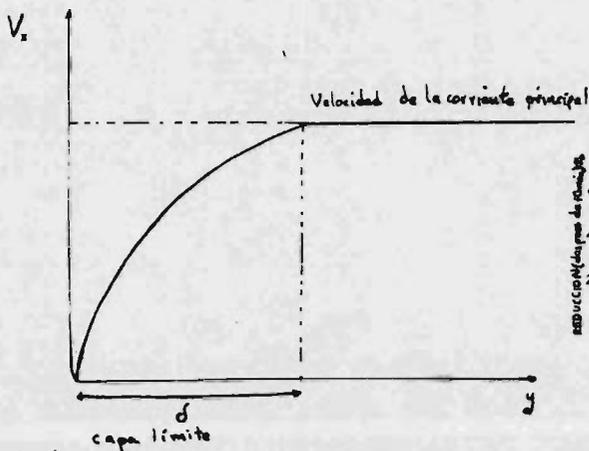


Figura 3 ;

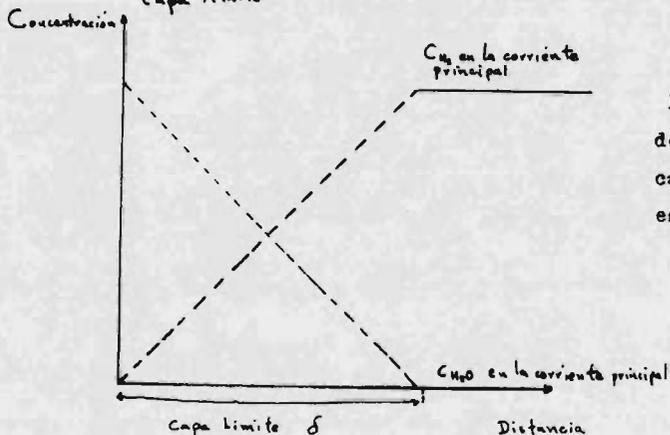
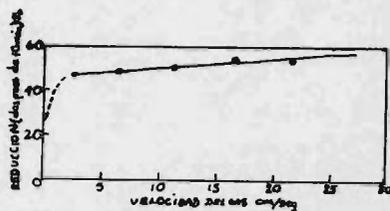


Figura 2 ; Perfiles de concentración en k capa límite al estado estacionario

de ambos gases } . La cantidad de materia transportada por unidad de área por unidad de tiempo a lo largo del espesor de la capa límite, viene dada por la primera ley de Fick, (2) ;

$$J_1 = - D_{12} \frac{dc_1}{dx} = - D_{12}/RT \frac{dp_1}{dx}$$

$$J_2 = - D_{21} \frac{dc_2}{dx} = - D_{21}/RT \frac{dp_2}{dx}$$

dado que la mezcla es binaria, es sencillo mostrar que; (2b)

$$D_{12} = D_{21}$$

Ahora bien, dado que el valor del coeficiente de difusión determina el flujo, es importante su determinación. Es posible estimar el valor de D_{12} por medio de la aplicación de conceptos de la teoría cinética de los gases; el argumento es como sigue, (3);

Cuando existe variación en la concentración de gas reactivo a lo largo del espesor de la capa límite, la diferencia en la concentración de este gas en los extremos de la capa es;

$$\int_0^{\delta} \frac{dc_1}{dx} \quad \delta \text{ es el espesor de la capa}$$

y la diferencia en concentración a lo largo de una distancia x_0 es;

$$x_0 \frac{dc_1}{dx}$$

Si seleccionamos ahora un volumen de control en forma de prisma de área A y de altura x_0 , donde el área A es paralela a la superficie externa de la partícula, tendremos que la probabilidad de que una molécula situada en la base del prisma, a causa del flujo unidireccional, entre al volumen de control es $1/2$, y así la cantidad de moléculas que atraviesan el área A hacia adentro del volumen de control, por mol de gas es;

$$1/2 N_0 \bar{v}_1$$

donde \bar{v}_1 es la velocidad media de las moléculas de gas.

y N_0 es el número de Avogadro.

Ahora la diferencia en concentración por mol de gas, a lo largo de x_0 , es:

$$x_0/N_0 \, dc_1/dx$$

así, el número de moles de gas transportados a través del área A en la unidad de tiempo es igual al producto de la diferencia en concentración por el número de moléculas transportadas, i.e.:

$$x_0/N_0 \, dc_1/dx = 1/2 \, N_0 \, \bar{v}_1 = 1/2 \, x_0 \, \bar{v}_1 \, dc_1/dx$$

si consideramos ahora que la distancia promedio sobre la cual se efectúa la transferencia de masa es la trayectoria libre media de las moléculas, λ , entonces $x_0 = \lambda$ y así igualando el último resultado con la primera ley de Fick, se obtiene:

$$J_1 = -D_{12} \, dc_1/dx = 1/2 \, \lambda \, \bar{v}_1 \, dc_1/dx$$

de donde, por comparación y evitando considerar el sentido del flujo, se tiene:

$$D_{12} = 1/2 \, \lambda \, \bar{v}_1$$

Esta última ecuación ilustra la relación que existe entre el coeficiente fenomenológico de transferencia de masa y las propiedades moleculares del gas difusor, así, entonces la determinación de D_{12} se efectúa una vez evaluadas λ y \bar{v}_1 , esto se hace a continuación:

La expresión para la velocidad media se obtiene de la teoría cinética, a partir de la ley de distribución de velocidades de Maxwell & Boltzmann y es: (4)

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

y la trayectoria libre media, obtenida de la consideración de las colisiones moleculares, es: (5);

$$\lambda = \frac{1}{N_0 \pi (c_1 \sigma_1^2 \sqrt{2} + c_2 \sigma_1^2 \sqrt{1 + M_1/M_2})}$$

donde

σ_1 y σ_2 son los diámetros de colisión de las moléculas de los gases 1 y 2 .

y M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los gases.

Sustituyendo ahora estos dos últimos resultados en la antepenultima fórmula, se obtiene:

$$D_{12} = \frac{1}{N_0 2 \pi (c_1 \sigma_1^2 \sqrt{2} + c_2 \sigma_2^2 \sqrt{1 + M_1/M_2})} \left(\frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{1/2}$$

Sin embargo, Engell, basado en Present propone la siguiente ecuación la cual fue derivada considerando a las moléculas como esferas rígidas y resolviendo simultáneamente las ecuaciones de transferencia de momento y de masa, (6);

$$D_{12} = \frac{3}{8 (c_1 + c_2) \sigma_n^2 N_0} \left(\frac{RT (M_1 + M_2)}{2\pi M_1 M_2} \right)^{1/2}$$

de la cual, si se considera que $c_1 + c_2 = P/RT$ y que $\sigma_n = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ se obtiene ;

$$D_{12} = \frac{3}{8 \sigma_n^2 P N_0} \left(\frac{M_1 + M_2}{2\pi M_1 M_2} \right)^{1/2} (RT)^{3/2}$$

Sustituyendo los valores de las constantes en esta última ecuación Engell obtiene finalmente ;

$$D_{12} = 1.86 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2} \left(M_1 + M_2 / M_1 M_2 \right)^{1/2}$$

El hecho de que estas formulas han sido obtenidas considerando a las moléculas como esferas rígidas, provoca frecuentemente que exista mala correlación entre los coeficientes de difusión y la temperatura. Es posible obtener mejores estimadores de D_{12} considerando otros modelos de interacción entre las moléculas; en la literatura se citan por lo menos dos de ellos; el de Sutherland- van der Waals, en el cual se toma en cuenta la dependencia de σ_{12} con la temperatura, y el de Lennard- Jones de atracción a grandes distancias y repulsión a pequeñas, en el cual se considera también la funcionalidad de σ_{12} con la temperatura, en la forma de la siguiente ecuación; (7) ;

$$\sigma_{12} \sim T^{-1/\nu - 1}$$

Así entonces, si se considera que la concentración total de la mezcla gaseosa es constante, de la primera ecuación para D_{12} se tiene:

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

pero si es la presión total de la mezcla la que es considerada constante, de la tercera ecuación para D_{12} resulta:

$$D_{12} \sim T^{3/2}$$

y si se usa el modelo de Lennard- Jones, se encuentra que, para $P = \text{cte.}$

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

Chapman & Cowling han efectuado cuidadosas medidas para determinar los valores del exponente ν en mezclas binarias de gases, así, para moléculas muy parecidas a esferas rígidas $\nu = \infty$ y para una gran cantidad de otras mezclas los valores variaron entre 5 y 9, así, la dependencia de D_{12} con la temperatura puede ser expresada finalmente como:

$$D_{12} \sim T^n \quad \text{con} \quad 1.75 < n < 2$$

Existen en la literatura varias ecuaciones para el coeficiente de difusión de gases en mezclas binarias, se citarán aquí algunas de ellas con fines comparativos.

Hirschfelder, (Ref. 3b , pag. 53) propone la siguiente ecuación:

$$D_{12} = 0.93 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2 W} \left(M_1 + M_2 / M_1 M_2 \right)^{1/2}$$

en la cual los valores de σ_{12} y de W pueden ser obtenidos de la literatura.

Bird et al. proponen (sin deducir) la siguiente ecuación basados en el modelo de esferas rígidas, (8) :

$$D_{12} = 2/3 \left(R^3 / M_0^3 \pi \right)^{1/2} \left(1/2M_1 + 1/2M_2 \right) \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2}$$

Szekely y Bird separadamente, pero basados en Chapman & Cowling proponen una que parece ser bastante exacta y es, (9) :

$$D_{12} = 1.8583 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 (1/M_1 + 1/M_2)}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{D_{12}}}$$

en la cual, los valores de $\Omega_{D_{12}}$ se obtienen de las tablas del libro de Bird. (ver Ref, 1.ª, apéndice).

Szekely & Themelis, basados en los resultados de Gilliland, proponen la siguiente ecuación semiempírica ; (10) :

$$D_{12} = \frac{0.0043 T^{3/2}}{P \left(V_1^{1/3} + V_2^{1/3} \right)^2} \left(1/M_1 + 1/M_2 \right)^{1/2}$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares de los gases 1 y 2. Los valores de estos volúmenes pueden encontrarse en la referencia 1.a, pag. 369. La otra ecuación proporcionada por Szekely, es la derivada por Andrussov, la cual ha probado ser exacta hasta un 2% de desviación, esta es:

$$D_{12} = \frac{0.0606 T^{1.78}}{P \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)^2 \sqrt{M_1 M_2}}$$

Algunas expresiones más para D_{12} pueden encontrarse en las referencias (11) o en el manual de ingeniería química de Ferry.

A continuación se reproduce una tabla dada por Engell (Ref. 3.b , pag. 54) en la que se muestran valores de D_{12} y de λ para mezclas gaseosas binarias, involucradas en la reducción de minerales de hierro:

Temperatura		D_{12} (cm ² /seg)			
°C	K	CO/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /H ₂ O	CO/CO ₂
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

		$\lambda \cdot 10^5$ (cm)			
°C	K	CO/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /H ₂ O	CO/CO ₂
500	773	2.64	3.34	3.57	2.63
700	973	3.58	4.44	4.76	3.71
900	1173	4.52	5.62	6.01	4.91
1100	1373	5.53	6.84	7.32	6.22

Puede ahora evaluarse el flujo de gas reductor a través de la capa límite de flujo gaseoso usando la primera ley de Fick y efectuando un balance de materia dentro de un elemento diferencial de volumen en la capa límite. Para hacer esto es necesario conocer la relación funcional que existe entre la concentración del gas y la distancia a lo largo del espesor de la capa límite, esto se hace a continuación siguiendo un tratamiento dado por Bird et al. (12) ;

El flujo de gas a través de la capa límite de flujo gaseoso viene dado por la primera ley de Fick, (Ref. 1.b , Sec. 11.1.4) , i.e.:

$$J_1 = - D_{12} dc_1/dx$$

Un balance de masa en un elemento diferencial de volumen de area A paralela a la superficie solida, y de espesor dx , da, al estado estacionario:

$$A J_1|_x - A J_1|_{x+dx} = 0$$

dividiendo esta ecuación entre $A dx$ y recordando la definición de derivada, se obtiene para el elemento diferencial de volumen, al estado estacionario, (i.e. sin acumulación) ;

$$dJ_1/dx = 0$$

sustituyendo la primera ley de Fick en esta ecuación y considerando que el coeficiente de difusión no depende de la concentración, se tiene:

$$- D_{12} d^2c_1/dx^2 = 0 \quad \text{o bien} \quad d^2c_1/dx^2 = 0$$

la integración de esta última ecuación da:

$$c_1 = Ax + B$$

donde A y B son constantes de integración y la ecuación es una solución general de la ecuación diferencial de balance .

Así, puede verse que la hipótesis de estado estacionario predice una relación lineal entre la concentración del gas reactivo y la distancia medida a lo largo del espesor de la capa límite. El siguiente paso es obtener la solución particular de la ecuación de balance, para hacer esto, se considerarán las siguientes condiciones límite:

$$\text{C.L. 1} \quad \text{en } x = 0 \quad , \quad c_1 = c_{1s}$$

$$\text{C.L. 2} \quad \text{en } x = \delta \quad , \quad c_1 = c_{1g}$$

donde c_{1s} es la concentración de gas reductor en la superficie sólida y c_{1g} es la concentración de gas reductor en el extremo de la capa límite, la cual es igual a la concentración en la corriente principal de gas. Usando estas condiciones en la solución general dada arriba, se obtiene:

$$B = c_{1s} \quad \quad A = (c_{1R} - c_{1s})/\delta$$

y así:

$$c_1 = (c_{1R} - c_{1s})/\delta (x) + c_{1s}$$

derivando esta última ecuación y sustituyendo el resultado en la primera ley de Fick, se obtiene:

$$J_1 = -D_{12} (c_{1R} - c_{1s})/\delta$$

o en términos de presiones parciales:

$$J_1 = -D_{12}/RT (p_{1R} - p_{1s})/\delta$$

En estas últimas ecuaciones la diferencia en concentraciones (o en presiones parciales) se interpretan como las fuerzas promotoras (o directoras) del proceso de transporte de masa, (ver fig. # 2).

De la última ecuación, puede escribirse:

$$J_1 = \beta \Delta p / RT \quad \text{donde} \quad \beta = D_{12} / \delta$$

La cantidad β de esta ecuación se conoce como el coeficiente de transferencia de masa, el cual queda así definido, (13).

En general es posible expresar la dependencia del coeficiente de transferencia de masa con las variables involucradas con el proceso de transporte de masa, en la siguiente forma, (14) :

$$\beta = \text{cte. } \mu^a D_{12}^b \rho^c D^d v^e \dots$$

donde

- μ es la viscosidad de la mezcla gaseosa
- ρ es la densidad " " "
- v es la velocidad de la corriente principal de gas
- D es el diametro de la partícula de mineral

Por medio del análisis dimensional, (15) es posible expresar β de una forma sencilla, usando números adimensionales. El análisis dimensional se fundamenta en lo siguiente:

- a) Las unidades de medida de las distintas cantidades físicas de un sistema se encuentran interrelacionadas.
- b) Toda ecuación física debe ser dimensionalmente homogénea.
- c) Toda ecuación física, dimensionalmente homogénea puede expresarse en términos de una cierta cantidad de números adimensionales.

Aplicando el análisis dimensional al caso de transferencia de masa a través de la capa límite de flujo gaseoso, se obtienen las siguientes relaciones entre los diferentes números adimensionales involucrados, (16):

$$Sh = f (Re, Sc) \quad \text{para convección forzada}$$

$$Sh = f (Gr, Sc) \quad \text{para convección natural}$$

$$Sh = f (Re, Gr, Sc) \quad \text{para convección combinada}$$

Los números adimensionales de las fórmulas de arriba vienen dados por, (17) :

$$Sh = \beta D / D_{12} \quad Re = D v \rho / \mu \quad Sc = \mu / \rho D_{12}$$

$$Gr = g D^3 \rho^2 \beta' \Delta c_1 / \mu^2$$

donde

g es la aceleración de la gravedad

β' representa el cambio de densidad con la concentración, i.e

$$\beta' = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_T$$

Del análisis dimensional es imposible determinar la forma de las funciones de la página anterior, de modo que esto tiene que hacerse experimentalmente, así, para esferas en una corriente de gas, Frössling encontró:

$$Sh = 2 + 0.552 Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

y Ranz & Marshall, (18) :

$$Sh = 2 + 0.60 Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

en el caso de convección forzada. Para el caso de convección natural, Szekely & Themelis, basados en Schütz, proponen la siguiente relación: (19)

$$Sh = 2 + 0.59 Gr^{0.25} Sc^{0.25}$$

Si la transferencia de masa se efectúa por convección natural y forzada, simultáneamente, las relaciones obtenidas son:

$$Sh = Sh_0 + 0.347 (Re Sc^{0.5})^{0.62}$$

donde

$$Sh_0 = 2 + 0.569 (Gr Sc)^{0.25} \quad \text{si } Gr Sc < 10^8$$

$$Sh_0 = 2 + 0.0254 (Gr Sc)^{0.5} Sc^{0.244} \quad \text{si } Gr Sc > 10^8$$

En conclusión, es posible establecer, de acuerdo con Rowe & Claxton (20) y con Engell (Ref. 3.b, pag. 57), que los datos de transferencia de masa desde un fluido hasta una partícula esférica, pueden ser representados por ecuaciones de la forma :

$$Sh = B + C Re^n Sc^m$$

donde B, C, n y m pueden tomar distintos valores, dependiendo de las condiciones del sistema. Así, por ejemplo si $v = 0$ entonces $Sh = 2$. Se ha encontrado experimentalmente que generalmente $B = 2$ y que para condiciones de flujo laminar $n = 0.50$ y $m = 0.33$ y para régimen turbulento $0.5 < n < 0.8$ y $m = 0.33$; de aquí se obtiene que en primera aproximación :

$$\beta \sim v^{0.5}$$

Para usar las relaciones entre números adimensionales dadas arriba se requiere información sobre las propiedades del sistema, en general es posible tener de inmediato los valores de D, v y ρ (por la ecuación de estado). La cuantificación del fenómeno depende así en última instancia de la determinación de D_{12} y de μ . La evaluación de D_{12} se efectúa con cualquiera de las formulas dadas para ello al comienzo de esta sección, (o, directamente de la tabla dada en esta sección).

Para la determinación de μ se han propuesto diferentes ecuaciones tanto teóricas como semiempíricas. Así, Szekely y Themelis y Bird basados en la teoría de Chapman y Enskog y usando el modelo de interacción de Lemard- Jones, proponen la siguiente ecuación para la viscosidad de un gas puro, (21) :

$$\mu = 2.67 \cdot 10^{-5} \sqrt{M T} / \sigma^2 \Omega_\mu$$

donde los valores de los diámetros de colisión σ y del parámetro Ω_μ se encuentran en las tablas B_1 y B_2 del libro de Bird et al.

La viscosidad de mezclas de gases, difiere de las de los componentes puros y puede, según Szekely y Themelis, ser calculada por la siguiente fórmula, (22) :

$$\mu_m = \frac{\sum_i X_i \frac{M_i^{1/2}}{M_i} \mu_i}{\sum_i X_i \frac{M_i^{1/2}}{M_i}}$$

donde

μ_m	es la viscosidad de la mezcla
μ_i	es la viscosidad del componente i cuando puro
X_i	es la fracción mol del componente i en la mezcla
M_i	es el peso molecular del componente i .

En el libro de Bird, (Ref. 1.b, pag. 24) aparece otra fórmula para el cálculo de viscosidades de mezclas de gases, la cual parece ser bastante exacta. Engell, (23), basado en Sutherland y Thiesen, propone por su parte la siguiente ecuación :

$$\mu_{12} = \mu_1 \left(1 + a_{12} \frac{X_2}{a_{11} X_1} \right)^{-1} + \mu_2 \left(1 + a_{21} \frac{X_1}{a_{22} X_2} \right)^{-1}$$

donde a_{jk} son constantes empíricas .

Engell, (24) propone además la siguiente expresión para la variación de la viscosidad de una mezcla gaseosa con la temperatura:

$$\mu_{12} = \mu_0 T^{3/2} \left(1 + S_{\mu}/T \right)^{-1}$$

donde los valores de S_{μ} se encuentran en tablas. El mismo Engell recomienda como referencia específica sobre viscosidad de gases, el trabajo de Staudte, (25) .

Así, una vez determinadas las variables μ_{12} y D_{12} , conociendo las condiciones en que se efectúa la reducción, es posible usar las relaciones entre números adimensionales dadas arriba y así determinar completamente la transferencia de masa a través de la capa límite de flujo gaseoso.

En la mayoría de los casos de interés práctico, las mezclas gaseosas utilizadas para reducir minerales de hierro, no son binarias y así por ejemplo la presencia de un tercer componente en una mezcla gaseosa originalmente binaria, afecta marcadamente las difusividades de los componentes originales, recíprocamente. Los gradientes de concentración de gases reactivo y producto provocan la difusión del tercer componente, (26).

Así, para el caso de un gas inerte (p.e. H_2) que se encuentre mezclado con los gases reactivo y producto de la reducción, Engell, basado en Gilliland, propone la siguiente ecuación, (27) ;

$$\log p_3/p_3' = (1 - D_{13}/D_{23}) R T J_1 \delta / P D_{13}$$

donde p_3 y p_3' son las presiones parciales del tercer componente extremos de la capa límite, y D_{13} y D_{23} son los coeficientes de difusión de los componentes 1 y 2 en el gas inerte. La variación en la presión parcial del gas inerte a lo largo del espesor de la capa límite de flujo gaseoso se debe al flujo equimolar de gases reactivo y producto que existe en la capa límite desde el comienzo de la reducción. Es notable el hecho de que los valores de p_3 y p_3' dependen del gas reductor utilizado, (ver Ref. 3.b. pag. 56-7).

Es posible determinar el efecto de la difusión en la capa límite sobre la rapidez global de reducción, usando la hipótesis de estado estacionario y considerando así que todo el material transportado a través de la capa límite, hacia la partícula, es consumido por la reacción química de reducción, (28). De esta manera se concluye que el transporte de masa a través de la capa límite de flujo gaseoso será significativo en el progreso de la reducción solo cuando la velocidad de la corriente principal de gas sea pequeña, a velocidades mayores que una cierta velocidad crítica, el efecto se vuelve despreciable, (ver fig. # 3) .

Para concluir, es importante mencionar que la cuantificación del transporte de masa a través de la capa límite es un área en la que la mayoría de los investigadores parecen estar bien de acuerdo .

REFERENCIAS.-

- 1)
 - a) J. Szekely & N. Themelis , " Rate phenomena in process metallurgy " Wiley, 1971, Cap. 1; Sec. 17.1 .
 - b) R. Bird, W. Stewart & E. Lightfoot, " Transport phenomena " , Wiley, 1960, Cap. 4 .
 - c) N. Themelis & W. Gauvin, " Mechanism of reduction of iron oxides " Trans. Can. Inst. Min. Metall. 65, 1962, 225-37 .
The Can. Min & Metall. Bull for July 1962, Montreal, pag. 444-56 .
 - d) R. Parker, " An introduction to chemical metallurgy " , Pergamon 1967, Sec, 6.6, pag. 248 .

- 2)
 - a) Referencia 1, Cap. 11 ; Ref. 2, Cap. 16
 - b) Ref. 3.b, pag. 50

- 3)
 - a) W. Moore, " Physical chemistry", 5 ed., Longman, 1972, Sec. 4.25
 - b) L. von Bogdandy & H. Engell, " The reduction of iron ores", Springer-Verlang, 1971, Sec. 1.2.2 .

- 4)
 - a) Ref. 3.a, Sec. 4.7 y 4.16
 - b) G. Castellan, " Physical chemistry " , 2 ed., 1972, Addison-Wesley Sec. 4.9 .

- 5)
 - a) Ref. 3.a, Sec. 4.22 .
 - b) A. Sommerfeld, " Thermodynamics and statistical mechanics", Academic Press, 1955, Sec. III.27 .

- 6)
 - a) Ref. 3.b, pag. 51 .
 - b) R. Present, " Kinetic theory of gases", McGraw-Hill, 1959, pag.55

- 7) Ref. 3.b, Sec. 1.2.2, pag. 52
- 8) Ref. 1.b. Sec. 16.4. pag. 510
- 9)
 - a) Ref. 1.b. pag. 511 .
 - b) J. Szekely, J. Evans & J. Sohn, "Gas- solid reactions", Academic Press, 1976, pag. 17 .
- 10) Ref. 1.a. Sec. 11.1.8, pag. 369 .
- 11)
 - a) W. Badger & J. Banchemo, "Introducción a la ingeniería química" McGraw-Hill, 1964, Sec. 8.7, pag. 386 .
 - b) T. Rosenqvist, "Principles of extractive metallurgy", McGraw-Hill 1974, Sec. 5.2. pag. 125-8 .
- 12) Ref. 1.b, Sec. 17.2 .
- 13)
 - a) Ref. 1.a, Sec. 12.4
 - b) Ref. 3.b, pag. 57
- 14) Ref. 1.a, Sec. 16.2, pag. 565-9
- 15) Ref. 14
- 16)
 - a) Ref. 1.a. Sec. 12.4.4. pag. 431
 - b) Ref. 9.b. Sec. 2.2. pag. 12
- 17) Ref. 1.a. tabla 16.4.5. pag. 590
- 18)
 - a) Ref. 1.a. Sec. 17.2.1. pag. 609-12
 - b) Ref. 9.b. Sec. 2.2, pag. 13-4
 - c) Ref. 1.c. pag. 447

- d) M. Tokuda, H. Yoshikoshi & M. Ohtani, "Kinetics of the reduction of iron ore", Trans. ISIJ, Vol. 13, 1973, pag.350
- 19) a) Ref. 1.a, Sec. 17.2.2, pag. 612
b) Ref. 9.b, Sec. 2.2, pag. 14
- 20) a) Ref. 9.b, Sec. 2.2, pag. 13
b) Ref. 3.b, Sec. 1.2.2, pag. 57
c) P. Rowe, K. Claxton & J. Lewis, Trans. Inst. Chem. Engrs. (London) 43, T 14, 1965 .
d) A. Hills, en "Heat and mass transfer in process metallurgy", Elsevier, 1966, pag. 50
- 21) a) Ref. 1.a, Sec. 1.3.1, pag. 14-6
b) Ref. 3.b, Sec. 1.4, pag. 19-26
- 22) Ref. 1.a, Sec. 1.3.1, pag. 14-6
- 23) Ref. 3.b, Sec. 1.2.2, pag. 58
- 24) Ref. 23
- 25) H. Staudte, Physikalisches-chemisches Taschenbuch. Leipzig, 1945
Vol. 1, pag. 1050-1
- 26) Ref. 3.b, Sec. 1.2.2, pag. 54-7
- 27) Ref. 26, pag. 56
- 28) Ref. 3.b, Sec. 2.2, pag. 124

3.2.2. - Transporte de calor a través de la capa límite de flujo gaseoso .

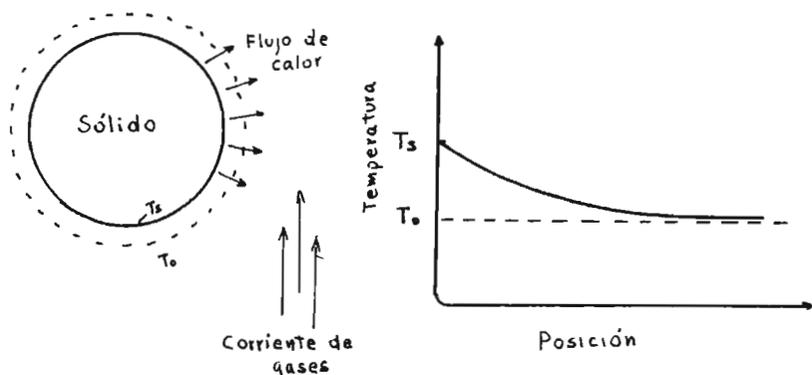
Muchas de las reacciones gas-sólido son suficientemente exotérmicas o endotérmicas de manera tal que el progreso de la reacción se puede ver afectada por las fluctuaciones de temperatura que acompañan el progreso de la reacción . Considerando la influencia de grado de reducción sobre la temperatura de la mena, Wiberg (1) ha observado que la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 es exotérmica, mientras que la reducción de Fe_3O_4 a FeO es endotérmica - la primera reducción apresurará por tanto el calentamiento de la mena , mientras que cuando la mena consiste de magnetita el calentamiento es retardado.

Siendo necesario que una cierta temperatura sea alcanzada para activar los procesos de la reacción global de reducción , la resistencia impuesta a la reducción por transferencia de calor debe actuar en paralelo a -- aquella impuesta por la reacción de reducción. Los primeros procesos de la reacción global de reducción son los de transferencia de calor y masa a través de la capa límite de flujo gaseoso . En esta sección estaremos interesados exclusivamente a partículas simples de óxido de hierro , para un tratamiento de transferencia de calor en camas empaquetadas, sueltamente, recurrir a la literatura provista por Jeschar (2), Beer (3) y recopilada por Bogdandy y Engell (4) .

Debido a la extrema dificultad involucrada en la resolución de ecuaciones diferenciales de transferencia de calor o debido a que por el momento la resolución de estas no es posible, el abordamiento de este problema requiere el uso de correlaciones empíricas que nos den -

información acerca del coeficiente de transferencia de calor .

Nosotros consideraremos una partícula cuya temperatura superficial es T_s , que se encuentra sumergida en una corriente gaseosa cuya temperatura mas alla del filme gaseoso es T_0 , como es mostrado en la figura (I) .



El coeficiente de transferencia de calor es la cantidad de calor transportado a través de una superficie con area de 1 cm. en la unidad de tiempo cuando existe una diferencia de temperatura de 1°C entre la superficie del espécimen y el gas , sus unidades son cal./cm.seg.°C . El flujo de calor J_q , entonces viene dado por

$$(1) \quad J_q = h (T_s - T_0)$$

donde J_q en unidades de cal./cm.seg. El coeficiente de transferencia de calor esta relacionado al número de Nusselt por la ecuación (2) ,

$$(2) \quad N_{Nu} = h d / k$$

donde d es el diámetro de la partícula esférica y k es la conductividad térmica del gas o de la mezcla de gases.

Schramm y Schäfer (5) han dado para la conductivi-

dad térmica en mezclas de gases la expresión

$$(3) \quad k = k_1 \left(I + \frac{n_1'}{n_2'} \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{11}} \right) \left\{ \frac{M_1 + M_2}{2M_2} \right\}^{1/2} \right)^{-1} +$$

$$k_2 \left(I + \frac{n_1'}{n_2'} \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{22}} \right) \left\{ \frac{M_1 + M_2}{2M_1} \right\}^{1/2} \right)^{-1}$$

k = conductividad térmica de la mezcla.

k_1, k_2 = conductividades térmicas de los gases 1 y 2.

n_1', n_2' = número de moléculas por cm. de los gases 1 y 2.

M_1, M_2 = pesos moleculares de los gases 1 y 2.

σ_{11}, σ_{22} = diametro efectivo de las moléculas 1 y 2.

σ_{12} = diametro efectivo en la colisión de una molécula-
1 con una molécula 2.

Esta fórmula esta en excelente concordancia con los experimentos.

La teoría cinética de gases muestra que

$$(4) \quad k = n_1' e_v \bar{v}_1 \bar{\lambda}_1 / 2 N_1$$

donde

e_v = calor específico molar a volumen constante del gas
1 .

$\bar{v}_1 = (8RT / \pi M_1)^{1/2}$ = velocidad media (teoría cinética) de
de las moléculas de gas 1 .

$N_1 = n_1' / e_v$ = número de Loschmidt (e_v es la concentración
del gas 1 en moles/cm³ .

$\bar{\lambda}_1$ = la trayectoria libre media de las moléculas de gas
1 en una mezcla de gas 1 y gas 2 (ver ecuación ()
de la sección (3.2.3.)) y es igual a

$$\bar{\lambda}_1 = 1 / (n_1' \pi \sigma_{11}^2 \sqrt{2} + n_2' \pi \sigma_{12}^2 (I + M_1 / M_2)^{1/2})$$

una fórmula similar se aplica para $\bar{\lambda}_2$ del gas 2 .

Desde teoría cinética de gases se tiene que

$$\sigma_{11}^2 = \sigma_{11\infty}^2 (1 + S_1/T)$$

$$\sigma_{12}^2 = [(\sigma_{11\infty} + \sigma_{22\infty})/2]^2 [1 + (S_1 S_2)^{1/2}/T]$$

donde $\sigma_{11\infty}$ es el diámetro efectivo de las moléculas de gas I como $T \rightarrow \infty$, etc., y S_1 , S_2 son las constantes de Sutherland para las moléculas de gas I y 2.

La dependencia funcional del coeficiente de transferencia de calor, puede ser expresada en función de números adimensionales.

Para convección forzada

$$N_{Nu} = f(N_{Re}, N_{Pr})$$

donde N_{Nu} = número de Nusselt = hd/k

N_{Re} = número de Reynolds = ud/ν

N_{Pr} = número de Prandtl = $C_p \mu / k$

h = coeficiente de transferencia de calor.

k = conductividad térmica del fluido.

C_p = calor específico a presión constante del fluido

Para convección libre

$$N_{Nu} = f(N_{Gr}, N_{Pr})$$

donde N_{Gr} = número de Grashof = $g\beta d^3 \Delta T / \nu^2$

g = aceleración de la gravedad

β = coeficiente de expansión térmica *

(para gases ideales $\beta = 1/T$, con T medido en la escala absoluta)

$\Delta T = T_0 - T_1$

ν = viscosidad cinemática del gas, ($\nu = \mu/\rho$).

ρ, μ = densidad del fluido, viscosidad

Un gran número de investigaciones han sido efectuadas para determinadas relaciones funcionales entre los-

los números adimensionales anteriores.

Frossling ha determinado la siguiente relación cubriendo números de Reynolds entre 2 y 1300

$$N_{Nu} = 2 + 0.552 N_{Re}^{0.5} N_{Pr}^{0.33}$$

Ranz y Marshall, correlacionaron sus datos experimentales por la ecuación

$$N_{Nu} = 2 + 0.6 N_{Re}^{1/2} N_{Pr}^{1/3}$$

sus experimentos estuvieron confinados a números de Reynolds entre 0 y 200, es notoria la semejanza de esta correlación con la dada por Frossling.

Para convección libre Schuts da la siguiente correlación

$$N_{Nu} = 2 + 0.59 (N_{Gr} N_{Pr}^{0.15})$$

A temperaturas altas la radiación térmica puede llegar a ser un mecanismo importante en la transferencia de calor entre la partícula de óxido y sus alrededores.

La rapidez a la cual se emite calor por radiación esta dada por la ley de Stefan-Boltzmann:

$$q_R = \tilde{\epsilon} \sigma T_s^4$$

donde q_R es el flujo radiante emitido por la superficie del sólido, $\tilde{\epsilon}$ es la emisividad de la superficie, σ es la constante de Boltzmann, $1.37 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \text{K}^4$ y T_s es la temperatura de la superficie del sólido en unidades absolutas.

La siguiente expresión se mantiene para describir el flujo radiante recibido por un pellet, colocado en una gran cavidad, la superficie la cual es isotérmica en presencia de gases no absorbentes:

$$(5) \quad q'_R = \tilde{\epsilon} \sigma (T_t^4 - T_s^4)$$

donde T_t es la temperatura de la pared de la cavidad y q'_R es el flujo radiativo neto, hacia la superficie del sólido. La situación descrita por la ecuación (5), es aproximadamente válida para la transferencia de calor a un pellet colocado en un horno -- tubular, de los comunmente usados en estudios de cinética de reducción.

Referencias:

- 1.- M. Wiberg: Jernkontorets Ann., 1940, vol. 124, pp. 179-212.
- 2.- R. Jeschar: Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1964), pp. 517-526.
- 3.- P. Beer: Diss. Clausthal 1965.- P. Beer y H. Krainer: Tech. Mitt. Krupp, Forsch.-Ber. 24 (1966) pp. 25-47.
- 4.- L. von Bogdandy y H.J. Engell: The Reduction of Iron Ores, Springer-Verlag, 1971, pp. 114-125.
- 5.- B. Schramm y K. Schäfer: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69 (1965), pp. 110-114.

3.2.3. - Transporte de masa en aglomerados .

3.2.3.I. - Difusión a través de poros .

Cuando la reacción en la interfase presenta una despreciable resistencia a el progreso de la reducción comparada con la contradifusión de gas reactivo y gas producto a y desde la interfase respectivamente, a través de la capa de productos de reducción, la rapidez global es determinada por el ultimo subproceso.

Si el reactivo sólido es no poroso hay una frontera bien marcada entre el corazón 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 incrementara 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 sera uniforme en toda la partícula y la reacción procederá a lo largo de toda ella, (ver secciones 3.2.9.2. y 3.2.9.3.) . 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 corazón no reaccionado-zona completamente reducida es la que corresponde a las condiciones de equilibrio.

El problema de la difusión a través

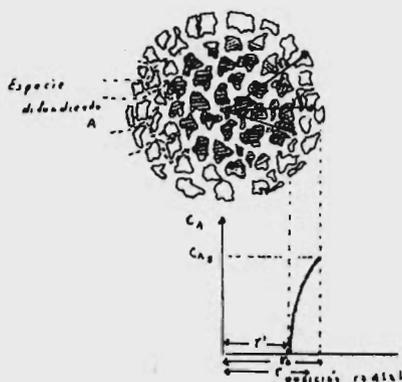
de la capa de productos de reacción es compleja. Existen divergencias acerca de cuales son las interfases de reacción gas-sólido y por tanto hasta donde difunde el gas reactivo. Edström (1), clama que la reacción -- gas-sólido ocurre solamente en la interfase hierro-wustita. Bitsianes y Joseph (2), Edstrom (3) y Spitzer (4) han propuesto teorías en donde se propone que la conversión de hematita y magnetita dentro de wustita resulta de la penetración de gas a todas las interfases entre las fases sólidas.

Udy y Lorig (5), postulan que la etapa controlante es la difusión interna de vapor de agua desde la zona de reacción a la corriente de gases. Joseph (6) ha reportado que la rapidez de reducción es directamente proporcional a la porosidad del espécimen, lo cual indica que en sus experimentos la difusión fue controlante.

La difusión a través de los poros de una sólido ha quedado establecida como un proceso de importancia en la reducción de óxidos de hierro. Un extensivo estudio sobre difusión intrapartícula ha sido ejecutado y ecuaciones de rapidez cuantitativas han sido dadas por Bogdandy y Janke (7) y Seth y Ross (8). Confirmaciones de que la difusión intrapartícula es controlante de la rapidez global de reducción han sido obtenidas El-Mehairy para reducción de hematita en hidrógeno a 800° C y por Kawasaki et al. para hematita sintética con 31% de porosidad de 700 a 1200° C en H₂ y en CO.

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 esta 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 capítulo se adoptara la primera forma, La figura (I), ilustra la difusión en poros .



La difusión en poros es un problema mucho mas complejo que la difusión molecular (ver sección 3.2.I.) . Los factores que la complican (9) son ;

- 1) El volumen ocupado por los sólidos no es disponible para transferencia difusiva.
- 2) La trayectoria de los gases no sigue una linea 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 bastante pequeños (tal que la trayectoria libre media de las moléculas es comparable al diámetro de los poros) las leyes de difusión molecular no se aplicaran mas, pero la difusión de Knudsen llega-

a ser mas importante . Bajo este regimen las colisiones entre las moléculas y las paredes de los poros son mas-frecuentes que aquellas sucediendo entre las moléculas-mismas.

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

La aproximación usualmente tomada en el tratamiento de difusión en poros es asumir que las leyes de difusión molecular son obedecidas en un medio poroso y trabajar en términos del coeficiente de difusión efectiva o de difusión en poros. El coeficiente de difusión en - poros es menor que el coeficiente difusión molecular binario , factores considerando las complicaciones introducidas por la presencia del medio poroso sobre el coeficiente de difusión binario tienen que ser considerados en la evaluación del coeficiente de difusión en poros. Una forma simplificada de abordar el problema de difusión en poros envuelve el uso de las ecuaciones (1) y (2)

$$(1) \quad D_p = D \cdot \tau \cdot \epsilon$$

donde D_p es el coeficiente de difusión en poros, D es el coeficiente de difusión molecular binario, τ es el - volumen relativo de los poros i.e. el volumen de los - poros relativo al volumen del aglomerado y ϵ 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 λ 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, en la ecuación (*) de la sección 3.2.I., así el coeficiente de difusión de Knudsen queda dado por,

$$(2) \quad D_{K,i} = \frac{d}{4} \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2}$$

La figura (2) indica el efecto del tamaño de partícula del aglomerado sobre el coeficiente de difusión en poros. Es 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), $D_{K,i}$ es directamente proporcional al tamaño de partícula. Existe una región intermedia entre ambos casos.

La figura (3), muestra el flujo difusivo de etileno en mezclas etileno-hidrógeno a través de un tapón poroso a varias presiones. Se ve que el coeficiente de difusión de Knudsen es predominante a bajas presiones, mientras que la difusión molecular es importante a presiones elevadas. Estas observaciones concuerdan con lo dicho previamente, ya que a menor presión mayor será la trayectoria libre media de las moléculas.

Cuando el gas reductor ha pasado la capa fronteriza de flujo gaseoso o la velocidad de la corriente es la crítica de tal manera que la resistencia por difusión a lo largo de la capa límite es despreciable y constante, - la reacción se podrá efectuar en la superficie del sólido

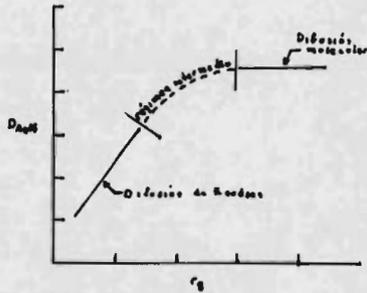


Fig. 2 Gráfica ilustrativa de difusividad efectiva contra tamaño de grano para la difusión en un medio poroso granular, (9)

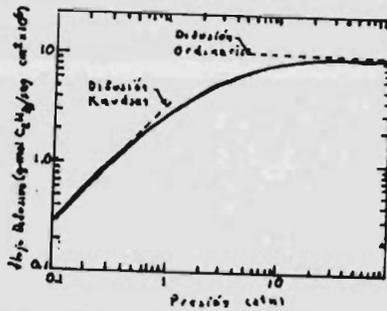


Fig. 3 Flujo difusivo de etileno en mezclas etileno - hidrógeno a través de un lecho poroso a varias presiones, (10).

do, si la pieza es suficientemente grande y el tamaño de poro suficientemente pequeño la reacción gas-sólido procedera sobre una interfase marcadamente definida, a la manera topoquímica. Bajo estas condiciones el grado de reducción de las fases disminuye como uno se mueve hacia el centro del pellet, el grado de reducción depende de la composición del gas reductor y de la temperatura, así la capa externa de productos podra ser bien hierro o bien óxidos menores.

Si C_1^* y C_2^* son las concentraciones de gas reactivo y gas producto en la corriente gaseosa respectivamente y C_1^* y C_2^* son las concentraciones correspondiendo al equilibrio de la reacción en la superficie donde ésta se efectua y además sabiendo que la difusión de gases reactivos y gas producta es equimolecular en todas las etapas de reducción de óxidos de hierro podemos plantear las siguientes ecuaciones,

$$(3) \quad J_1 = -J_2$$

$$(4) \quad J_1 = D_1 \frac{dC_1}{dx} = \frac{D_1}{l} (C_1^* - C_1^*)$$

$$(5) \quad J_2 = D_2 \frac{dC_2}{dx} = \frac{D_2}{l} (C_2^* - C_2^*)$$

donde J es el flujo de gas en $gr./cm.seg.$, l denota la longitud de la trayectoria de difusión i.e. la longitud de los poros o el espesor aparente de capa de difusión. El sistema de coordenadas es escogido tal que el eje X sea perpendicular a la superficie del óxido y se extiende a lo largo del eje de los poros considerados como cilindricos. Bajo las condiciones de temperatura, presión y concentración de la mezcla constantes se pueden adoptar las siguientes condiciones,

$$(6) \quad C_1^* + C_2^* = C_1^* + C_2^* = C ; P_1^* + P_2^* = P_1^* + P_2^* = P$$

introduciendo la constante de equilibrio

$$(7) \quad K = C_1^*/C_1^* = P_1^*/P_1^*$$

sustituyendo (7) dentro de (4)

$$(8) \quad J_1 = -\frac{D_1}{l}(C_1^0 - KC_1^*)$$

sustituyendo (6) en (8)

$$(9) \quad J_1 = -\frac{D_1}{l}(C_1^* + C_1^* - C_1^0 - K(C_1^* + C_1^* - C_1^0))$$

considerando que $C_1^* + C_1^* = C_1^* + C_1^*$, haciendo simplificaciones y multiplicando por $I+K/I+K$, se obtiene,

$$(10) \quad J_1 = -\frac{D_1}{l}(C_1^0(I-K) - K C_1^* + KC_1^*)(I+K/I+K)$$

multiplicando los dos terminos entre corchetes y considerando que $K C_1^* = K C_1^*$, llegamos a,

$$(11) \quad J_1 = -\frac{D_1}{l} \left(\frac{I}{I+K} (C_1^0 - K^2 C_1^0 - KC_1^0 - K^1 C_1^* + K^1 C_1^* + K^1 C_1^*) \right)$$

rearrreglando (11),

$$(12) \quad J_1 = -\frac{D_1}{l} \frac{I}{I+K} (C_1^0 - KC_1^0 + K^1(-C_1^0 - C_1^* + C_1^* + C_1^*))$$

el término multiplicado por K^1 es igual con cero, así que

$$(13) \quad J_1 = -\frac{D_1}{l} \frac{C_1^0}{I+K} \left(I + K \frac{C_1^*}{C_1^0} \right)$$

De (13) se ve que si el término $K C_1^*/C_1^0$ es muy pequeño o constante el flujo de difusión será directamente proporcional a la concentración del gas reactivo en la corriente de gases C_1^0 o a la presión parcial $P_1^0 = C_1^0/RT$ del gas reactivo.

Si C_1^0 o P_1^0 cambian debido a una variación en la relación de presiones parciales P_1^0/P_1^* , la proporcionalidad a que se ha hecho referencia deja de ser válida.

Poniendo (13) en función de las presiones parciales - se obtiene

$$(I4) \quad J_i = - \frac{D_i \cdot I}{l \cdot RT} \left(\frac{P_i^{\circ} - K P_i^{\circ}}{I + K} \right)$$

sustituyendo P_i° por $P_i^{\circ} + P_i^{\circ} - P_i^{\circ}$, considerando la igualdad $-P_i^{\circ} + P_i^{\circ} = P$ y reorganizando, se llega a,

$$(I5) \quad J_i = - \frac{D_i \cdot I}{l \cdot RT} \left(I - \frac{K}{I+K} \frac{P}{P_i^{\circ}} \right)$$

esta expresión nuevamente muestra que el flujo difusivo es proporcional a P_i° si $K/I + K \cdot P/P_i^{\circ}$ es pequeño comparado con I , lo cual sucede solamente cuando el valor de la constante de equilibrio K es mucho menor que I , ya que el término P/P_i° nunca puede ser menor que I . El valor de K es pequeño comparado con I solamente para la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y para la reducción de Fe_3O_4 a FeO a elevadas temperaturas (II). La dependencia del flujo difusivo sobre la temperatura viene dado por la dependencia que sobre ésta tienen el coeficiente de difusión y la constante de equilibrio. Bogdandy y Engell (II) dan la variación del término entre corchetes de la ecuación (I5) con la temperatura para $K = K (Fe/FeO)$ y para $K = K (FeO/Fe_3O_4)$, y con CO como agente reductor para dos valores de $P/P(CO)$ en cada caso.

La rapidez del proceso de reducción cuando es controlado por difusión en poros se ve afectada por la porosidad ν , por el factor de laberinto λ , por la temperatura y por composición del gas en las fronteras de la capa de productos, de tal manera que el flujo difusivo a través de un pellet esférico viene dado en moles/seg. por la ecuación,

$$(I6) \quad J_i = - 4 \pi r^2 D_{i,p} \frac{dC_i}{dr}$$

donde $D_{i,p} = D_i \nu \lambda$ es el coeficiente de difusión en poros del gas i .

Sean C_i' y C_i'' las concentraciones de el gas reductor en la superficie mas exterior y en la mas interior de la

de la capa de productos de reducción y sea r el radio mostrado en la figura (I).

En la reducción controlada por difusión intrapartícula es razonable considerar que no ocurre reacción química en la capa de producto sólido, bajo esta suposición y asumiendo que la difusión procede a través de un medio que se mantiene sin cambios en su estructura, (ver sección 3.2.8. para saber porque esta suposición no es muy valida y el porque de su uso a pesar de esto.) es posible decir que el proceso de difusión esta en estado quasi-estable. Entonces la ley de conservación de masa es valida para todas las especies químicas pasando a través de la capa y así la siguiente ecuación se mantiene.

$$(17) \quad \frac{d}{dr} (4 \pi r^2 D \frac{dC_i}{dr}) = 0$$

integrando (17) entre C_i' y C_i'' y entre r_0 y r' y asumiendo que la difusividad efectiva del reactivo gaseoso $D_{i,e}$, es independiente de r y de c , se obtiene.

$$(18) \quad J_i (1/r_0 - 1/r') = 4 \pi D_{i,e} (C_i' - C_i'')$$

la masa de oxígeno en el sólido no reaccionado en cualquier tiempo t es $4/3 \pi r_0^3 d$. Donde d indica el contenido de oxígeno en la mena en moles/cm³. De aqui la variación del número de oxígeno en la mena con el tiempo es,

$$(19) \quad \frac{dN_i}{dt} = \frac{dN_i}{dr'} \frac{dr'}{dt} = 4 \pi r_0^3 \frac{dr'}{dt}$$

sustituyendo dN_i/dt por J_i en la ecuación (18) y reorganizando,

$$(20) \quad \frac{r'}{r_0} (r_0 - r') \frac{dr'}{dt} = - \frac{D_{i,e}}{d} (C_i' - C_i'')$$

si la constante de equilibrio de la reacción es grande tal que K , en la superficie mas interna de la capa de producto se establece el equilibrio entre el gas producta, el gas reactivo y la mena y los productos de reducción, Wei-Kao Lu (12) apunta que el asumir la existencia de equilibrio en la interfase de

reacción es incorrecto ya que esto implicaría que la rapidez neta de reacción química fuera cero. En esta monografía se seguira el tratamiento de Bogdandy y Engell (II) y se considerara a C_i^* como la concentración de equilibrio del gas reductor y a C_i' como su concentración en la corriente libre. En este caso,

$$C_i^* = C_i^* \quad \text{y} \quad C_i' = C_i'$$

El grado de reducción esta definido por,

$$(21) \quad R = \frac{4/3 \pi r_0^3 \rho - 4/3 \pi r'^3 \rho}{4/3 \pi r_0^3 \rho} = 1 - \left(\frac{r'}{r_0}\right)^3$$

donde ρ es la densidad aparente del pellet. Si y es el espesor de la capa de producto tenemos que,

$$(22) \quad \frac{y}{r} = \frac{r_0 - r'}{r_0} = 1 - (1 - R)^{1/3}$$

y

$$(23) \quad r' = r_0 (1 - R)^{1/3}$$

derivando r' con respecto a R , obtenemos,

$$(24) \quad \frac{dr'}{dR} = -\frac{r_0}{3} (1 - R)^{-2/3}$$

de donde

$$(25) \quad dr' = -\frac{r_0}{3} (1 - R)^{-2/3} dR$$

sustituyendo (22), (23) y (25) en (20)

$$(26) \quad - (1 - R)^{1/3} \left[r_0 - r_0 (1 - R)^{1/3} \right] \frac{r_0}{3} (1 - R)^{-2/3} \frac{dR}{dt} = - \frac{D_{eff}}{d_0} (C_i' - C_i^*)$$

rearrreglando (26),

$$(27) \quad \frac{r_0^2}{3} \left((1 - R)^{1/3} - 1 \right) \frac{dR}{dt} = \frac{D_{eff}}{d_0} (C_i' - C_i^*)$$

debe tenerse en cuenta que en la derivación de la formula anterior se considero que el radio externo del pellet permanecio constante a lo largo de la reducción. Una solución que si considera la variación en el radio externo del pellet es la dada por Valesi y reproducida por Habashi (13). La

ecuación (27) es valida solamente cuando la porosidad de la capa reaccionada corresponde a la diferencia en volúmenes molares entre la mena y los productos de reducción. Un cambio en la estructura de poros con el tiempo es tomado en cuenta por medio de $D_{i,p}$, es decir considerando que ν y f dependen del grado de reducción.

Integrando (27), para $D_{i,p}$ constante y para las condiciones $R = 0$ cuando $t = 0$ y $R = R$ cuando $t = t$, llegamos a,

$$(28) \quad \frac{I}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(I-R)^{3/2}}{2} = \frac{D_D(C_1^0 - C_1^*)}{r_i^2 d} t$$

Si la geometría de nuestro espécimen es ahora la de una placa plana con los bordes mayores que su espesor r , de tal manera que se puede considerar que el área A de la superficie de reacción se mantiene constante con el paso del tiempo y si el proceso es controlado por difusión intrapartícula de manera que la rapidez de removimiento de oxígeno es proporcional al flujo de gas reductor, se tiene,

$$(29) \quad \frac{dn^{(e)}}{dt} = -J_i = A \frac{D_D(C_1^0 - C_1^*)}{l}$$

donde l el espesor de la capa de productos es igual a n / Ad y n es la cantidad de oxígeno removido y d es el oxígeno contenido en la mena en moles/cm.

Dado que,

$$(30) \quad \frac{dn^{(e)}}{dt} = \frac{dn^{(e)}}{dl} \frac{dl}{dt} = A d \cdot \frac{dl}{dt}$$

sustituyendo (30) en (29), obtenemos,

$$(31) \quad \frac{dl}{dt} = \frac{D_D(C_1^0 - C_1^*)}{d \cdot l}$$

Considerando el grado de reducción R , como igual al espesor de la capa entre un medio del espesor del espécimen,

$$(32) \quad \frac{dl}{dR} \frac{dR}{dt} = \frac{r_i}{2} \frac{dR}{dt} = \frac{2 D_D (C_1^0 - C_1^*)}{r d R}$$

Integrando (32) para $R=0$ cuando $t=0$ y $R=R$ cuando $t=t$,

$$(33) \quad R = \left(\frac{8D_1(C_1^0 - C_1^*)}{r_1^2 d_0} t \right)^{1/2}$$

como fue mencionado anteriormente la dependencia de R con la temperatura esta dada por la dependencia que con la temperatura tiene el coeficiente de difusión molecular D_1 el cual esta relacionado con el coeficiente de difusión en poros D_1^p , de la sección 3.2.I, se ve que R es proporcional a $t^{1/2}$ para $C_1^* \ll C_1^0$, si no se cumple esta condición, se debera considerar la dependencia de C_1^* con la temperatura.

La figura (4) es una gráfica de los datos de von Bogdandy y Janke (7) sobre la reducción de pellets Malmberget usando mezclas de hidrógeno y vapor de agua. Uno puede concluir desde los datos que la difusión a través de la capa de producto proveera la mayor resistencia a la reacción, para pellets de diametro mayor que 15 mm. para estas condiciones de experimento, excepto para los primeros 10% de reducción.

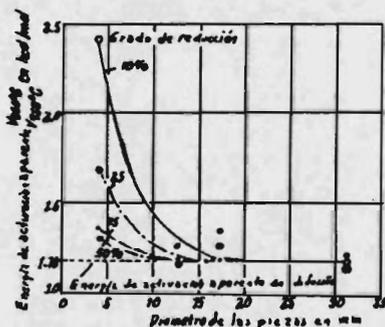


Fig. 4. Energía de activación aparente en relación

al tamaño de las piezas para diferentes grados de reducción.

La figura (5) muestra la dependencia con la temperatura de la velocidad corregida de reducción $v' = v/(C^0 - C^*)$, a temperaturas arriba de 600 C esta velocidad sigue la misma variación con la temperatura que el coeficiente de difusión pero a menor temperatura alcanza valores mayores de energía de activación aparente.

von Bogdandy y Engell (II) compararon el grado de reducción teórico y experimental usando la ecuación (28) y considerando que el factor de laberinto varia con R de acuerdo a la ecuación,

$$\xi = 0.10 (1 + 2.33R)$$

sus resultados son mostrados en la figura (6).

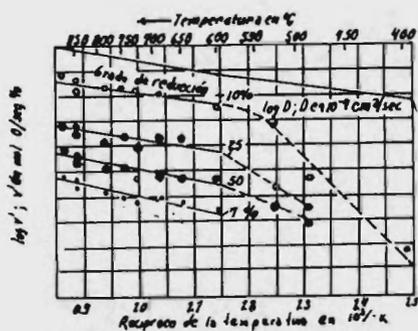


Fig. 5 Rapidez de reducción V y coeficiente de difusión D en función de la temperatura

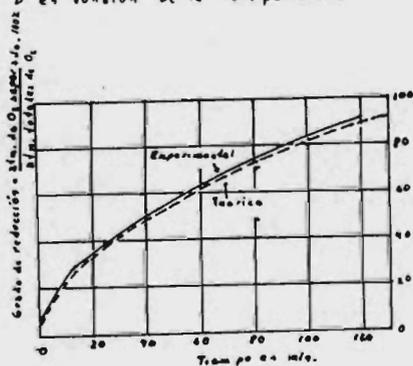


Fig. 6 Comparación de progreso de reducción teórico y experimental a 650°C . (Carga: 1000g de pellets de Fe_2O_3 de 31 mm de diámetro). Flujo de gas: 60 $\text{ft H}_2/\text{min}$.

Olsson y McKewan(I3) determinaron la influencia de la difusión de gas a través de hierro esponja sobre la reducción de hematita, Desde los resultados ellos calcularon el producto ,

T (C)	$r f$
800	0.18
900	0.23
1000	0.24

Desde medidas similares hechas por Warner (I4), los siguientes valores son obtenidos,

T (C)	$r f$
650	0.28
750	0.33
850	0.39
950	0.51

La diferencia en estos valores pudo ser debida a diferencias en la porosidad inicial.

Kawasaki et al.⁽¹⁴⁾ encontraron que la presión total en el rango de 1 a 2 atm. no tiene efecto sobre la rapidez de reducción. Lo cual esta a favor de quienes suponen la difusión en poros como etapa controlante ya que si bien el factor $(C^* - C)$ se incrementa linealmente con el incremento en la presión total en la ecuación (27), el coeficiente de difusión es proporcional a $1/P$, de acuerdo a la formula () de la sección 3.2.I. y así los dos efectos se cancelan.

Herr (I4) estimo el factor de laberinto en espécimenes en forma de placa, su tratamiento es como sigue,

$$Q_1 = \bar{n} l d = V f$$

$$F = 1/4 \bar{n} d^2$$

combinandolas y usando la relación $V/F = L$ y la suposición--

$f = L/l$, podemos escribir

$$f = L/l = 4 n / f d$$

en esta fórmula

O_i = área superficial interna del espécimen (cm^2),

n = número de poros,

l = longitud efectiva de los poros, desde la frontera hacia el interior, (cm)

d = diametro medio de poro,

f = área superficial específica de los poros (cm^2/cm^3),

$2L$ = espesor del espécimen (cm)

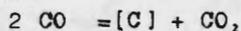
F = área superficial del espécimen (cm^2)

V = volumen del espécimen (cm^3)

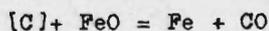
f' = fracción del área superficial total cubierta por poros.

Con medidas de porosidad y de factor de laberinto calculado desde su fórmula, Herré determino desde sus experimentos de reducción para el coeficiente de difusión $D(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$, el cual concordo con aquel calculado desde teoría cinética de gases por un factor de 3. Dicha comparación muestra el carácter aproximado del método de cálculo.

Wiberg (15) y Edstrom (16) han reportado la formación de capas de hierro no poroso en la reducción con hidrógeno de cristales simples de hematita y magnetita, cuando 30% de CO era añadido al gas reductor la capa de hierro formada -- era ahora porosa, ellos proponen que lo que sucede es la -- carburización del hierro por el CO mediante la reacción,



la cual origina a su vez la reacción,



la cual puede formar CO a una presión suficiente como para explotar la capa de hierro. Bonenkamp y Riecke (17), establecieron que a 890 C la explosión de la capa es percepti--

ble para una actividad del carbon en el hierro de 0.2 a -- 0.3 . Desde valores (II) se calculo que a 890 C la presión parcial crítica de el CO en la frontera de fase hierro-wustita , la cual debe ser ejercida para que la capa explote-- debe ser mayor de 4 a 5 atm .

Von Bogdandy y Engell (II) basados en datos obtenidos por Schurmann~~no~~ para temperaturas y composición del gas en -- el tiro del alto horno y asumiendo igual actividad del car-- bon en la fase gaseosa y en el metal , calcularon los si-- guientes valores para la presión parcial de CO en la fron-- tera de fase hierro-wustita

T (°C)	P(CO) (atm)
650	0.3
800	0.3
950	0.8
1100	8.4

de ellos se concluye que la capa impermeable de hierro solo se formara a temperaturas debajo de 1000 C . En la reduc---
 ✓ ción con mezclas de hidrógeno-vapor de agua no ocurre la explo-- sión de la capa de hierro debido a que la presión del vapor de agua en la frontera de fase Fe/FeO nunca puede ser mayor que una cierta fracción de la presión exterior (II).

En general la naturaleza de la capa cubriente de hie-- rro depende sobre las impurezas del óxido y sobre el efecto que tienen como nucleantes.

Referencias:

- 1, 3, 16.- J.O. Edström: J. Iron Steel Inst., 175, (1953)
pp. 289-304 y 6 tablas.
- 2.- G. Bitsianes y T.L. Joseph: Trans. AIME, (1955) pp.
639-645.
- 4.- R.H. Spitzer, F.S. Manning y O. Philbrook: Trans. Metallurg.
Soc. AIME, 236 (1966) pp. 1715-1724.
- 5.- M. Udy y C. Lorig: Trans. Am. Inst. Mining Enges., 154, 162
(1943).
- 6.- T.L. Joseph: Trans. Am. Inst. Mining Enges., 120, 72
(1936).
- 7.- L. von Bogdandy y W. Janke: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.
phys. Chem. 61, 1146 (1957).
- 8.- B.B.L. Seth y H.U. Ross; Trans. Metallurg. Soc. AIME, 233
(1965) pp. 180-185.
- 9.- J. Szekely, J.W. Evans y H.Y. Sohn: "Gas-Solid Reactions",
Academic Press, 1976.
- 10.- C.N. Satterfield: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis".
Cap. I, Cambridge, Mass., 1970.
- 11.- L. von Bogdandy y H.J. Engell: "The Reduction of Iron Ores",
Springer-Verlag, 1971.
- 12.- Wei-Kao Lu: Trans. Metallurg. Soc. AIME, 227 (1963) pp.
203-206.
- 13.- F. Habashi: "Principles of Extractive Metallurgy", Gordon
and Breach Pub., Vol I, 1969.
- 14.- E. Kawasaki, J. Sanscrainte y T.J. Walsh: A.I.Ch.E. Jou-
rnal, 8, 1 (1962) pp. 48-52.
- 15.- M. Wiberg: Jernkontorets Ann., 1940, vol. 124, pp. 179-212.
- 17.- E. Riecke, K. Bohnenkamp y H.J. Engell: Arch. Eisenhütten-
wes., 38 (1967) pp. 249-255.
H.K. Kohl y B. Marincek: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965)
pp. 851- 859.

- 18.- E. Schürmann, W. Zischkale, P. Ischebeck y G. Heynert:
Stahl und Eisen 70 (1960) pp. 854-861.

3.2.3.2. - Difusión en estado sólido.

Durante la reducción de hematita a hierro, los óxidos de hierro termodinámicamente estables van apareciendo durante el curso de la reacción. Para el caso de reacción topográfica estos óxidos estarán acomodados en capas concéntricas, las cuales avanzan paralelamente hacia el interior del espécimen (I) y están separadas por interfases bien definidas, (Fe/FeO , FeO/Fe_3O_4 , Fe_3O_4/Fe_2O_3). Cual de los productos de reducción en cualquier instante cae sobre la superficie del espécimen y esta 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 remoción de oxígeno por un lado y del proceso de difusión en los óxidos por el otro, (2) .

Si las capas de productos son no porosas, de tal suerte que el gas reductor no tenga contacto con corazón no reaccionado de los granos de óxido, como es el caso de la reducción de hematita con hidrógeno, (3), (4), la difusión a través de las capas de óxidos o metal por el mecanismo de vacancias o de sitios intersticiales es necesaria para el progreso de la reducción. Así la rapidez global de la reacción es controlada por difusión a través de la capa mas externa la cual es formada. La difusión en capas internas es un proceso subsecuente y subordinado al anterior y no tiene efecto sobre la rapidez global de reducción, (2) .

El estudio de la difusión en fase sólida a permitido interpretar la reducción en base a reacciones en fase sólida. Así además de 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.

Medidas microscópicas (5) y medidas realizadas con trazadores radioactivos (6), (7), han mostrado que la transportación de masa en la capa de wustita es de iones hierro moviéndose por el mecanismo de vacancias. De acuerdo a Himmel et al. (7) la especie difundiéndose en magnetita son los iones hierro, mientras que en hematita son los iones oxígeno los que son transportados en el proceso de reducción, debido a la deficiencia de oxígeno que existe sobre la subred de oxígeno en la hematita.

El mecanismo de reducción comunmente propuesto es el siguiente . La capa de wustita es transformada a hierro por la reacción ;



el siguiente paso es la difusión de hierro a través de la capa de wustita hasta la frontera $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, donde la siguiente reacción ocurre para incrementar la capa de wustita



a su vez la capa de magnetita crece por medio de la reacción



Para que el espesor de las capas de óxido se mantenga constante , la rapidez de reacción dn_o/dt y el flujo difusivo $J(\text{Fe})$, en las capas individuales deben guardar la siguiente relación ,

$$\frac{dn_o}{dt} = 12 J(\text{Fe en Fe}_3\text{O}_4) = 3 J(\text{Fe en FeO})$$

la fuerza impulsora de tales flujos es la diferencia en concentración o en actividad de hierro en los extremos de las capas de óxido. Si existen condiciones de equilibrio en las interfaces entonces las actividades de hierro en los extremos de cada capa pueden ser calculados. De acuerdo a von --

Bogdandy y Engell, (2) , esto solo puede ocurrir si existen apropiados espesores de las capas.

El espesor de las capas internas depende de la rapidez de reducción y no viceversa. Por otro lado el espesor de la capa mas externa de productos de reducción se incrementa con el grado de reducción. Si la difusión a través de esta capa requiere apreciables gradientes en concentración o en actividad, entonces la rapidez de reducción dependera del espesor de esta capa, lo cual concuerda con pensar que la difusión en la capa mas externa es la única que limita la rapidez de reducción.

Para aplicar la ley de Fick a difusión en estado sólido debe saberse cual es la especie que se esta 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.

El transporte de materia a través de la capa de wustita sera tratado a continuación, siguiendo el desarrollo hecho por von Bogdandy y Engell (2).

La ecuación general de transporte a ser aplicada es,

$$(I) \quad J_i = - B_i C_i (\text{grad } \mu_i + z_i F \text{ grad } \varphi)$$

donde J_i es flujo en moles/cm² seg. del componente emigrando, B_i y C_i son la movilidad y la concentración del mismo componente y μ_i y z_i son su potencial químico y su carga respectivamente, F es la constante de Faraday y $\text{grad } \varphi$ es el potencial del campo eléctrico.

En la red de wustita las vacancias de ion hierro $|\text{Fe}^{2+}|''$ son un defecto importante y ellas hacen posible la difusión

de hierro a través de esta capa, como se menciona en las secciones I.I.I. y 2.I. . Cuando los iones hierro emigran desde la interfase Fe/FeO hacia la interfase FeO/Fe₃O₄ ha**bra** de aparecer una corriente de hoyos positivos o deficiencias de electrones moviéndose en la dirección opuesta, -- con el proposito de mantener la neutralidad eléctrica, la emigración de los hoyos positivos es equivalente a la emigración de iones Fe³⁺, La carga siendo transportada por intercambio de electrones entre los iones Fe²⁺ y los iones Fe³⁺. La movilidad de los hoyos |e|' es considerablemente mayor que la de los defectos ionicos. Cuando el proceso de difusión procede en estado estable tenemos,

$$(2) \quad J(\text{Fe}) = J(\text{Fe}^{2+}) = - J(|\text{Fe}^{3+}|) = - I/2 J(|e|')$$

de (I)

$$J(|\text{Fe}^{3+}|) = -B(|\text{Fe}^{3+}|) C(|\text{Fe}^{3+}|) \left\{ \text{grad} \mu(|\text{Fe}^{3+}|) - 2F \text{grad} \varphi \right\}$$

y

$$J(|e|') = -B(|e|') C(|e|') \left\{ \text{grad} \mu(|e|') + F \text{grad} \varphi \right\}$$

estableciendo que,

$$C(|\text{Fe}^{3+}|) = y/V_m$$

donde y es la fracción mol de vacancias y V_m es el volumen molar de la wustita, y tambien estableciendo que

$$J(|e|') = 2 J(|\text{Fe}^{3+}|)$$

grad φ puede ser eliminado. Usando la condición para neutralidad electrónica,

$$C(|\text{Fe}^{3+}|) = I/2 C(|e|')$$

se obtiene

$$(3) \quad J(|\text{Fe}^{3+}|) = - \frac{B(|e|') B(|\text{Fe}^{3+}|)}{B(|e|') + 2B(|\text{Fe}^{3+}|)} \cdot \frac{y}{V_m} \left(\text{grad} \mu(|\text{Fe}^{3+}|) + 2 \text{grad} \mu(|e|') \right)$$

Los gradientes de potencial químico del hierro y de -

los defectos electrónicos son debidos a los gradientes de concentración de estos defectos.

Debajo de condiciones ideales tenemos que,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log C_i$$

y así

$$\text{grad } \mu_i = RT \text{ grad}(\log C_i)$$

Dado que

$$C(\text{Fe}^{2+}) = 2C(\text{Fe}^{3+}) = 2y/V_m$$

nosotros obtenemos con (2),

$$J(\text{Fe}) = -J(\text{Fe}^{3+}) = \frac{B(\text{Fe}^{2+}) B(\text{Fe}^{3+})}{B(\text{Fe}^{2+}) + 2B(\text{Fe}^{3+})} \frac{3}{V_m} RT \text{ grad } y$$

La relación de Nernst- Einstein

$$B_i RT = D_i$$

y el hecho de que $B(\text{Fe}^{2+}) \gg B(\text{Fe}^{3+})$ da,

$$(4) \quad J(\text{Fe}) = D(\text{Fe}^{2+}) \frac{3}{V_m} \text{ grad } y$$

Una reacción entre hierro metálico $\text{Fe}(\text{Me})$ y los defectos de la wustita puede tomar lugar de la siguiente manera,



donde $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+}$ denota un ion hierro en su posición reticular normal. Dado que la concentración de ion hierro en su posición reticular normal se puede considerar aproximadamente constante, desde la correspondiente relación de equilibrio la expresión entre corchetes de la ecuación (3), llega a ser

$$(5) \quad \text{grad } \mu(\text{Fe}^{2+}) + 2 \text{ grad } \mu(\text{Fe}^{3+}) = - \text{ grad } \mu(\text{Fe}(\text{Me}))$$

Esta relación puede ser vista como una definición de $\mu(\text{Fe}^{2+})$ y de $\mu(\text{Fe}^{3+})$. Dado que los óxidos metálicos Me_mO_n , pueden ser vistos como fases mezcladas ordenadas, la ecuación de Duhem-Margules se simplifica a,

$$m \mu(\text{Me}) + 1/2 n \mu(\text{O}) = \Delta G(\text{Me}_m\text{O}_n)$$

nosotros tenemos además, que para wustita

$$(6) \quad \text{grad } \mu(\text{Fe}(\text{Me})) = - I/2 \text{ grad } \mu(\text{O}_2)$$

De aquí la fórmula (3) se simplifica, con $B(\text{Fe}^{\text{II}}) \gg B(\text{Fe}^{\text{III}})$,
a,

$$\begin{aligned} J(\text{Fe}) &= - J(\text{Fe}^{\text{III}}) = - RT B(\text{Fe}^{\text{III}}) (y/V_m \text{ grad } \log a(\text{Fe}(\text{Me}))) \\ &= RT B(\text{Fe}^{\text{III}}) (g/V_m) I/2 \text{ grad } \log a(\text{O}_2) \end{aligned}$$

donde $a(\text{Fe}(\text{Me}))$ y $a(\text{O}_2)$ representan las actividades de hierro metálico y de oxígeno en el óxido.

Finalmente usando la ecuación de Nernst-Einstein nuevamente y la relación dada por Wagner,

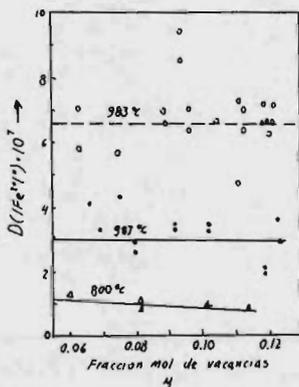
$$\text{y } D(\text{Fe}^{\text{III}}) = (I-y) D^*(\text{Fe})$$

donde $D^*(\text{Fe})$ es el coeficiente de autodifusión de hierro en wustita, nosotros tenemos que para $(I-y) \approx 1$

$$\begin{aligned} (7) \quad J(\text{Fe}) &= - (D^*(\text{Fe})/V_m) \text{ grad } \log a(\text{Fe}(\text{Me})) \\ &= - (D(\text{Fe})/2V_m) \text{ grad } \log a(\text{O}_2) \end{aligned}$$

La fórmula (4) es particularmente deseable en el trata
tamiento de difusión, dado que el coeficiente de difusión de las vacancias puede ser considerado independiente de y y por lo tanto independiente de la posición en cuestión, como mues
tra la figura (I).

Coeficiente de difusión de vacancias de ión hierro, calculado desde el coeficiente de autodifusión de hierro en wustita; de acuerdo a Hummel et al.)⁷



Sin embargo el uso de esta fórmula requiere que $\text{grad}(y)$ y $D(\text{Fe}^{II})$ sean conocidos. En el caso de wustita la primera cantidad puede ser medida directamente (8), (9) y la segunda puede ser calculada desde medidas del coeficiente de autodifusión de hierro en wustita.

El uso de la fórmula (7) es muy conveniente ya que el valor de $D(\text{Fe})$, es relativamente fácil de medir experimentalmente (2). Las actividades de oxígeno en equilibrio en las fronteras de fase son generalmente conocidas. Dado que la fórmula (7) es independiente de la estructura real de defectos, es deseable cuando nada más específico es conocido acerca del mecanismo de transporte en la red.

Bogdandy y Engell (2), dan el siguiente resultado para el flujo difusivo de hierro en magnetita (para un tratamiento detallado de la obtención de esta ecuación recurrir al libro original)

$$(8) \quad J(\text{Fe en Fe}_3\text{O}_4) = \frac{\{1 + z(|\text{Fe}^{II}|)\}}{\xi V_m(\text{Fe}_3\text{O}_4)} D(\text{Fe}:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3) (I - C'/C'')$$

donde z es el valor absoluto de la carga de las vacancias de ion hierro, ξ es el espesor de la capa de magnetita, V_m es el volumen molar de la magnetita, C' y C'' son las concentraciones de defectos en magnetita en contacto con wustita y hematita en equilibrio respectivamente, $D(\text{Fe}:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ es el coeficiente de autodifusión de hierro en magnetita en equilibrio con hematita.

Von Bogdandy y Engell, dan la siguiente expresión para la relación de espesores entre las capas de magnetita y wustita,

$$(9) \quad \xi(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\xi(\text{FeO}) = 2D^*(\text{Fe en Fe}_3\text{O}_4)/3D^*(\text{Fe en FeO})$$

donde los coeficientes de autodifusión sustituidos son aquellos que corresponden a las mayores concentraciones de

defectos que pueden ocurrir. Con los valores dados por - Himmel, Mehl y Birchenal (7) para los coeficientes de auto difusión,

$$D^*(\text{Fe en FeO}) = 4.5 \cdot 10^{-12} \gamma(\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4) \exp(-27800/RT)$$

$$D^*(\text{Fe en Fe}_3\text{O}_4) = 5.2 \exp(-55000/RT)$$

von Bogdandy y Engell calcularon, para 900 °C el siguiente valor

$$\xi(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\xi(\text{FeO}) = 10^{-2}$$

este valor esta en buena conoordancia con el medido experimentalmente por ellos en la oxidación de hierro en aire y en oxígeno.

La formación de capas de hierro denso durante la reducción de FeO a Fe fue investigada cuidadosamente por K. Kohl y Engell (8). Quienes determinaron que el removimien de oxígeno de las capas de óxido estaba determinada en -- sus experimentos por la difusión de oxígeno a través de -- la capa de hierro.

Si la velocidad global de reducción esta limitada por difusión de oxígeno a través de la capa de hierro, entonces para espéçimenes con superficies planas y delgados de tal manera que se pueda considerar que no existe cambio -- en el area de la superficie de reacción con el grado de -- avance de la misma , tenemos que la rapidez de reducción-- es,

$$(I) \quad \frac{dn(O)}{dt} = v = - J(O \text{ en Fe}) = D(O; \text{Fe}) \frac{dC(O)}{dx}$$

si $C^o(O)$ es la concentración de oxígeno en el hierro en -- contacto con el gas y $C^x(O)$ es la concentración de oxígeno en el hierro en equilibrio con wüstita, entonces

$$(II) \quad \frac{dn(O)}{dt} = D(O ; \text{Fe}) \frac{C^o(O) - C^x(O)}{\xi}$$

donde ξ es el espesor de la capa de hierro impermeable y esta relacionado a la cantidad de oxígeno liberado $n(0)$ - en moles/cm² por la ecuación

$$\xi = n(0) V_m(\text{Fe})$$

donde $V_m(\text{Fe})$ es el volumen molar del hierro en cm³/mol.

Si asumimos que la reacción en la superficie del pellet plano en contacto con el gas es muy rápida, entonces

$$C^*(0) \gg C^o(0)$$

considerando además que

$$n(0) = m(0)/M(0)$$

y

$$\xi = m(0) V_m(\text{Fe})/M(0)$$

(II) se puede escribir en la forma

$$\begin{aligned} \text{(I2)} \quad \frac{dm(0)}{dt} &= D(0; \text{Fe}) C^*(0) \frac{M^2(0)}{m(0) V_m(\text{Fe})} \\ &= D(0; \text{Fe}) C^*(0) \frac{M^2(0) \rho(\text{Fe})}{m(0) M(\text{Fe})} \end{aligned}$$

donde $\rho(\text{Fe}) = M(\text{Fe})/V_m(\text{Fe})$ es la densidad del hierro y M representa los pesos moleculares, así (I2), representa la cantidad de oxígeno removido, $m(0)$, en gr/cm²seg.

Si la concentración $C^*(0)$ se desea expresar en g/cm³, entonces (I2) queda en la forma,

$$\text{(I3)} \quad \frac{dm(0)}{dt} = D(0; \text{Fe}) C^*(0) \frac{M(0) \rho(\text{Fe})}{M(\text{Fe}) m(0)}$$

o en la forma integrada,

$$\text{(I4)} \quad m(0) = \left(2D(0; \text{Fe}) C^*(0) \frac{M(0)}{M(\text{Fe})} \rho(\text{Fe}) t \right)^{1/2}$$

La figura (2), muestra la relación lineal entre $m(0)$ y t esperada por la ecuación (I4), en la formación de -- capas impermeables de hierro y los valores obtenidos por Kohl y Engell (8). Desde la pendiente de las curvas de la figura (2), la permeabilidad de Hierro en oxígeno $D(0; \text{Fe})C^o(0)$

puede ser calculado. Los resultados obtenidos por (8) - son dados en la figura (3). Si es asumido que coeficiente de difusión de oxígeno en el hierro corresponde a -- aquel del nitrógeno es posible calcular con los datos -- de la figura (3), que la solubilidad de oxígeno en hiees da alrededor de $1.5 \cdot 10^{-3} \%$ a 890°C y de $3 \cdot 10^{-3} \%$ a 1100°C . Es posible ver de la figura (3) los altos valores de e--nergia de activación para el proceso de difusión y como varia esta con el cambio de fase en el hierro.

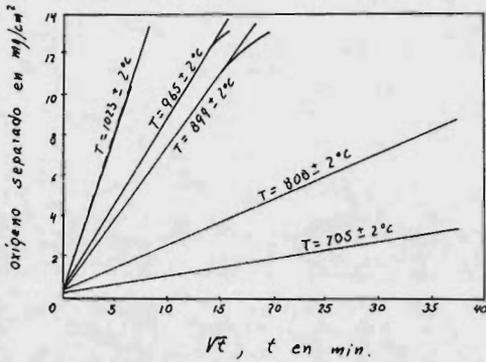


Fig. 2.- Progreso de la reducción de wustita en $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ con 2.5% de vapor de H_2O y una presión total de 700 torr. (Formación de capas de hierro densas)

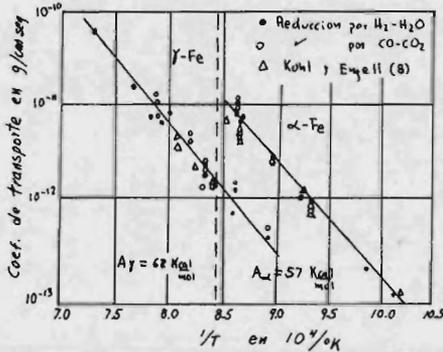
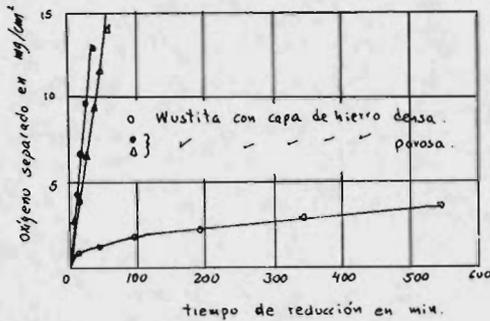


Fig. 3.- Dependencia del coef. de transporte D_0D sobre la temperatura, entre 700 y 1100°C

La figura (4) es una gráfica de la reducción de wustita a 800°C en hidrógeno conteniendo 2.7% de vapor de agua a una presión total de 680 Torr. Un brusco decrecimiento en la rapidez de reducción sucede como consecuencia de la formación de una capa impermeable de hierro.



En la reducción de hematita capas no porosa de hierro no son formadas, las observaciones (9), (10), - concuerdan en este punto, (ver sección 3.2.8.).

El coeficiente de difusión de oxígeno en hematita a temperaturas entre 900 y 1250°C ha sido dado por Hagel (11) como

$$(15) \quad D(O) = 2.04 \exp. (-77900(\text{cal/mol})/RT) \pm 25\% \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Referencias.-

- 1.- G. Bitsianes & T. Joseph ; J. Metals ; Vol. 7 ; No 5 ;
1955 ; 639 .
- 2.- L.von Bogdandy & H. Engell ; "The reduction of iron ores"
Springer-Verlang ; 1971 ; pag. 85-92 .
- 3.- J. Edstrom ; JISI ; Vol. 175 ; 1953 ; pag. 289 .
- 4.- M. Wiberg ; Disc. Faraday Soc. ; 1948 ; No 4 ; pag. 231 .
- 5.- L. Pfeil ; JISI ; 1931, No 1 ; pag. 237-58 .
- 6.- M. Davies ; M. Simnad & C. Birchenal ; Trans. Amer. Inst.
Min. Met. Eng. ; Vol. 191 ; 1951 ; pag. 889-96 .
- 7.- L. Himmel , R. Mehl & C. Birchenal ; J. Metals ; Vol. 5
1953 ; Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. ; Vol. 197
1953 ; pag. 827-43 .
- 8.- H. Engell & H. Kohl ; Arch. Eisenhüttenw. ; 34 ; 1963
411 .
- 9.- Ref. 3
- 10.- Ref. 4
- 11.- W. Hagel ; Trans. Met. Soc. de AIME ; 236 ; 1966 ; 179

3.2.4.- Transporte de calor en aglomerados .

Como puede apreciarse de las formulas dadas en las secciones 2.2 v 2.3 para los cambios de energia libre de Gibbs, que acompanan a las diferentes reacciones de reduccion, la ocurrencia de estas reacciones esta ligada con fenomenos de generacion o absorcion de calor . La naturaleza exo o endotermica de las reacciones de reduccion, ocasiona la formacion de gradientes de temperatura en la direccion del radio de particulas esfericas . Es un hecho bien conocido que cuando en un cierto medio existen diferencias de temperatura a lo largo de una cierta direccion, se produce entonces un flujo de energia calorifica, (1), (2). Asi, en la reduccion de aglomerados de oxidos de hierro existira siempre un transporte de calor entre la superficie externa del aglomerado y su centro. Segun los experimentos efectuados hasta la fecha, el fenomeno de transporte de calor dentro de la particula dificilmente podra ser considerado como controlante de la rapidez global de reduccion, (3) . En experimentos de reduccion con hidrogeno, se ha encontrado que debido a la naturaleza endotermica de las reacciones de reduccion con hidrogeno, la temperatura en el centro de un aglomerado es menor que en la superficie externa del mismo, (4). Esto ultimo, tal como Hills hace notar, (5), puede conducir a interpretaciones equivocadas (en cuanto a la etapa limitante del proceso global) de los datos experimentales de reduccion . Asi, entonces, en la descripcion del fenomeno de reduccion es necesario incluir una descripcion de los fenomenos de transferencia de calor dentro del aglomerado.

La cantidad de calor transferido, por unidad de area, por unidad de tiempo a lo largo de la direccion radial de un aglomerado esferico de oxido de hierro, de densidad elevada, (i.e. no poroso) viene dada, al estado estacionario, por la primera ley de Fourier, (6),(7),(8) ;

$$q_x = -k \, dT/dx$$

donde

Q_x es la cantidad de calor transferida

dT/dx es el gradiente de temperatura a lo largo de x

k es la conductividad térmica del medio

Dado que el gradiente de temperatura puede ser determinado experimentalmente con facilidad (p.e. colocando termopares en el centro y en la superficie externa del aglomerado), la determinación de la cantidad de calor transportada se reduce a la determinación de la conductividad térmica del aglomerado denso de óxido de hierro . Las conductividades de los óxidos de hierro se encuentran en la literatura, (9) de ahí, es posible entonces, en principio, cuantificar la transferencia de calor dentro de aglomerados no porosos. Sin embargo, las mas de las veces, las partículas de mineral de hierro involucradas en la reducción, son en mayor o menor grado, porosas . En este caso, la conductividad determinada experimentalmente depende tanto de las conductividades del solido y del gas que llena los poros como de la porosidad del aglomerado, (10) ,(ver figura # 1) .

Aun con partículas porosas, se considera valida la ley de Fourier pero la conductividad térmica en este caso es una función de las conductividades del solido y del gas y de la porosidad. El calculo de la conductividad real podria efectuarse facilmente en el caso de que los poros fueran todos de la misma forma y tamaño v estuvieran uniformemente distribuidos dentro del aglomerado, (11) . sin embargo, dificilmente será esta la situación en la realidad y quizá la mejor manera de proceder es medir directamente la conductividad, (12), (13) .

Existen actualmente metodos para calcular la conductividad térmica de solidos porosos. en el que se mostrará aqui se consideran dos casos extremos, (14) ;

a) La partícula porosa consiste de una fase sólida continua que contiene poros cerrados y aislados llenos de gas, el cual tiene una conductividad mucho más baja que el sólido.

b) La partícula porosa consiste de una fase gaseosa continua que contiene cristales de óxido de hierro en contacto puntual entre sí.

En el caso a), los poros juegan un papel insignificante en la transferencia de calor a través del aglomerado y así la conductividad térmica efectiva es independiente del gas. En base a lo anterior, en la literatura, (15) se proponen ecuaciones para calcular la conductividad térmica efectiva del aglomerado poroso en función de la conductividad de la fase sólida y de su porosidad. dos de ellas son ;

$$k_e = k_s (1 - \epsilon)$$

$$k_e = k_s (1 - \epsilon / 1 - 0.5 \epsilon)$$

donde k_e es la conductividad del aglomerado poroso
 k_s es la conductividad de la fase sólida sin poros
 ϵ es la porosidad del aglomerado (i.e. la fracción de volumen vacío dentro de la partícula)

En el caso b), la mayor resistencia a la transferencia de calor se localiza en los puntos de contacto de los cristales individuales que componen al aglomerado, dado que ahí la transferencia de calor se efectúa por conducción a través del gas adyacente a los puntos de contacto. Así, en este caso la conductividad efectiva depende de la conductividad del gas y es independiente de la del sólido, (15) .

Es conveniente mencionar ahora que la presencia de sinterización durante la reducción puede ocasionar que aglomerados originalmente en la condición b) pasen a la a) .

Dado que los casos extremos mencionados arriba son meras idealizaciones, muchas veces los aglomerados reales se encontraran en una situación intermedia entre estos casos extremos.

En general, la transferencia de calor durante la reducción es un fenómeno que ocurre en estado no estacionario, (17) de manera que en los calculos debiera incluirse la dependencia con el tiempo.

Así, para el caso de conducción de calor a través de aglomerados, en el estado no estacionario debido a generación o absorción por efecto de la reacción química, es aplicable la segunda ley de Fourier la cual, en este caso, según Carslaw y Jaeger, (18) es:

$$\partial T / \partial t = \nabla K_e \nabla T + (\dot{q} / (1 - \epsilon) \rho_s c_p)$$

donde

- \dot{q} es la rapidez de generación (o absorción) de calor por efecto de la reacción química
- K_e es la difusividad térmica efectiva
- c_p es la capacidad calorífica
- ρ_s es la densidad de la fase solida
- ∇ es el operador nabla que indica gradiente

Algunas veces resulta interesante comparar las importancias relativas de los transportes de calor por conducción y convección entre el aglomerado y el gas reductor, el parametro de comparación es el numero adimensional de Biot :

$$Bi = h D / k_e$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor por convección y puede obtenerse de la ecuación de Rowe et al. (19).

D es el diametro de la partícula aglomerada.

Se ha determinado que cuando $Bi < 0.2$ la principal resistencia al transporte de calor proviene de la convección .

Para concluir, cabe aclarar que en la literatura de reducción de óxidos de hierro, se presta poca atención a lo que fue el tema de este capítulo y esto probablemente se deba a la poca influencia que tiene el fenómeno sobre la rapidez global de reducción o a que el estado actual de las investigaciones no ha producido ninguna teoría satisfactoria .

REFERENCIAS.-

- 1) J. Szekely & N. Themelis ; "Rate phenomena in process metallurgy" ; Wiley ; 1971 ; Cap. 6 .
- 2) R. Bird , W. Stewart & E. Lightfoot ; "Transport phenomena" ; Wiley ; 1960 ; Cap. 8 .
- 3) J. Edstrom ; en Jour. Iron Steel Inst. ; Vol 175 ; 1953 ; pag. 292 .
- 4) M. Tokuda , H. Yoshikoshi & M. Ohtani ; en Trans. ISIJ ; Vol. 13 1973 ; pag. 361
- 5) A. Hills ; en "Heat and mass transfer in process metallurgy" ; The inst. min. metall. ; London ; 1967 ; pag. 39 .
- 6) Referencia 1 .
- 7) Referencia 2 .
- 8) F. Kreith ; "Principios de transferencia de calor" ; Herrero ; 1970 ; Sec. 1.3 .
- 9)
 - a) Y. Touloukian (ed) ; "Thermophysical properties of high temperature solid materials" ; McMillan ; 1967 .
 - b) R. Weast (ed) ; "Handbook of chemistry and physics" ; Chemical Rubber Co. ; 1971

- 10) a) D. Kunii & J. Smith ; "Heat transfer characteristics of porous rocks" ; AIChE Jour. Vol. 6 ; 1960 ; pag. 71 .
 b) Referencia 2 ; Sec. 8.5 .
 c) M. Jakob ; "Heat transfer" ; Wiley ; 1949 ; Sec. 6.5 .
- 11) a) Ref. 8 ; Sec. 2.2 .
 b) Ref. 10.c ; pag. 83 .
- 12) J. Szekely , J. Evans & H. Sohn ; "Gas-solid reactions" ; Academic Press ; 1976 ; pag. 49-50 .
- 13) a) Ref. 8 ; Cap. 2 ; pag. 7 .
 b) L. von Bogdandy & H. Engell ; "The reduction of iron ores" ; Springer-Verlang ; 1971 ; pag. 119-20 .
- 14) Ref. 12
- 15) a) Ref. 12 ; pag. 50
 b) Ref. 13.b. ; pag. 119
- 16) Ref. 10.a. ; pag. 72-3 .
- 17) a) Ref. 8 ; Cap. 4
 b) Ref. 1 ; Cap. 7
 c) Ref. 2 ; Cap. 11
- 18) H. Carslaw & J. Jaeger ; "Conduction of heat in solids" ; Oxford 1957 ; pag. 11-2
- 19) Ref. 5 ; pag. 50 .

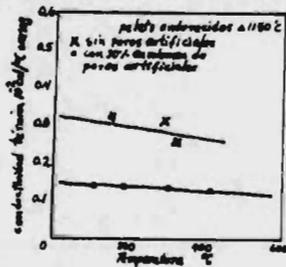


Fig. 1

3.2.5.- Adsorción y Desorción de Reactivos y Productos Gaseosos.

Cuando un fluido como un gas es puesto en contacto con un sólido, algunas de las moléculas de gas serán adsorbidas sobre la superficie del sólido. Los átomos de la superficie del sólido tienen con respecto a los átomos del volumen del sólido, una insaturación de enlaces (No. de coordinación incompleta). Así la superficie de sólidos y líquidos se encuentra 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 interfase sólido-sólido, sólido-gas, sólido-líquido, líquido-sólido, líquido-líquido y líquido-gas que la existe en los senos de dichas fases. El cambio de energía debido a la variación de concentración en la interfase es tratado por Gibbs obteniendo su ecuación de adsorción. La variación de energía libre total de un sistema viene dada por:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

en donde γdA es el término energético asociado con el incremento en superficie del sistema. Para dos fases, en nuestro caso sólido-gas, los incrementos de energía libre respectivos son:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

Ahora para obtener el cambio de energía libre en exceso, se resta (2) y (3) de (1):

$$d(G - G_1 - G_2) = -(S - S_1 - S_2) dT + (V - V_1 - V_2) dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i d(n_i - n_i^1 - n_i^2) \quad (4)$$

Se definen los términos en exceso o relativos a la superficie así:

$$G^{\text{ex}} = G_s = G - G_1 - G_2 \quad ; \quad S^{\text{ex}} = S_s = S - S_1 - S_2 \quad ; \\ n_i^{\text{ex}} = n_i^s = n_i - n_i^1 - n_i^2$$

Y si se nota que $V_s = 0$, así que $V - V_1 - V_2 = 0$, se tiene:

$$dG_s = -S_s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (5)$$

En un proceso a temperatura y presión constantes se tiene la variación de la energía de superficie con-forme a la variación de esta área y con respecto a la variación de la concentración en la misma superficie. Integrando (5)

$$\int_0^{G_s} dG_s = \gamma \int_0^A dA + \sum_i \mu_i \int_0^{n_i^s} dn_i^s \\ G_s = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (6)$$

diferenciando esta ecuación:

$$dG_s = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i$$

substrayendo (5) de (6)

$$0 = A d\gamma + S^s dT + \sum_i n_i^s d\mu_i \\ d\gamma = - \sum_i n_i^s / A d\mu_i - S^s / A dT \quad (7)$$

definiendo $n_i^s / A = \Gamma_i$ que representa la cantidad de moles en exceso por unidad de área de intercase, y adicionalmente la entropía en exceso por unidad de área; $S^s / A = \sigma$:

$$d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sigma dT \quad (8)$$

Así a temperatura constante: $d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$

Para un sistema gas-sólido, en donde en el lado de la interfase del sólido no hay exceso de concentración de gas $\Gamma = 0$, así se tiene para este sistema en donde etiquetamos al gas adsorbido como componente g:

$$d\gamma = -\Gamma_g d\mu_g \quad (10)$$

para un gas ideal en una mezcla ideal $d\mu = RT \frac{dP}{P}$ o mas generalmente $d\mu = RT \frac{df}{f}$ donde f es la fugacidad. Substituyendo en (10) tenemos;

$$d\gamma = -\Gamma_g RT \ln P_g$$

$$\Gamma_g = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln P_g} \right)_{T,P} \quad (11)$$

Esta es la isoterma de adsorción de Gibbs. Cuando se habla de tensión superficial de sólidos, es importante hacer notar su diferencia con líquidos. El valor de la tensión superficial en la superficie de un líquido es igual en cualquier punto y siempre dirigida hacia el seno del líquido. En un sólido el valor de la tensión superficial entre este y cualquier otra fase es dependiente de los índices de los planos del sólido formando la interfase (Anisotropía) la ecuación (11) solamente da el exceso del soluto en la región interfacial, no indica si el exceso está confinado a una monocapa o a una multicapa.

Al componente alejado en exceso en la intercara se le llama adsorbato, al conjunto de los átomos formando la superficie se les llama adsorbente.

De acuerdo al tipo o intensidad de fuerzas que se ven envueltas durante la interacción de adsorbato y adsorbente,

se tiene dos tipos de adsorción:

adsorción física o Van der Waals y adsorción química.

En adsorción física las especies adsorbidas son atraídas por la superficie sólida por fuerzas de Van der Waals, las cuales son del orden de magnitud (de las fuerza de Van der Waals, las cuales son del orden de magnitud) de las fuerzas de interacción entre las moléculas en un gas. Así, las moléculas están ligeramente unidas a las superficie y los calores de adsorción son bajos (de 1 a 10 Kcal/mol) los cuales corresponden aproximadamente a los calores de condensación. Este tipo de adsorción esta mas bien condicionado a cantidades físicas tales como presión de vapor, punto de condensación, volúmenes molares, constantes de Van der Waals, polarizabilidad del adsorbato y estructura y superficie porosa del adsorbente.

En adsorción química toma lugar una fuerte interacción, las fuerzas envueltas son del mismo orden de magnitud que aquellas envueltas en enlaces químicos, los calores de quimiadsorción están en el rango de los calores de reacción (de 10 a 150 Kcal/mol). Ya que las fuerzas de unión disminuyen rápidamente con la distancia, en quimiadsorción solo una monocapa será adsorbida.

Mostraremos las características y diferencias principales entre adsorción física y química:

-Calor de adsorción física menor de 10 Kcal/mol. Calor de adsorción química mayor de 10 Kcal/mol.

-Adsorción física apreciable a temperaturas menores que el punto de ebullición del adsorbato. La quimiadsorción puede ocurrir a alta temperatura.

-En ads. física el incrementar la presión del adsorbato aumenta la cantidad adsorbida. En ads. química al incrementar la presión del adsorbato decrece la cantidad adsorbida. La cantidad de adsorción física es mas dependiente de las características del adsorbato que del adsorbente, debido a su similitud a la liquefacción de gases o condensación de vapores. La cantidad de adsorción química es igualmente dependiente de ambos, pues debe haber afinidad química y orientación molecular adecuada.

- No hay una cantidad apreciable de energía de activación involucrada en el proceso de adsorción física, por tanto podemos obtener alta velocidad de adsorción. Hay energía de activación involucrada, y así la velocidad de adsorción química es mas lenta.

- Ocurre adsorción física multicapa. En adsorción química solo hay una capa monomolecular.

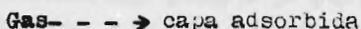
En general, cada tipo de adsorción es importante en un rango diferente de temperaturas. La adsorción física ocurre apreciablemente a temperaturas debajo del punto de ebullición del adsorbato y la cantidad adsorbida en el equilibrio llega a ser despreciable arriba del la temperatura critica. La adsorción química ocurre a una velocidad importante a un rango de temperaturas mayores, e igualmente, la cantidad química adsorbida disminuye como la temperaturas aumenta. Así, se ve que en quimiadsorción la naturaleza química del adsorbato

y adsorbente son muy importantes en conexión con la superficie sólida ocupada por moléculas de adsorbato y entonces se debe de considerar la relevancia de la capacidad que tienen ambos tipos de moléculas para intercambiar y compartir electrones y orbitas electrónicas. De aquí se obtienen dos tipos de quimiasorción: Iónica y Covalente.

Evidentemente que existieran estados intermedios. Información acerca de la naturaleza del tipo de unión en la adsorción puede obtenerse por varios métodos:

concentración superficial, componente polar de enlazamiento, distribución de los transportadores de carga, etc.

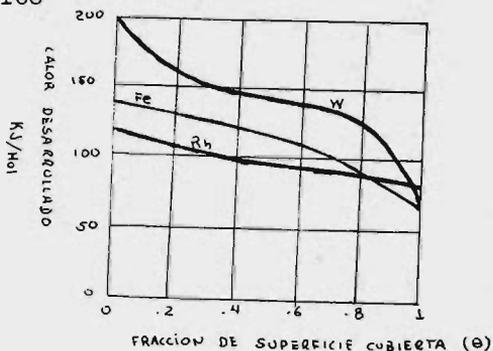
Se va a analizar con un poco más de detalle los calores de adsorción. Todo proceso de adsorción será exotérmico (se han encontrado endotérmicos (1a)). La entalpía de adsorción, así, deberá ser negativa pues la reacción:



Implica un decrecimiento de entropía, o sea ΔS es negativo.

Entonces para que la reacción se espontánea, o sea un decrecimiento de energía libre, el término ΔH debe ser mayor, en valor absoluto, que $T\Delta S$.

Estos argumentos, desde luego, no tienen nada que ver con la constancia de los calores de adsorción con la variación de la superficie cubierta. El diagrama (I) muestra la variación del calor desarrollado en función de la fracción de superficie cubierta para un experimento de adsorción de H_2 sobre superficies metálicas limpias de W, Fe, y Rh.



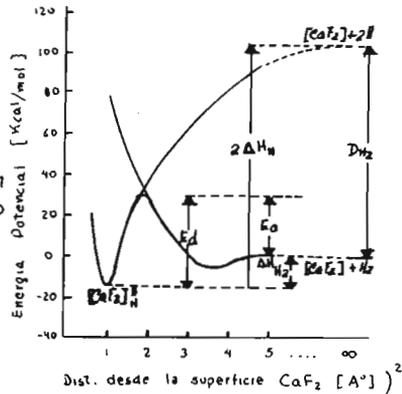
El decrecimiento de los calores desarrollados con el aumento de θ (fracción de área ocupada por moléculas adsorbidas), podría indicar que al principio existe un proceso de quimiadsorción (solo se forma una monocapa) seguido por un proceso de fisiadsorción (formación de multicapa).

De cualquier forma, el calor desarrollado durante el proceso de adsorción química solamente, también depende de la razón θ . Algunos argumentos de orden molecular son ofrecidos para explicar esto. Se supone que sobre el adsorbente existen "sitios activos", los cuales son ocupados por las primeras moléculas de gas, el amarramiento de las últimas adiciones debe ocurrir sobre menos sitios activos y así la resistencia del enlazamiento debe disminuir. Especialmente para semiconductores, si la adsorción implica un cambio neto de electrones entre superficie sólida y gas, al evolucionar este proceso, el sólido llega a ser más y más renuente a aceptar o perder electrones. Adicionalmente debe de considerarse la repulsión mutua entre las moléculas adsorbidas y este efecto es más importante entre más moléculas haya en la superficie. La cantidad de energía intercambiada entre el adsorbente y el adsorbato puede llegar a ocasionar la separación de los

átomos del sólido e incorporarse así éstos a la capa de adsorción química. De la misma manera altos valores de calor de adsorción tienen el efecto que durante la desorción del gas, átomos del sólido pueden llegar a ser totalmente desprendidos del sólido. Una buena imagen de la interacción

entre adsorción química y adsorción física puede ser ganada desde el siguiente diagrama, en donde se muestra la adsorción de H_2 en CaF_2 .

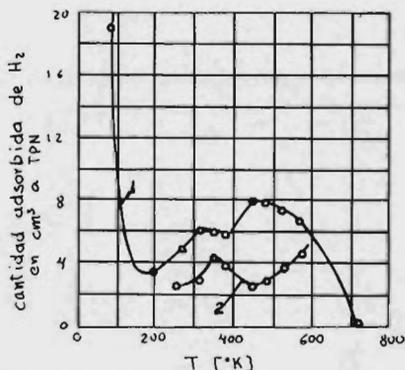
E_a, E_d = energía de activación para adsorción y desorción de H_2 como átomos (H).
 $\Delta H_u, \Delta H_m$ = energía de adsorción para hidrógeno atómico y molecular.
 D_{H_2} = energía de disociación:
 $H_2 = 2H$



Es importante distinguir entre la cantidad y la velocidad de adsorción. Ya que ambas clases de adsorción son exotérmicas, incrementos en temperatura tienden a disminuir la cantidad total de adsorción en equilibrio. La adsorción física es rápida aun en bajas temperaturas. Adsorción química requiere energía de activación, su velocidad es lenta, excepte a temperaturas elevadas. El equilibrio se establece lentamente. El efecto de la temperatura en la adsorción es mostrado por el

siguiente diagrama. Aquí se muestra un proceso de adsorción

$P = 700 \text{ Torr}$
 curva 1.- después de 1000 min
 curva 2.- después de 5 min



A bajas temperatura se ve que el proceso necesita solo muy poco o nada de energía de activación así que esto es fisia-adsorción. Como la temperatura se eleva, la cantidad de gas físicamente adsorbido disminuye agudamente. Por este mismo aumento de temperatura se incrementa la posibilidad de superar la barrera de potencial entre adsorción física y adsorción química, correspondiendo estos a los mínimos de energía de la figura anterior.

Como ya se mencionó, también con aumento de temperatura la cantidad de adsorción química en el equilibrio disminuirá. Como se puede observar, por las dos curvas (1) y (2) la parte de la curva (1) entre 200 y 450° K no corresponde a un equilibrio. Debido a que a baja temperatura la velocidad de adsorción es más lenta. En el rango de temperaturas en el cual la reducción de minerales de hierro se sucede, la velocidad de adsorción química es muy alta pero la concentración adsorbida en el equilibrio es muy pequeña.

- Isotermas de adsorción y velocidades de quimadsorción y

desorción.

La primer relación de variables envueltas en adsorción obtenida a partir de consideraciones idealizadas de la física del fenómeno fué la de Langmuir)

Sus suposiciones fueron:

- 1) La adsorción solo toma lugar en "sitios" preferenciales en la superficie del sólido.*
- 2) Solo se forma una capa monomolecular.
- 3) No hay interacción adsorbato-adsorbato.
- 4) El adsorbato en el seno de la fase gaseosa se comporta idealmente.
- 5) Cualquier parte de la superficie tiene la misma energía de adsorción (con respecto a los "sitios")
- 6) Las moléculas adsorbidas están localizadas, o sea unidas a "sitios" definidos.

La velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones sobre la superficie sólida y así proporcional a la presión parcial P_A a una temperatura fija, además es también proporcional al número de sitios disponibles $(1-\theta)$.

Entonces $R_a = K_a (1-\theta)$ (12)

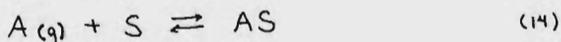
donde R_a es la velocidad de desorción de las especies adsorbidas, ésta es proporcional a la superficie ocupada por el adsorbato, θ :

$$R_d = K_d \theta \quad (13)$$

en donde K_a y K_d son constantes de velocidad (o de proporcionalidad) de adsorción y desorción respectivamente.

Representando el proceso de adsorción por una reacción química:

* Esta suposición y el concepto de "sitios" solo se hace explícita y con sentido físico en la deducción estadística de la ec. de Langmuir.)⁴



donde A es el adsorbato gaseoso y S es el sitio vacante sobre la superficie y AS representa una molécula adsorbida A, o sea un sitio ocupado sobre la superficie. La constante de equilibrio puede ser escrita como:

$$K = \frac{X_{AS}}{X_s P_A} \quad (15)$$

donde x son fracciones mol. Usado la ecuación catorce, en el equilibrio, las velocidades R_a y R_d son iguales y se tiene: $K_a P_A (1-\theta) = K_d \theta_e$

donde θ_e es la fracción ocupada en el equilibrio; si se define $K = K_a/K_d$:

$$\theta_e = \frac{P_A K}{1 + K P_A} \quad (16)$$

y a esta ecuación se le conoce como "la isoterma de adsorción de Langmuir", la cual es la misma que la ecuación (15) haciendo la fracción de sitios ocupados $X_{AS} = \theta$ y $X_A = (1-\theta)$ así:

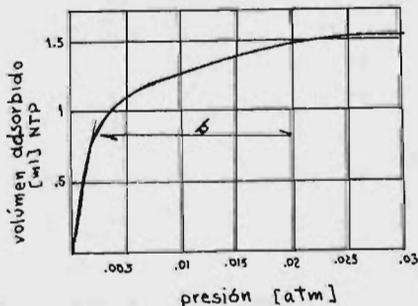
$$K = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e) P_A} \quad ; \quad \theta_e = \frac{K P_A}{1 + K P_A} \quad (16')$$

Isoterma de adsorción para H_2 sobre polvo de Cu a $T=25^\circ C$.

$$V = f(\theta)$$

$$V = b\theta,$$

$$b = \text{constante.}$$



Cuando la adsorción es una monocapa las ecuaciones (16) son exitosas al interpretar los datos. Así una gráfica de θ contra P , como la de la figura anterior, a bajas presiones

$K P_{H_2} \ll 1$ y $\theta = K P_{H_2}$, así que θ varía linealmente con la presión y la ecuación se obedece en la primera parte de la curva. A P_{H_2} altas, $K P_{H_2} \gg 1$ y $\theta \approx 1$. La superficie es casi totalmente cubierta con una capa monomolecular a mayores presiones. Entonces se ve que de la parte b de la curva no tenemos una buena correlación entre las suposiciones de Langmuir y los resultados experimentales. Se ha deducido la ecuación de Langmuir para el equilibrio, es decir cuando la velocidad de adsorción y desorción son iguales.

Ahora para cuantificar la velocidad de cambio de la razón de cubrimiento, solamente se restan las ecuaciones obtenidas para adsorción y desorción ($\theta \neq \theta_e$):

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a P_A (1-\theta) - K_d \theta \quad (17)$$

si se supone $P_A = \text{cte.}$;

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a' (1-\theta) - K_d \theta \quad (17)'$$

Integrando para $\theta = 0, t = 0$:

$$\theta = \frac{K_a'}{K_a' + K_b} [1 - \exp(-(K_a' + K_b)t)] \quad (18)$$

como $t \rightarrow \infty, \theta \rightarrow \theta_e$ donde θ_e es el valor del cubrimiento en el equilibrio. Sustituyendo en (18) se tiene:

$$\theta_e = \frac{K_a'}{K_a' + K_b} \quad (19)$$

y si se hace $K_a' + K_b = K$ se tiene:

$$\log \frac{\theta_e}{\theta_e - \theta} = K't \quad (20)$$

Si S denota la concentración superficial (partículas/cm²) y si S_1 denota la concentración cuando $\theta = 1$, entonces $\theta = S/S_1$, derivando con respecto a t :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{S_1} \frac{dS}{dt} \quad (21)$$

El número de moléculas adsorbidas en la unidad de tiempo es dado por $\alpha Z(1-\theta)$; $Z(1-\theta)$ es el número de moléculas chocando sobre la superficie libre y α es el coeficiente de adsorción. El número de moléculas desorbidas en la unidad de tiempo es igual a $\nu_1 \theta$, donde ν_1 denota la velocidad de desorción cuando $\theta = 1$.

Entonces:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{S_1} \frac{dS}{dt} = \frac{\alpha Z(1-\theta)}{S_1} - \frac{\nu_1 \theta}{S_1} \quad (22)$$

Comparando (22) con (17):

$$\frac{\alpha Z + \nu_1}{S_1} = K = K_a' + K_a \quad \text{y} \quad K_a' = \frac{\alpha Z}{S_1} \quad ; \quad K_a = \frac{\nu_1}{S_1}$$

desde (20) el tiempo en el cual $\theta = \theta_0/2$ es dado por:

$$t_{\theta_0/2} = \frac{1}{K} \log 2$$

$$t_{\theta_0/2} = \frac{S_1}{\alpha Z + \nu_1} \log 2$$

debe ser menor $t_{\theta_0/2}$ que S_1/ν_1 .

La expresión S_1/ν_1 es igual al intervalo de tiempo medio durante el cual la molécula permanece en la capa de adsorción (τ).^{*} Ha sido medido para adsorción física y muestra un agudo decrecimiento con el aumento de temperatura. A temperatura ambiente $\tau \approx 10^{-6}$ seg.)⁵

Para $\theta = 1 - \theta = 1/2$, α puede ser calculado. Usando Z'' a $P=1$ atm y $T=1000^\circ\text{C}$ $\alpha \approx 10^{-2}$. Desde α y Z se puede obtener la velocidad máxima de intercambio entre las molé-

* este intervalo de tiempo también corresponde a aquel en que la superficie, a base de desorción, queda limpia.

** ver secc. 3.2.3.

culas de la fase gaseosa y las adsorbidas. Esto es un número tan grande que definitivamente la ads. física no puede ser un proceso determinante para la velocidad de reducción de minerales.

Los conceptos de la teoría de Langmuir han sido extendidos a adsorción física* de multicapas por Braunauer, Emmett y Teller⁶, la llamada isoterma BET toma la forma:

$$\frac{P_A}{V(P_0 + P_A)} = \frac{1}{V_m a} + \frac{(a-1)P_A}{a V_m P_0}$$

donde V es el volumen (en STP) de gas adsorbido sobre la unidad de masa de sólido poroso, V_m el volumen de gas adsorbido en una capa monomolecular, P_A la presión parcial de la especie adsorbida en la fase gaseosa, P_0 la presión de vapor del adsorbato, y a una constante del sistema.

Esta isoterma BET se usa generalmente para determinar áreas superficiales específicas (áreas superficiales por unidad de masa) de sólidos porosos)^{7,8}

Los primeros intentos para describir analíticamente las isotermas de adsorción fueron empíricos. Freundlich relacionó así la cantidad de material adsorbido x a la cantidad adsorbente m :

$$x/m = K C^n$$

donde x son las gramos de adsorbato, m gramos de adsorbente, C es la concentración, para gases se usa presión, n es siempre

* Langmuir en su derivación no envuelve los conceptos de ads. química y ads. física en ningún momento. Sin embargo su derivación se ajusta mejor al concepto de ads. química, ver sus suposiciones.

menor que 1 y es una constante empírica. Esta ecuación falla si la presión del gas es demasiado alta, pues el límite físico de la adsorción sería únicamente la saturación de la superficie por una capa adsorbida.

Si consideramos la variación del calor de adsorción con la fracción de cubrimiento podemos modificar la ecuación de Freundlich obteniendo una mejor relación. Galsey y Taylor y otros investigadores⁹ dan las siguientes relaciones:

$$Q_a = Q_m \ln \theta \quad (23)$$

Q_a = calor de adsorción, Q_m = calor de ads. de una monocapa

esto conduce a:

$$\theta_e = K_f p^{1/n} \quad (24)$$

donde K_f es un constante de proporcionalidad y $n = Q_m/RT$; $n > 1$

Existe otra isoterma llamada de Temkin que también introduce la variación de adsorción con la fracción de cubrimiento)¹⁰

$$Q_a = Q_0 (1 - \alpha \theta) \quad (25)$$

Q_0 es el calor de adsorción a $\theta=0$, $\alpha = cte$. Esto conduce a:

$$\theta_e = K_T \ln K_0 p \quad (26)$$

donde: $K_T = RT/\alpha Q_0$

Estas relaciones solo funcionan adecuadamente para valores intermedios de θ .

Con el propósito de entender más de cerca el fenómeno de la adsorción, vale la pena acercarse más a la teoría de la isoterma de Langmuir, así se observa la dependencia de la adsorción desde parámetros atómicos más familiares.

La velocidad a la cual las moléculas de gas chocan con la superficie del sólido es dada por*:

$$Z = \frac{P_A}{(2\pi mKT)^{1/2}} \quad (28)$$

Solamente aquellas moléculas que chocan con la superficie no ocupada $(1-\theta)$ serán las que tengan la oportunidad de ser adsorbidas (considere que estamos usando las suposiciones de la teoría de Langmuir). Si se considera que el proceso es activado, entonces solo aquellas moléculas con suficiente energía podrán ser adsorbidas;

$f = n_i/N = \Omega \exp[-E_a/RT]$ donde E_a es la energía de adsorción, entonces se tiene que la velocidad de adsorción es:

$$R_a = f Z (1-\theta) \quad (29)$$

$$R_a = \Omega \frac{P_A}{(2\pi mKT)^{1/2}} (1-\theta) \exp[-E_a/RT] \quad (30)$$

donde Ω es el coeficiente de condensación, el cual es definido como la fracción de moléculas chocando con la superficie con energías mas grandes que E_a lleguen a ser adsorbidas. Similarmente, la velocidad de desorción la cual es también un proceso activado es dada por:

$$R_d = K d_o \theta \exp[-E_a/RT] \quad (31)$$

En el equilibrio: $R_a = R_d$

y se puede escribir: $P_A = \frac{K d_o}{\Omega} (2\pi mKT)^{1/2} \left(\frac{\theta_e}{1-\theta_e}\right) \exp(-Q_a/RT)$
donde $Q_a = -\Delta H_a = E_d - E_a$ es el calor de adsorción.

Si como se supuso en la derivación de Langmuir θ es independiente de Ω ; $K d_o$ y Q_a , comparando las ecuaciones (16) tenemos: $\frac{1}{K} = \frac{K d_o}{\Omega} (2\pi mKT)^{1/2} \exp(-Q_a/RT)$ (32)

* ver secc. 3.2.3.

Como se mencionó anteriormente, el calor de adsorción rara vez es independiente de la fracción cubierta. Así que es necesario criticar las proposiciones de Langmuir, especialmente las (3) y (5). Aún en la adsorción de gases nobles se ha encontrado una fuerte interacción entre los átomos adsorbidos. En cuanto al punto (5), toda superficie real es energéticamente heterogénea.

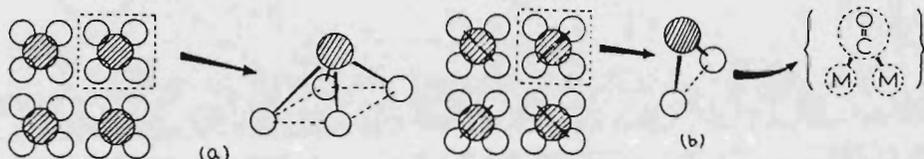
Para una superficie real la energía de adsorción disminuye con la superficie cubierta, pues los sitios que se ocupan primero son supuestamente los de mayor campo de fuerza residual, la figura (I) muestra el efecto de la θ sobre el calor de adsorción.

Por otro lado la interacción de moléculas de adsorbato tiende a que la energía de adsorción aumente con la superficie cubierta. Es por esto que algunas veces los efectos se han cancelado obedeciéndose así aproximadamente la isoterma de Langmuir.

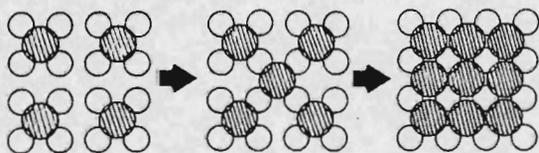
Se tiene especial interés en la adsorción de gases sobre metales y óxidos semiconductores y con el fin de estudiar sus diferentes comportamientos como adsorbentes, nos inclinaremos por considerar sus estructuras electrónicas como razón básica de sus diferencias.

Con relación a la interacción de moléculas adsorbidas, a través de investigaciones de difracción de electrones lentos (LEED difracción con electrones de baja energía) ha sido posible demostrar que los átomos químicamente adsorbidos forman una super-estructura en la superficie del metal, la cual varía con la razón de cubrimiento. Este

descubrimiento conduce a explicar la variación de energía de adsorción con la razón de cubrimiento. Los átomos adsorbidos varían su energía de enlazamiento al aumentar con el tiempo la cantidad de átomos adsorbidos sobre la superficie del metal. Desde luego que esta superestructura es formada al haber en la superficie del metal un arreglo aproximadamente ordenado de sitios preferenciales de adsorción y localizados a distancias pequeñas entre ellos lo cual está dado preferentemente por el plano del sólido involucrado en el proceso. Esto a diferencia de los óxidos semiconductores en donde el espaciamiento entre sitios activos parece ser mayor)

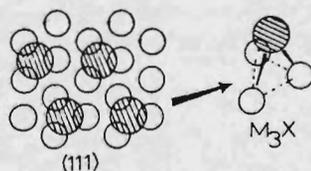
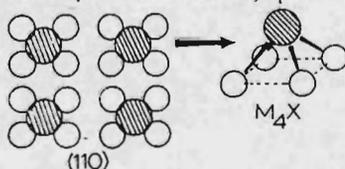


Representación de moléculas superficiales formadas durante quimiadsorción sobre metales. (a) Molécula M_4X sobre el plano (100), BCC, de superficie metálica M. X denota el átomo adsorbido. (b) Molécula M_2CO sobre el mismo plano anterior.



Incremento de $\theta \rightarrow$
 Quimiadsorción sobre una superficie metálica, plano (100), BCC.

Variación de la estructura y energía de una monocapa adsorbida con las orientaciones del metal.



La explicación de estas diferencias puede apoyarse sobre las observaciones de velocidades y energía de activación para adsorción. Con metales la velocidad de adsorción y depositación lograda es, con mucho, mayor que en óxidos semiconductores debido a que la energía de activación para metales es mucho menor. Así usando las ideas mencionadas arriba vemos que la disociación de una molécula la cual está unido a un sitio en la superficie sólida, será más fácil si existen sitios próximos que le asistan con fuerzas atractivas, como probablemente sucede en metales en donde la densidad de sitios, como ya se dijo, es mayor.

Durante la reducción de minerales no puede uno descartar la existencia de fronteras óxido-metal, así el metal actuará como sitio de adsorción inicial del gas, entonces las moléculas de gas adsorbidas en el metal difunden sobre la superficie hasta el óxido, donde reaccionarán. Así las fronteras óxido-metal-gas son lugares de importancia en adsorción y reacción química.

Es importante considerar la estructura electrónica de los sólidos para entender más de cerca el fenómeno de adsorción química de gases reductores, especialmente sobre óxidos semiconductores.

Una pregunta interesante acerca de esto es ¿Que determina la conductividad del sólido, que tan fácil es transportado una carga desde un extremo a otro de un cuerpo sólido?

Un modelo simple para responder esto fue hecho por Drude y Lorenz en 1902 y 1909 respectivamente. A este modelo le llamaron la teoría del electron libre. Muy brevemente las ideas envueltas son así:

supusieron que un metal estaba compuesto de corazones de iones positivos embebidos en un gas perfecto de electrones moviendose libremente. Cuando un campo eléctrico era aplicado a un metal, los electrones eran libres para fluir a lo largo del gradiente de potencial, surgiendo así una corriente eléctrica.

Mientras que esta teoría explica con éxito aspectos tales como conductividad eléctrica, falla al aplicarse a otras propiedades metálicas como calores específicos y propiedades paramagnéticas.

Adicionalmente como aquí se trata electrones de valencia en conductores esencialmente como partículas gaseosas, esta no suministra un buen modelo de trabajo para sólidos en general. Así la diferencia entre metales, aisladores y semiconductores no es explicada. (Vease por ej. la aplicación de un potencial periódico, Kronig-Penney, modelo de)¹². Nosotros sabemos que metales son buenos conductores y aisladores son muy pobres conductores, mientras que semiconductores presentan conductividades intermedias.

Además hay otra diferencia en estas propiedades eléctricas de estos materiales. La conductividad eléctrica de un metal decrece como la temperatura aumenta mientras que la conductividad de semiconductores y aisladores crecen con la temperatura.

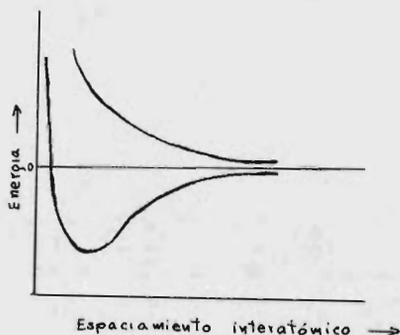
Las propiedades de sólidos en general así como las diferencias entre varios materiales puede ser explicada por la aplicación de la teoría de bandas.

La formación de bandas de energía o niveles electrónicos de energía relativamente anchos en sólidos pueden ser

considerados usando dos diferentes aproximaciones: (1) la interacción de electrones localizados y sus niveles de energía y (2) aproximación del electrón libre.

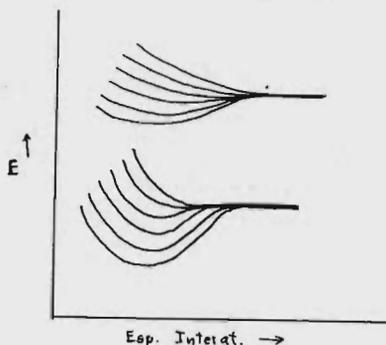
Solo brevemente se verá la primera aproximación.

Cuando dos átomos de hidrógeno interactúan para formar una molécula de hidrógeno diatómico, sus funciones de onda $1s$ se superponen produciendo dos niveles de energía, cada uno de los cuales puede contener dos electrones, esto se muestra en la figura.



Si un grupo de 6 átomos son colocados en hilera con igual separación entre ellos, por un tratamiento similar al de la molécula de hidrógeno para 2 átomos obtenemos un conjunto de 6 niveles de energía permitidos desdoblados desde los niveles atómicos $1s$.

Como se ilustra en la siguiente figura, en el caso de interacción de átomos con función de onda $2s$, la superposición es a mayores espaciamientos interatómicos, pero el mismo modelo de desdoblamiento de niveles de energía es preservado.



Los sólidos contienen alrededor de 10^{22} at/cm³.

Así que al combinarse este enorme número de funciones de onda atómicas, la máxima cantidad de desdoblamiento de los niveles de energía atómicos no es cambiada apreciablemente, debido a que el número de niveles de energía desdoblados desde cualquier nivel atómico dado es muy grande. Consecuentemente, hay una muy pequeña diferencia de energía entre los niveles desdoblados de un nivel atómico dado, así estos niveles de energía, esencialmente formaron un continuum de energía, o sea, una BANDA DE ENERGÍA.

Permanece una separación entre las bandas de energía 1s y 2s (el 2s y 2p, el 2p y 3s, etc.), no así dentro de una banda de energía dada, donde los niveles de energía discretos tienen una extremadamente pequeña separación de energía.

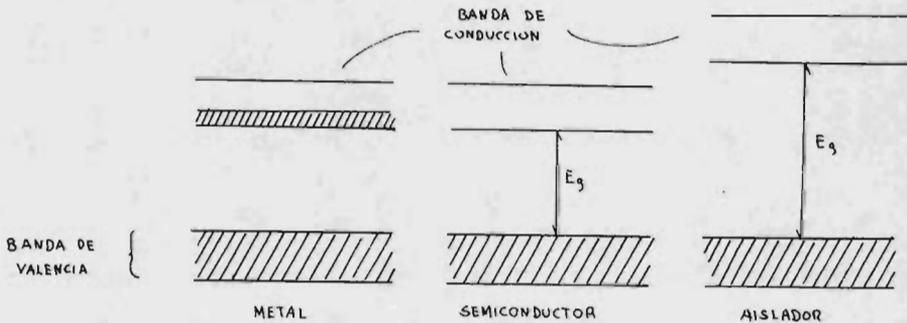
La banda de más alta energía que está completamente llena con electrones es llamada Banda de Valencia, los electrones asociados con esta banda están envueltos en el enlazamiento

químico y están, consecuentemente, más bien localizadas que libres de movimiento en todo el sólido. Bandas de menor energía usualmente no son consideradas, ya que ellas envuelven, primariamente electrones del ion (core o Kernel) y están aún más localizadas o unidos a los átomos individuales.

La banda de más baja energía que no está totalmente ocupada por electrones (frecuentemente esta vacío) es llamada Banda de Conducción. Los electrones localizados en esta banda son aproximadamente libres de moverse a través de todo el sólido con esencialmente energía de activación cero.

Hay una región prohibida de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, este es generalmente llamado Hoyo de Energía u Hoyo de Banda.

La diferencia entre metales, semiconductores y aisladores puede ser vista en términos de diagramas de energía de bandas.



En metales la banda de conducción está parcialmente ocupada por electrones. En semiconductores, la banda de conducción no tiene electrones a $T = 0^\circ\text{K}$ y esencialmente no tiene si $E_g > kT$; cuando $E_g \approx kT$ los electrones adquieren la suficiente energía para saltar el hoyo y así ocupar la banda de conducción. En aisladores, la banda de conducción principalmente esta vacía a un amplio rango de temperaturas ya que $E_g \gg kT$.

Electrones en bandas de Conducción de Semoconductores Intrinsecos y aisladores son producidos por excitación térmica de los electrones de la banda de valencia (out of the chemical bands).

Entonces la cantidad de excitación necesaria dependerá de la altura del hoyo de energía.

Existe una relación entre el hoyo de energía (E_g) y la cantidad de carácter iónico presente en un sólido. Como el porcentaje de carácter ionico de un enlace químico incrementa los electrones llegan a ser más fuertemente unidos a los Kernels de los átomos envueltos, entonces habrá un alto grado de localización de los posibles transportadores de carga como el enlazamiento iónico crece, entonces nosotros podemos pensar que compuestos altamente ionicos deberán tener un gran hoyo de energía (ver Paul F. Weller, vol I, pags. 17 18 y 19).

Hasta ahora solo se ha tratado a Semiconductores intrinsecos en los cuales la producción de transportadores de carga

surgen desde los enlaces químicos de el semiconductor en si mismo. Sin embargo, los semiconductores más importantes en la tecnología son semiconductores Extrinsicos, en los cuales la producción de transportadores de carga está determinada por imperfecciones de la red cristalina (dislocaciones, vacancias, etc.),* por minúsculas cantidades de impurezas y por efectos de la existencia de superficies. La presencia de imperfecciones o defectos como impurezas disueltas, e irregularidades en la ordenada red geométrica, pueden crear centros aislados en un sólido los cuales pueden ionizarse y así contribuir con electrones a la banda de conducción del material.

A estos defectos se les llama centros donadores o Donadores, ya que ellos donan electrones de conducción a la matriz en donde están embebidos.

Si una impureza es un donador, con el nivel donador mostrada en la figura, esto significa que el electrón de valencia de la impureza, tiene una energía mostrada por el estado donador y esta a a eV bajo la banda de conducción. Similarmente, si la impureza es un acceptor con el nivel acceptor como muestra la figura, esto significa que un electrón, cuando se pone en asociación con la impureza tendrá la energía b eV arriba de la banda de valencia.

También los semiconductores intrinsecos producen transportadores de carga, positivos o negativos, por imperfecciones del mismo cristal.

Cuando es los electrones cargados negativamente son los principales transportadores de carga, el material es llamado un semiconductor tipo-n. Otros tipos de defectos cristalinos crean centros aceptores o simplemente Aceptores, los cuales quitan o aceptan electrones desde los enlaces químicos del semiconductor, produciendo vacancias electrónicas.

Estas vacancias y hoyos positivos se comportan como transportadores de carga positiva localizadas en la banda de valencia.

Así un semiconductor tipo-p resulta cuando los hoyos son predominantemente los transportadores de carga.

Consideremos la formación de Centros Donadores y Aceptores en Wustita.

Primeramente, sabemos que la wustita tiene una deficiencia de iones Fe^{2+} en la red, originando esto la formación de vacancias. Las vacancias producidas por el catión, deben tener, para conservar la neutralidad eléctrica del sistema, dos hoyos electrónicos positivos, éstos están solo ligeramente unidos al sitio vacante, ya que los aniones vecinos O^{2-} se relajan en el espacio vacío. Cada hoyo positivo entonces podrá "atrapar" o aceptar un electrón desde la Banda de valencia (del O^{2-}) o alternativamente, los hoyos pueden emigrar a la banda de valencia, produciéndose así un semiconductor tipo-p.

La formación de vacancias en posiciones aniónicas producirá, en forma similar, donadores de electrones, pues las cargas, en este caso de O^{2-} para conservar la neutralidad eléctrica, deberán permanecer en la vacancia y a la vez, los

Los electrones u hoyos colocados en la banda prohibida no son libres de movimiento.

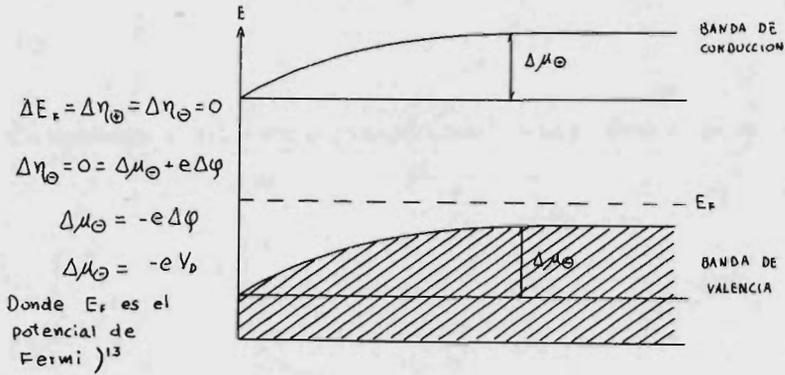
De acuerdo a la discusión anterior se puede decir que, debido a la deficiencia de hierro de la wustita, y así a la existencia de vacancias cationicas, la wustita se comporta como un semiconductor tipo-p o sea contendrá centros aceptores.

Como ya se mencione, los "niveles por defectos" pueden presentarse en la superficie de un semiconductor debido a la insaturación de enlaces en comparación a volúmen del sólido. En este capítulo, de especial interés, es la formación de niveles por defectos debido a la presencia de moléculas gaseosas adsorbidas. Estas moléculas, en si mismas podran ser centros donadores e aceptores; si ellos reaccionan con el sólido intercambiando electrones, (Adsorción Iónica), o si solo provocan desplazamiento de los niveles electrónicos de los elementos del sólido debido a la interacción entre los de ambos, la adsorción será comvalente.

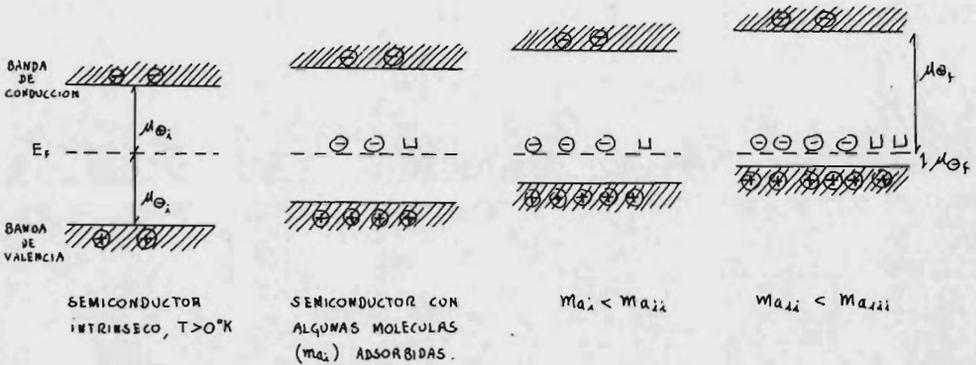
En adsorción ionica, la velocidad de intercambio de electrones entre el gas adsorbido y el sólido es siempre un paso determinante de velocidad en el proceso de formación de iones.

Además la energía de ionización será más significativa que la energía de un enlazamiento covalente.

La figura muestra la variación del potencial químico de los electrones y hoyos, μ_{\ominus} , μ_{\oplus} y potencial electroquímica de electrones η_{\ominus} , durante la formación de centros aceptores sobre un semiconductor " un proceso de adsorción química



El proceso puede también ser representado así:



La deficiencia de cargas negativas en la superficie del semiconductor provoca un potencial eléctrico dentro del mismo material, esta zona de carga puede extenderse hasta un espesor de 1000\AA , dependiendo de la concentración de transportadores de carga en el semiconductor.

El semiconductor entonces podrá transformarse en un conductor tipo-p extrínseco (las impurezas siendo las moléculas adsorbidas).

Este proceso hace que el potencial químico de los hoyos o electrones varíe hasta que una condición de equilibrio se obtenga, esto es $\Delta\eta = 0$, esto implica, debido a la definición de potencial electroquímico, y a su aplicación en teoría electrónica de sólidos, que los electrones de valencia del semiconductor, ya extrínseco, no saltarán más al nivel aceptor debido a la existencia de un campo eléctrico que lo impide, e bien como es un equilibrio dinámico, la cantidad de electrones que vayan al nivel aceptor debido a un gradiente de un potencial químico regresaron debido a un gradiente de potencial eléctrico. Esto se representa como sigue:

$$\Delta\eta_0 = \Delta\mu_0 + F\Delta\phi = 0$$

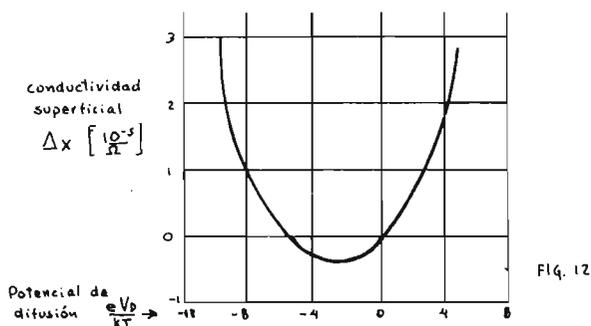
Siendo (F una mol de electrones, un faraday) y $\Delta\phi$ un gradiente de potencial eléctrico entre la superficie del sólido y una cierta profundidad, también es designada por V_0 .

La densidad electrónica en el volumen del sólido, la concentración de cargas en la superficie y V_0 están relacionadas por las ecuaciones de Boltzman y Poisson. El tratamiento matemático

no se dará aquí, existen varias soluciones al problema).^{14, 15}
 Intuitivamente se siente que un cambio en transportadores de carga superficiales inducirá un cambio en la conductividad eléctrica superficial ($\Delta\sigma$).

Así tenemos por la relación de Boltzman una conexión entre V_D con $\Delta\sigma$.

La figura 12 muestra una curva calculada para observar la variación de V_D con $\Delta\sigma$ (para un semiconductor tipo-n de germanio).¹⁵



Se puede, entonces conocer la participación de transportadores de carga libres en la superficie de los sólidos, especialmente de los semiconductores debido a su gran profundidad de distribución de cargas ($\approx 10^{-4}$ cm) durante el proceso de Adsorción química. Esto lo podemos hacer midiendo la conductividad superficial antes y durante el proceso de adsorción sobre el sólido.

La figura 13 muestra el efecto de la adsorción sobre la conductividad eléctrica en un proceso de adsorción de vapor de agua sobre (Cu_2O) .¹⁶

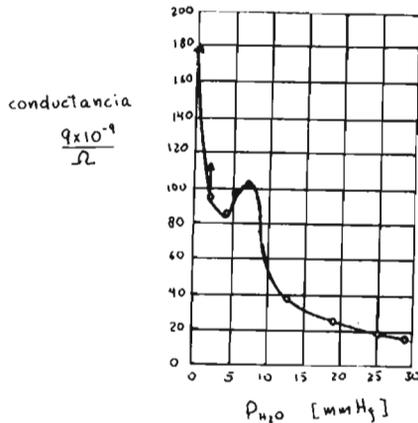


FIG. 13

Con solo tener una muestra de .1 mm. de espesor, preferentemente monocristales, podemos obtener variaciones apreciables de la conductividad eléctrica en el volumen del sólido, siempre que se haga fluir la corriente perpendicularmente a los planos de menor resistencia eléctrica. De hecho es lo que se muestra en la figura anterior.

El cambio en el potencial de superficie, $\Delta\chi$, o en la función trabajo de Elastein (o sea el voltaje necesario para arrancar un electron de la superficie del sólido) esta relacionada con V_D , por 24 :

$$\Delta\chi = V_D + d_{M-A} F(0) \quad (33)$$

En donde $d_{M-A} F(0)$ toma en cuenta el campo $F(0)$ entre la superficie del semiconductor y el "centro de gravedad" de las cargas de las moléculas químicamente adsorbidas y d_{M-A} es

Ahora se puede enfrentar con mas veracidad la influencia de la interacción de las moléculas adsorbidas y la energía de adsorción en función de la razón de cubrimiento, que como se ha visto, verdaderamente varían durante la adsorción, mas bien que permanezcan constantes, como se propuso durante la derivación de la ecs. (16).

La isoterma de Langmuir, como se obtuvo aqui por medio de métodos cinéticos y de termodinámica macroscópica, sin embargo, puede bien ser obtenida desde termodinámica estadística.

Everett)^{4a} obtiene en su derivación estadística:

$$K = \exp \left[-\frac{\Delta\bar{H}}{RT} + S - S^{\circ} \right] \quad (34)$$

donde $\Delta\bar{H}$ = calor de adsorción; S° = entropía molar del gas a presión unitaria; S = entropía molar de una configuración particular del cubrimiento (se supone que es independiente del grado de cubrimiento).

Lo que se busca es una relación que nos de la velocidad de adsorción en semiconductores reales. Parece ser que una relación exponencial es lo mas adecuado como lo muestran las ecs. (32) y (34). La ec. de Elovich para adsorción en semiconductores puede expresarse así:

$$\frac{ds}{dt} = a \exp \{ -bs \} \quad (35)$$

La relación implica que la energía de activación del proceso incrementa con la concentración superficial s . Esta dependencia puede ser explicada por la frecuente relación lineal observada entre la razón de cubrimiento, θ , y la energía de adsorción, adicionalmente es supuesto que la energía de activación incrementa linealmente con el decrecimiento de la energía de adsorción). La figura 14 muestra la dependencia de la energía de cubrimiento A y el calor de reacción para adsorción química (ΔH), sobre la razón de cubrimiento.

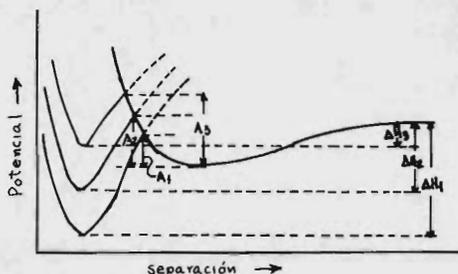


Fig. 14

Taylor ha mostrado que la ec. de Elovich puede ser obtenida a partir de la hipótesis de que la adsorción química toma lugar solamente en puntos específicos de la superficie y, adicionalmente, en el curso de la adsorción éstos sitios son producidos por una reacción bimolecular ¹⁷.

Existe otro modelo el cual está basado en la suposición de que el empobrecimiento superficial de los transportadores de carga durante la adsorción, lo cual está directamente relacionado con V_0 , es lo responsable para el incremento de la energía de activación.

Así, en términos de la energía necesaria (potencial umbral) para transportar una carga entre la superficie del sólido y el adsorbato, la cual deberá estar afectada directamente por el campo existiendo entre las dos especies, $F(0)$, y su espaciamiento d_{M-A} ; ya que $F(0) \sim s$ siempre se mantiene ¹⁸, la ec. de Elovich puede ser interpretada como surgiendo desde la suposición $ds/dt \sim \exp(-E_A)$ donde $E_A = E_A^0 - d_{M-A} F(0)$, donde E_A^0 es el potencial umbral.

La forma general en que se presenta la ec. de Elovich es:

$$ds/dt = a \cdot \exp(-bs)$$

donde ds/dt es la cantidad de moléculas adsorbidas por unidad de área en la unidad de tiempo, a y b , como antes, son constantes en cada experimento y material.

Integrando la ec. y suponiendo que a $t=0$, $s=0$, se tiene:

$$s = \frac{2.3}{b} \log(1 + abt) \quad (3c)$$

ó

$$q = \frac{2.3}{b} \log(t + t_0) - \frac{2.3}{b} \log t_0 \quad (37)$$

donde $t_0 = 1/ab$. Si un volumen de gas s_0 es adsorbido instantáneamente antes de que la ecuación (35) sea aplicada, la forma integrada de la ecuación será:

$$q = \frac{2.3}{b} \log(t+K) - \frac{2.3}{b} \log t_0$$

donde $k = t_0 \exp S_0$. Si k es despreciable en comparación con t , entonces la ecuación (38) se reduce a:

$$q = \frac{2.3}{b} \log t - \frac{2.3}{b} \log t_0$$

$$\text{ó } q = \frac{2.3}{b} \log abt, \text{ esta ecuación -}$$

también resulta desde la (36) si $abt \gg 1$.

Para valores de $k > 0$, las gráficas de $\log t$ no son lineales, son convexas hacia el eje $\log(t)$, pero pueden ser linealizadas por la introducción de una constante de magnitud disponible, así que la curva q vs $\log(t+k)$ resulta lineal.

Si los valores de k resultan muy pequeños, curvas lineales S vs $\log(t)$ se obtienen. Existen varios tratamientos numéricos y gráficos para evaluar los parámetros a , b y k , y son dados en extensa literatura)¹⁹

Los datos de velocidad de adsorción química son representados mucho mejor por la ecuación de Elovich que por cualquier otra ecuación. Esto, sin embargo, requiere de algunos comentarios y ampliaciones.

La representación de un proceso de quimiadsorción lenta es precisamente representado por una curva q - $\log(t)$. La frecuente presencia de interrupciones en tales curvas muestra, que el proceso no es simple, 2 o 3 conjuntos de valores de pa-

metros son algunas veces requeridos para representar los datos sobre el curso total del experimento. Esto nos produce algo de duda acerca de la utilidad general del tratamiento Elovich.

Existen otras ecuaciones de velocidad que se pueden adecuar al principio, medio o final de los estados de adsorción. Representación de los datos de esta manera es muy incompleto y si existe un determinado mecanismo de adsorción regido por alguna ecuación, entonces esto implica que al dejarse de obedecer dicha ecuación, el mecanismo de adsorción cambiará. Usando el tratamiento Elovich, aunque algunas interrupciones son encontradas, usualmente la reacción es representada sobre su rango total y entonces no existe un cambio drástico en el mecanismo propuesto. Más bien que un cambio en mecanismo un cambio en orden es requerido por el uso de la ecuación de velocidad de Elovich.

La situación que presenta la cinética de oxidación de metales es análoga, 5 leyes de velocidad diferentes existen, cada una correspondiendo a un mecanismo de oxidación discreto.

Con oxidación Elovichiana (logarítmica), una interrupción en la curva $s\text{-log}t$, no necesariamente debe implicar un cambio en mecanismo, como demostró Uhlig²⁰. Este cambio es así más bien de grado que de clase. Similarmente sucede con Adsorción Química siendo más adecuado representar el rango total del experimento por la ecuación Elovich variando en orden en algunas etapas, y no así el mecanismo.

Por otro lado Boudart y Parravano²¹ muestran que la quimiadsor-

ción puede ser representada por una formulación semilogarítmica, diciendo que resulta fútil tratar de explicar esta formulación, como la Elovichiana, en términos de un mecanismo único.

Respecto a la heterogeneidad de la superficie de adsorción, un argumento a priori es presentado por Kingston ²², quién experimentalmente demostró que no existe un único valor para el tiempo medio del proceso de transferencia de carga entre el adsorbato y el sólido (germanio).

La adsorción química, la reacción en la fase frontera y la incorporación dentro de la red de productos, son todos procesos sucesivos (quizá tengan algo de simultaneidad), así que resulta casi imposible tratar de separarlos, y más aun, si el gas adsorbido tiene uno de los componentes desde el cual el sólido adsorbente ha sido formado. Esto sucede durante la interacción de óxidos con gases como O_2 , $CO-CO_2$, H_2-H_2O . Las investigaciones ²³ demuestran que en estas reacciones también hay una interacción entre los electrones del sólido y el gas adsorbido, y así la estructura electrónica, y específicamente el potencial de Fermi del sólido afectan el curso de la reacción.

Referencias

- 1.- a) De Boer, H.J. : *Advanced Catalysis*, 9, 472 (1972).
b) I. Langmuir : *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1361 (1918).
- 2.- H.J. De Boer : *Advanced Catalysis*, 9 (1957) p. 472-480.
- 3.- H.S. Taylor y C.O. Strother : *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, (1934) pp. 586-590.
- 4.- a) R.H. Fowler y E.A. Guggenheim : *Statistical Thermodynamics*, Cambridge U. Press, Cambridge (1949) pp. 431.
b) K. Denbigh : *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cam. U. Press, G.B. (1971) p. 436.
- 5.- a) G. Damköhler : *Z. phys. Chem.*, 174 (1935), pp. 222-238
b) J.E. Lennard-Jones y A.F. Deronshire : *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* , 150 (1936), pp. 6-28 y 29-36.
c) F. Clausing : *Ann. Phys. Folge 5*, 7 (1930), pp. 489-520 y 521-568.
- 6.- P.H. Emmett : in *Catalysis*, vol. I, Van Nostrand Reinhold Princeton, New Jersey, 1954.
- 7.- J. Szekely, J.W. Evans y H. Yong Sohn : *Gas-Solid Reactions*, Academic Press, 1976, pp. 37-38.
- 8.- C. Escobar de la Rosa. A. Espriu M. de L., V.R. Estrada y P.V.M. Ornelas : *Tesis Profesional, Adsorción de Hidrocarburos ligeros en Mallas Moleculares*, UNAM, 1970, pp. 6-9.
- 9.- a) G. Halsey : *Advanced Catalysis*, 4, 259 (1952).
b) H. Galsey y H.S. Taylor : *J. Chem. Phys.*, 15, 624 (1947).
c) K.J. Leidler : in *Catalysis*, (P.M. Emmett, ed.) Vol. I p. 75, Van Nostrand Reinold, Princeton, N.J. 1954.
- 10.- S. Braunauer, K.S. Love y R.G. Keenan : *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 751 (1952).
- 11.- G. Ehrlich : *J. Chem. Phys.* 31 (1959), pp. 1111-1126.
- 12.- V. Acosta, C.L. Cowan y B.J. Graham : *Curso de Física*

- Moderna, 1975, Ed. HARLA, pp. 190-196.
- 13.- P.F. Weller, ed. : Solid State Chemistry and Physics, M. Dekker Inc., N.Y., 1973, pp. 17-19.
 - 14.- G. Wagner : Z. phys. Chem. Abt. B. 22 (1933), pp. 181-194. Thermodynamics of Alloys, Cambridge (Mass.) 1952, pp. 54-56.
 - 15.- J.R. Schrieffer ; Phys. Rev. (4 (1954), pp. 1420,
 - 16.- P. Brauer : Ann. Phys.(V), 25 (1936), pp.609-624.
 - 17.- H.S. Taylor : Ann. N. Y. Acad. Soc. 49 (1953), pp. 643-649.
 - 18.- K. Bohnenkamp y H.J. Engell : Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges phys. Chem. 61 (1957), pp. 1184-1196.
 - 19.- M.J.D. Low : Kinetics of Chemisorption of gases on solids, Texaco Research Center, Beacon N.Y., 1960, pp. 267-312. Consultar sus referencias 46, 64, 85, 172, 182, 221, 247, 270, 298.
 - 20.- H.H. Uhlig : Acta Meta, 4, 541 (1956).
 - 21.- G. Parravano y M. Boudart : In advanced Catalysis, Vol. VIII, p. 50, Academic Press Inc. N.Y. (1955).
 - 22.- R.H. Kingston: Phys. Rev., 98 (1955), pp. 1766-1775.
 - 23.- W.E. Garner : J. Chem. Soc. (1947), pp. 1239-1244.
W.E. Garner : Chemistry of the Solid State. N.y./Lond.
K. Hauffe y J.H. Engell : Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges phys. Chem., 56 (1952), pp. 336-373.
J.H. Engell y K. Hauffe : In Halbleiterprobleme Vol.I, Edited by W. Schottky, Braunschwig, 1954, pp. 250-272.
Schlosser E.G. y W. Herzog : Ber. Bunsenges phys. Chem. 71 (1967), pp. 358- 366.
 - 24,- L. von Bogdandy y H.J. Engell, Die Reduktion der Eisen-erze, Springer-Verlag, 1971.

3.2.6 LA REACCION QUIMICA EN LA INTERFASE DE REACCION

La reacción en la fase fronterera o intercara de reacción en la reducción de minerales consiste en la separación de oxígeno desde el cristal de óxido por medio de las moléculas adsorbidas del gas reductor, H_2O , CO , con la subsiguiente formación de H_2O o CO_2 .

Con el fin de conocer las variables involucradas en la reacción - interfacial, es importante saber las características estructurales de las fases sólidas participantes en la reacción, la termodinámica de la reacción gas-sólido. Esta dice bajo condiciones de equilibrio cuales serán las fases estables como función de la temperatura y presión del sistema. En caso de que estos óxidos de hierro formen soluciones, como es el caso de los minerales de hierro, también es función de la concentración de dichos óxidos. Y la cinética de la reacción, la cuál finalmente proporciona una medida de la velocidad con que nuestro proceso va al equilibrio. En los capítulos 1 y 2 se trata el equilibrio químico y estructura suficientes para determinar sus efectos sobre la reducción. En esta sección nos limitaremos a discutir la cinética de la reacción química en la interfase de reacción.

La descripción de la cinética de reacciones gas-sólido es compleja, especialmente si el sistema envuelve productos sólidos, como es nuestro caso, en dónde el volúmen y la forma del espécimen reactivo se considera que no varía durante el proceso. Entonces no sólo el proceso en la interfase gas-sólido debe de considerarse, sino también el avance de la intercara de reacción entre los reactivos y productos sólidos, lo cuál, como observó Wiberg¹, debe involucrar un proceso de difusión en solución sólida.

Como ya se mencionó en la sección 3.2.5, la imposibilidad de separar los procesos simultáneos de adsorción química, reacción química y difusión o incorporación de los productos sólidos. Entonces resulta más adecuado discutir la reacción química en términos de especies adsorbidas y no perder de vista la influencia de la velocidad de un proceso en estado sólido en que la velocidad de

ésta reacción química interfacial sea afectada. Ya desde 1929, (Stalhane y Malmberg)² señalaron la importancia de la reacción en una fase frontera, en la que se envolvía un proceso de difusión en estado sólido además del intercambio de gases entre una superficie metal-óxido y una corriente gaseosa. Ellos encontraron que en la reducción de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 fue considerablemente más rápido que desde Fe_2O_3 a Fe , siendo ésta última reacción el paso determinante de la velocidad total de la reducción.

Algunos autores se refieren a la reacción química interfacial directamente en función del área de la interfase metal-óxido³. Esto desde luego, tiene plena justificación desde las leyes fundamentales de la cinética química, la cuál dice que la velocidad de reacción será proporcional a la concentración de reactivos, o sea la superficie libre a reaccionar en unidades de masa por unidad de área. En reacciones gas-sólido, dicha velocidad debe ser también función de la actividad química del elemento que va a reaccionar con el gas y además va a pasar a formar parte de otro gas. Así:

$$v = f(P_{H_2}, a(O))$$

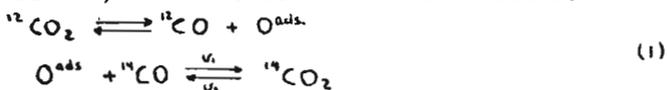
en el caso de que H_2 sea el agente reductor.

La influencia de la actividad de oxígeno en óxidos durante el intercambio de oxígeno por H_2 o CO para formar H_2O o CO_2 ha sido ampliamente estudiada y probada.)⁴ El paso más importante de extracción de oxígeno desde el óxido, en cuanto a la velocidad del fenómeno, es cuando la fase óxido es wustita, (como ya lo había observado Stalhane y Malmberg). Además este proceso dice del grado de utilización química del gas reductor. Aún cuando óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 sean reducidos, arriba de $570^\circ C$ la wustita será la fase en donde el gas predominantemente reacciona, (Philbrook)⁵ propone un modelo en donde todos los óxidos reaccionan con el gas reductor si simultáneamente (una reacción conectada por subprocesos en paralelo). Puede verse desde el diagrama 1, Secc. 1.1.1 que la wustita está pre presente después de que se alcance un contenido de $\approx 27.6\%$ de oxígeno en peso que corresponde a la composición estequiométrica de Fe_3O_4 , siempre que estemos arriba de $570^\circ C$ en el equilibrio. Por otro lado,

puede argumentarse que en los estados iniciales de la reducción de Fe_2O_3 o Fe_3O_4 el proceso de difusión sólida es más rápido que la velocidad de extracción de oxígeno, así que más cuando el material advacente contenga más que $\approx 27.6\%$ de oxígeno, se forma si no Fe puro, FeO .

Por estas razones la reacción $\text{FeO} = \text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ Es tratada más detalladamente.

Con el fin de estudiar el intercambio de oxígeno entre el óxido y CO sin verse involucrados una fase metálica junto con su formación y crecimiento, Grabke⁶ estudió el intercambio de oxígeno entre $^{12}\text{CO}_2$ y ^{14}CO sobre wustita, actuando ésta como catalizador:

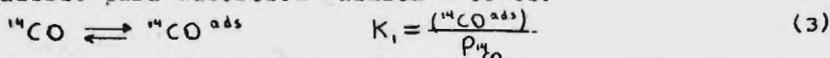


Al adsorberse el oxígeno se pone en equilibrio con el oxígeno de la red del sólido, los cuales en éste momento toman un valor común de actividad, así al adquirir un valor de actividad (o reactividad) el oxígeno adsorbido diferente de aquel que tenía en la fase gaseosa, afecta su combinación posterior con CO y consecuentemente altera la velocidad de la reacción. La actividad del oxígeno $a(\text{O})$ en el óxido sólido está determinada a través del establecimiento del equilibrio. De acuerdo a Grabke:

$$a(\text{O}) = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (2)$$

En términos de especies adsorbidas y defectos de la red se tiene lo siguiente:

El equilibrio para adsorción química de ^{14}CO es:



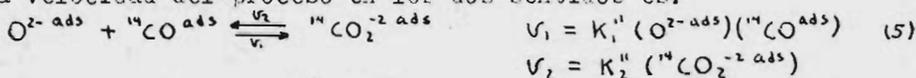
Los iones oxígeno adsorbidos en la superficie de la wustita están en equilibrio con las vacancias $|\text{Fe}^{2+}|$ y los iones hierro en sus posiciones normales en la red:



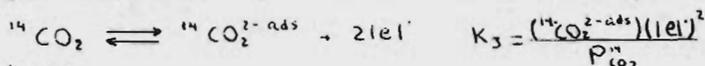
Si y denota la fracción mol de vacancias:

$$K_2 = \frac{\text{O}^{2-\text{ads}}}{|\text{Fe}^{2+}|} \quad ; \quad yK_2 = \text{O}^{2-\text{ads}} \quad (4')$$

La velocidad del proceso en los dos sentidos es:



Al mismo tiempo $^{14}\text{CO}_2^{\text{ads}}$ estará en equilibrio con $^{14}\text{CO}_2$ en la fase gaseosa y los hoyos electrónicos (deficiencia de electrones):



Y como $2\mu = (\text{el})$

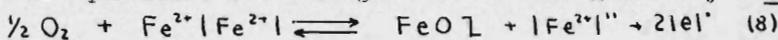
$$(^{14}\text{CO}_2^{\text{ads}}) = K_3' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} \mu^{-2} \quad (6)$$

Así se tiene para v_1 y v_2 :

$$v_1 = k_1'' (\text{O}_2^{\text{ads}}) (^{14}\text{CO}^{\text{ads}}) = k_1'' k_2 \mu k_1 P_{^{14}\text{CO}} = k_1''' P_{^{14}\text{CO}} \mu \quad (7)$$

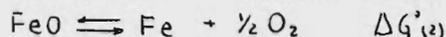
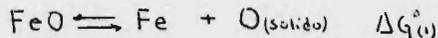
$$v_2 = k_2'' (\text{CO}_2^{\text{ads}}) = k_2'' P_{^{14}\text{CO}_2} \mu^{-2} K_3' = k_2''' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} \mu^{-2}$$

Ahora se toma el equilibrio entre oxígeno de la fase gaseosa y wustita:



$$K_4 = \frac{(|\text{Fe}^{2+}|)(\text{el})^2}{P_{\text{O}_2}^{\text{g}}} \quad ; \quad K_4' = \mu \frac{(2\mu)^2}{a(\text{O})} \quad ; \quad a(\text{O}) = \frac{\mu^3}{K_4'} \quad (8')$$

Aquí se supuso $P_{\text{O}_2}^{\text{g}} = a(\text{O})$ de:



ya que $\Delta G_{(1)}^{\circ} - \Delta G_{(2)}^{\circ} = 0$ y $a_{\text{Fe}} = a_{\text{FeO}} = 1$

de (8)' en (7) se tiene:

$$v_1 = k_1''' P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}} \mu = k_1''' P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}} (K_4' a(\text{O}))^{1/3} = k_1'''' P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}} a(\text{O})^{1/3} \quad (9)$$

$$v_2 = k_2''' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} \mu^{-2} = k_2''' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} (K_4' a(\text{O}))^{-2/3} = k_2'''' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} a(\text{O})^{-2/3}$$

En condiciones de equilibrio $v_1 = v_2$:

$$k_1'''' P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}} a(\text{O})^{1/3} = k_2'''' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} a(\text{O})^{-2/3}$$

$$\frac{k_1''''}{k_2''''} a(\text{O}) = \frac{P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}}}{P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}}} \quad (10)$$

Con el método de llevar el experimento, Grabke, la razón de las presiones parciales, ambas muy pequeñas, de ^{14}CO y $^{14}\text{CO}_2$ difiere poco de la actividad de oxígeno $a(\text{O})$ en el óxido y $a^*(\text{O})$ de la fase gaseosa:

$$a^*(\text{O}) = \frac{P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}}}{P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}}} \quad (11)$$

Ahora para obtener la velocidad del establecimiento del equilibrio:

$$v = v_1 - v_2 = -\frac{dn(^{14}\text{O})}{dt} \quad ; \quad v = k_1'''' P_{^{14}\text{CO}}^{\text{g}} a(\text{O})^{1/3} - k_2'''' P_{^{14}\text{CO}_2}^{\text{g}} a(\text{O})^{-2/3} \quad (12)$$

substituyendo (11) en (10):

$$\frac{k_1''''}{k_2''''} a(\text{O}) = a^*(\text{O})$$

dado que si $v = 0$; $a(\text{O}) = a^*(\text{O})$ entonces $k_1'''' = k_2''''$ y con (11):

$$v = K_1''' P_{CO}^2 \left[a(O)^{2/3} - a^*(O) a(O)^{-2/3} \right] \quad (13)$$

Esta ecuación se obedece si las actividades del oxígeno en la fase gaseosa, $a^*(O)$, es mayor o menor que $a(O)$, produciendo oxidación y reducción respectivamente.

La ecuación (13) fué obtenida experimentalmente por Iandler y Komarek⁷ para la reducción de wustita como única fase entre 900 y 1000°C por una mezcla de CO-CO₂ o sea, en términos de los experimentos de Grabke, la ecuación se obtuvo para la velocidad de intercambio de oxígeno entre wustita y una mezcla gaseosa CO-CO₂.

La Fig. (1) muestra la dependencia de la actividad $a(O)$ sobre la constante de intercambio de oxígeno en magnetita y wustita a tres temperaturas.

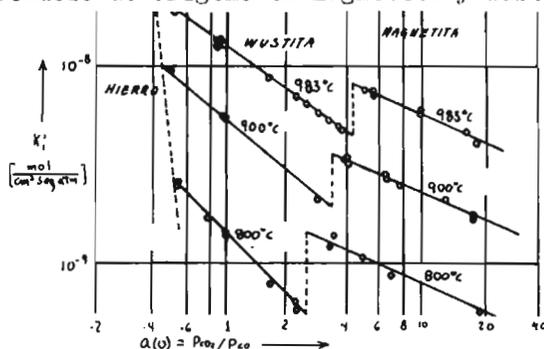


FIG. 1

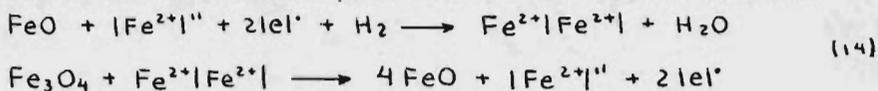
La constante en esta gráfica se expresa así: $K_1' = K_1''' a^*(O)^m$ donde

$v = K_1' P_{CO}^2 [a(O) - a^*(O)]$ para wustita $m=2/3$ y para magnetita $m=.5$, m es función de la temperatura y del pretratamiento del óxido.⁸

Durante la deducción de la ec. (13) se vió como la cantidad de deficiencias electrónicas es importante, en este caso definitivamente determina el órden de la variación de la actividad del oxígeno en el óxido junto con las vacancias, defectos ambos, relacionados íntimamente con la variación de los niveles de valencia y conducción del óxido durante la adsorción. Así que cualquier alteración de estos defectos, principalmente en la superficie, variarían notablemente la velocidad de la reacción. Aún cuando las investigaciones de Grabke se llevaron en equilibrio continuo, Stotz⁹ investigó la velocidad de establecimiento del equilibrio entre mezclas de CO-CO₂ y wustita usando la ecuación (8). Stotz para determinar el curso de la reac

ción midió los efectos de la variación de (el') sobre la conductividad en muy delgadas capas de wustita. Sus observaciones confirman los resultados de Grabke.

En mediciones de reducción de magnetita a wustita llevadas por Ulrich)^{4c}, la separación de oxígeno desde wustita nuevamente fué el subproceso determinante de la velocidad. La wustita cubrió a la magnetita por una capa completamente libre de poros¹⁰. Esto necesariamente involucra difusión en estado sólido, pues al extraer oxígeno de la superficie exterior de wustita y así formarse Fe, éste deberá difundir hacia la frontera wustita-magnetita en dónde reaccionará con ésta última para aumentar la capa de wustita:



Durante el transcurso de la reducción, según las ecuaciones anteriores, se puede observar que existe una variación de la concentración de y conforme el espesor de la capa de wustita cambia.

Las "vacancias" que aparecen en la intercara óxido-gas, existen ahí virtualmente. Así, netamente se producen vacancias en la reacción con magnetita, éstas en su camino difusivo hacia la superficie externa del pelet, pueden llegar a nuclear en poros. Así sabemos que estos poros alteran grandemente la velocidad de la reducción, pues un coeficiente difusivo poroso es mucho mayor que un coeficiente difusivo en estado sólido solamente.

Ulrich obtiene para las ecuaciones (14), una velocidad de intercambio de oxígeno así:

$$v = K_4' P_{\text{H}_2} [a(\text{O}) - a^*(\text{O})] \quad (15)$$

Nuevamente aquí $a^*(\text{O})$ denota la actividad del oxígeno en la fase gaseosa y $a(\text{O})$ en el óxido. En contraste a lo que mostró la figura anterior, K_4' es independiente de la actividad del óxido.

Usando la ecuación (3)'

$$\text{obtenemos:} \quad v = K_4' P_{\text{H}_2} (y^3 - y^{*3}) \quad (16)$$

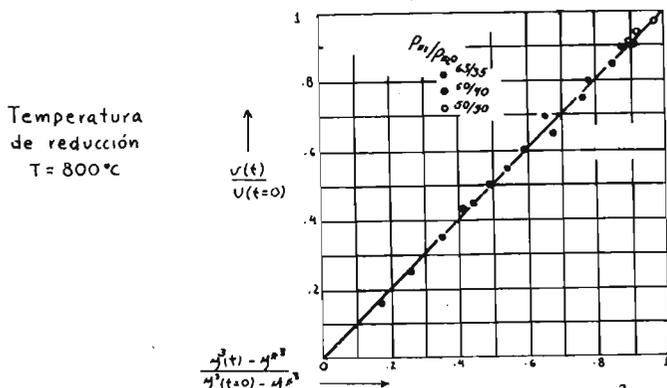
donde y^* denota la concentración de vacancias cuando el óxido está en equilibrio con la mezcla de gases.

Por medio de la ecuación (16) se puede encontrar la relación entre

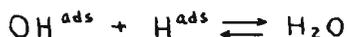
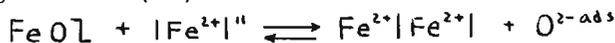
velocidad de reacción y concentración de vacancias en wustita durante la reducción:

$$\frac{v(t)}{v(t=0)} = \frac{y^2(t) - y^2}{y^2(t=0) - y^2}$$

La figura (2) muestra a una temperatura de 800°C una relación de la velocidad v al tiempo t como una función de la concentración de defectos y en la superficie de la wustita, de acuerdo a Ulrich)^{4c}.



También en las investigaciones de Bohneakamp y Riecke)^d con una ecuación igual a la (16) utilizando los equilibrios:



Y suponiendo que los átomos adsorbidos están en equilibrio con la fase gaseosa: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^{\text{ads}}$

Nó solamente los iones $\text{O}^{2- \text{ads}}$ adsorbidos en equilibrio en la red (pertenecientes a la misma red), son los elementos activos para la reacción, éstos también pueden ser suministrados por defectos propios del cristal tales como bordes de grano, dislocaciones, etc. Estas diferencias en suministro de sitios activos son muy marcadas durante la reducción de Fe_3O_4)¹⁰. En la reducción de Fe_2O_3 con CO una gran cantidad de poros se produce en la wustita, elongados, en la dirección de flujo de gas. Estos poros y el rompimiento de la fase metálica en la superficie provoca que el gas reductor penetre en las grietas y poros y la velocidad de reducción sea mayor. Durante la reducción de magnetita, con CO la formación de poros

es casi indispensable, lo cual hace que verosíblemente la difusión sea en estado sólido y así cualquier defecto en la superficie del cristal de wustita alterará la velocidad de reducción de óxido. Esto también puede explicar el porque de la tan poca reproducibilidad de los experimentos con magnetita, a diferencia de la hematita.

Los valores de $\mu \circ a(O)$ en las ecuaciones (4) y (13) dependen de la velocidad de removimiento del oxígeno de la red por una parte, por la otra, de la velocidad de difusión de las vacancias en la wustita. Esto, indudablemente limita a usar las ecuaciones que hemos deducido, en donde la velocidad del proceso a sido obtenida a partir de condiciones ideales de la superficie de la wustita. Si se plantean ecuaciones de velocidad de reacción del tipo:

$$\begin{aligned}
 v &= K_1 P_{CO} - K_2 P_{CO_2} \\
 v &= K_3 P_{H_2} - K_4 P_{H_2O}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Estas ecuaciones son mas generales y así son obedecidas en la mayoría de los casos, pero de ninguna manera ofrecen información ni de la actividad del oxígeno en el óxido $a(O)$ ni de la concentración de vacancias envueltas en el proceso.

En estas constantes (K_1, K_2, K_3 y K_4) va involucrado un valor de $a(O)$ y μ , los cuales corresponden a un valor que toman de estado estable, y el cual se alcanza inmediatamente después que la separación de hierro desde la wustita ha empezado.

En cuanto a cantidad de superficie dispuesta para reaccionar puede despreciarse la cantidad que ocupa la fase metálica para poder seguir planteando la ecuación (13) o la (12).

Pero esto no puede ser cierto, ya que el efecto que tiene la interacción Fe - óxido sobre $a(O)$ y μ es de considerarse.

La ecuación (16) nos dice que al aumentar la velocidad de la reacción, aumenta el número de vacancias en la superficie. Ahora, la extracción de oxígeno es mucho más rápido si la superficie de wustita esta en contacto con hierro, aun cuando el removimiento de oxígeno sigue siendo en la superficie wustita. En sección 3.2.5 se

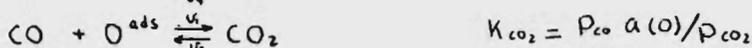
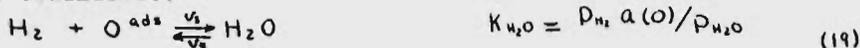
consideró la importancia que tiene la intercara óxido-metal-gas en el proceso de adsorción, y esta intercara tiene una verdadera influencia en la velocidad de extracción del oxígeno de la red sólida.

Se ha pensado que la unión óxido-metal actúa como un catalizador mixto.

Estos últimos argumentos, en última instancia, indican que probablemente sea mejor usar las expresiones simples de velocidad de reacción, en donde las constantes envuelven ya los valores estacionarios tomados por μ y $a(0)$ en el fenómeno.

Se han estado manejando ecuaciones como la (1) en donde ya implícitamente se sabe que el proceso de adsorción involucra la reacción química.

En el equilibrio:



Si $a(0)$ ya alcanzó su valor estacionario:

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad , \quad K'_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (19)'$$

Si P^* denota la presión de gas cuando hay equilibrio entre óxido y metal entonces:

$$v = 0 \quad \text{cuando} : \quad P_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}^* \quad \text{y} \quad P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}}^* \quad (20)$$

Substituyendo en (19)

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2}^* / P_{\text{H}_2\text{O}} \quad , \quad K'_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}}^* / P_{\text{CO}_2}$$

Entonces se sigue que: $v_1 = v_2$ y $v_3 = v_4$;

$$K_1 P_{\text{CO}}^* = K_2 P_{\text{CO}_2} \quad , \quad K_3 P_{\text{H}_2}^* = K_4 P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$v = K_1 P_{\text{CO}} - K_2 P_{\text{CO}_2} = K_1 P_{\text{CO}} - K_1 P_{\text{CO}}^* = K_1 (P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}}^*) \quad (21) a$$

$$v = K_3 P_{\text{H}_2} - K_4 P_{\text{H}_2\text{O}} = K_3 P_{\text{H}_2} - K_3 P_{\text{H}_2}^* = K_3 (P_{\text{H}_2} - P_{\text{H}_2}^*)$$

$$\begin{aligned} v &= K_2 [P_{\text{CO}_2}^* - P_{\text{CO}_2}] \\ v &= K_4 [P_{\text{H}_2\text{O}}^* - P_{\text{H}_2\text{O}}] \end{aligned} \quad (21) b$$

Las constantes están relacionadas por:

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_3}{K_4} \quad \text{y} \quad K'_{\text{CO}_2} = \frac{K_1}{K_2}$$

Entonces también se puede expresar así:

$$v = K_3 (P_{\text{H}_2\text{O}}^* - P_{\text{H}_2\text{O}}) / K'_{\text{H}_2\text{O}}$$

De acuerdo a Edmiston y Grace¹¹, para la reducción de wustita por

mezclas $H_2 - H_2O$:

$$v \approx \frac{\Delta G - \Delta G^\circ}{RT} \quad \text{cuando} \quad \frac{\Delta G - \Delta G^\circ}{RT} \ll 1$$

donde:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_{H_2O} \quad ; \quad \text{si } \Delta G = 0 : \Delta G^\circ = RT \ln \frac{P_{H_2}^*}{P_{H_2O}}$$

Como es mostrado por las ecuaciones (21) donde K_2 y K_4 son las constantes de velocidad de oxidación.

Generalmente es supuesto y acorde a la realidad, que las reacciones son de primer orden respecto a reactivo gaseoso.) "Algunas veces, cuando han sido referidas las velocidades a la actividad del oxígeno en la fase sólida se han encontrado valores del orden de reacción, además de 1, fraccionarios.

Es lógico esperar que cada óxido observa un valor de coeficiente de velocidad de reacción K .

La variación de oxígeno removido (reacción interfacial) con respecto al tiempo puede ser expresada como:

$$-\Delta n(o) = AKt(P' - P^*) = AKt(P' - P^*) \quad (22)$$

donde $-\Delta n(o)$ cantidad de oxígeno removido en moles, A area de la superficie reactiva, t tiempo de la prueba.

Si se considera que $P'' = P^*$ en donde P^* es la presión de equilibrio y P' la presión existente en la interfase corazón no reaccionado-productos finales sólidos de reducción. Se puede establecer:

$$-\Delta n(o) = AK't$$

donde $(P' - P^*)$ es una desviación desde el equilibrio. Cuando se tiene suficiente suministro de reactivos (por difusión) esto se puede considerar constante. Además esto implica un proceso determinante de la velocidad por reacción química. Esta constancia de la diferencia $(P' - P^*)$ es ajustada por reacción química. Desde luego, siempre que el proceso de difusión haya suministrado la cantidad suficiente de moléculas reductoras.

Si se define $R = -\frac{\Delta n(o)}{n_o(o)}$ como el grado de reducción, donde $n_o(o)$ es la cantidad de oxígeno que tiene la pieza de mineral u óxido a $t = 0$.

Así, entonces: $R = \frac{AK't}{n_0(a)} = AK''t$

Si se prepararan especímenes cuya área de reducción sea aproximadamente constante durante la reducción, tales como placas delgadas se observa una relación lineal entre R y t. Así Lewis y Kohl¹³ obtuvieron las líneas de la figura 3 al reducir óxido de hierro en forma de plaquitas.

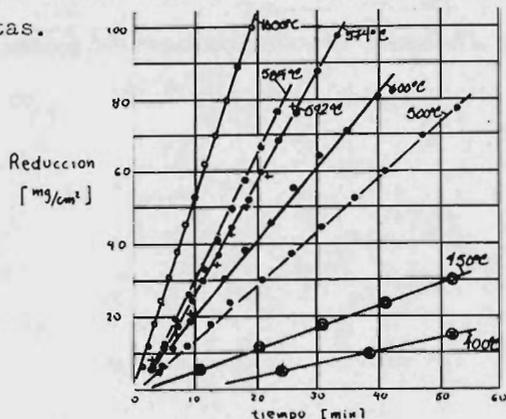


Fig. 3

Cuando la reacción de frontera de fase es determinante en la velocidad, es verdad que para cualquier forma del espécimen el movimiento de la interfase de reacción está en relación lineal con el tiempo.

Suponer pelets esféricos de radio inicial r_0 y r ; el radio del co razón no reaccionado, su variación con el tiempo se puede expresar como:

$$-\frac{dr_i}{dt} = \frac{K}{d_0} (P^i - P^*) \quad (23)$$

Donde d_0 es el contenido inicial de oxígeno del espécimen en mol por cm^3 y con el mismo argumento anterior: $K(P^i - P^*) = K'$

Integrando entre $r_i = r_0$ a $t=0$ y r al tiempo t :

$$r_i = r_0 - K't/d_0 \quad (23)'$$

Para una esfera:

$$R = \frac{(V_{r_0} - V_{r_i}) d_0}{V_{r_0} d_0} = 1 - \frac{V_{r_i}}{V_{r_0}} = 1 - \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^3 \quad (24)$$

Con (23)' y (24) se tiene:

$$(1 - (1-R)^{1/3}) d_0 r_0 = K't \quad (25)$$

donde: $(1 - (1-R)^{1/3}) = \frac{r_0 - r_i}{r_0} = \frac{\Delta r}{r_0}$

da el espesor relativo a la capa reducida.

se ve en la ec. (25) que esta especie relativa varia linealmente con la duraci3n del experimento.

Esta ecuaci3n da la cantidad de reducci3n en funci3n del tiempo.

Diferenciando (25) respecto al tiempo:

$$\dot{R} = \frac{dR}{dt} = \frac{3K'}{V_0 d_0} (1-R)^{2/3}$$

Como ya se observ3, estas ecuaciones son obtenidas bajo la suposici3n de que la reacci3n quimica es el paso determinante de la velocidad del proceso.

Estas ecuaciones las dedujo y aplic3 satisfactoriamente McKewan en sus experimentos)¹⁴. Aun en sus resultados, McKewan observ3 que a porcentajes de reducci3n mayores que 80% la velocidad caia y as3 el modelo.

Aun en situaciones en donde una formaci3n de porosidad alta se observa, como en la reducci3n de hematita con CO o magnetita oxidada por CO a temperaturas entre 800 y 1000°C, o porosidad m3s fina)¹⁵, las ecuaciones anteriores se pueden aplicar pero ahora como el gas puede penetrar entre los granos de 3xido, r. equivaldr3a al tamafio medio de part3cula y por tanto la ecuaci3n ser3 independiente de su radio inicial (del especimen).

La observaci3n de esto se puede ver muy claramente en las figuras (6) a (36) del papel de Edstrom)¹⁶.

Valores obtenidos para la reducci3n de magnetita, hematita y wustita con hidr3geno son dados en la figura (4).

La figura grafica $\log k$ vs. $1/T$, y se obtienen lineas rectas, as3 que la constante de reacci3n (verdaderamente no es una constante) seguir3 una ecuaci3n del tipo de Arrhenius, o sea debe de ser un proceso activado termicamente: $K = K_0 \exp[-A/RT]$

K y A pueden ser obtenidos como la intersecci3n o la ordenada y la pendiente respectivamente.

En reacciones heterogeneas k_3 y k_4 verdaderamente no solo incluyen a la constante de velocidad de reacci3n, sino que tambi3n contienen la fracci3n de sitios disponibles para reaccionar y algunas veces terminos de concentraci3n y constantes de conversi3n de unidades.

Constantes de velocidad
 k_3 y k_4 para la reducción
 de óxidos de hierro con
 hidrógeno)²⁰

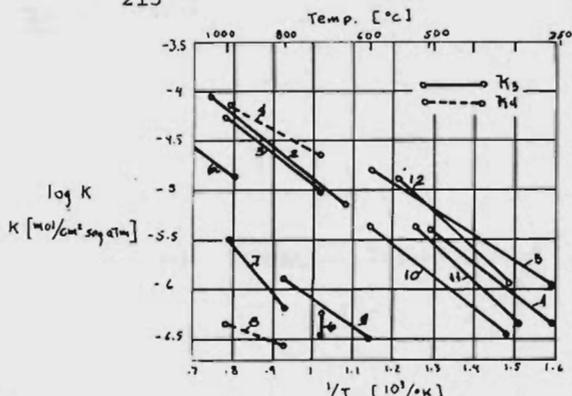


Fig. 4

Valores de las constantes de velocidad, en $\text{mol cm}^{-2} \text{seg}^{-1} \text{atm}^{-1}$ encontrados experimentalmente por algunos investigadores.

Para reducción de hematita a hierro con H_2 puro abajo de 550°C de acuerdo a McKewan)¹⁶: $k_3 = 6.5 \cdot 10^{-2} \exp(-14730/RT)$

Para el mismo rango de temperaturas, y para dos diferentes hematitas, Hockings)¹⁷ da: $k_3 = 1.4 \cdot 10^{-2} \exp(-11790/RT)$
 $k_3 = 2.1 \cdot 10^{-2} \exp(-11710/RT)$

Para reducción de hematita a hierro arriba de 550°C , McKewan da:

$$k_3 = 2.3 \cdot 10^{-2} \exp(-14700/RT)$$

$$k_3 = 1.4 \cdot 10^{-2} \exp(-13880/RT)$$

$$k_4 = 0.33 \cdot 10^{-2} \exp(-9660/RT)$$

Para la reducción de magnetita a hierro con hidrógeno, Quets)¹³ da:

$$k_3 = 2.0 \cdot 10^{-2} \exp(-14600/RT)$$

Para este último caso McKewan da: $k_3 = 1.3 \cdot 10^{-2} \exp(-13600/RT)$

Para reducción de wustita a hierro por hidrógeno Knacke)^{12b} da:

$$k_3 = 6.4 \cdot 10^{-4} \exp(-13240/RT)$$

También para este caso, entre 950 y 1200°C , Kohl)¹⁸ da:

$$k_3 = 2 \cdot 10^{-3} \exp(-12700/RT)$$

Bohnenkamp y Riecke)⁸ encontraron para wustita en equilibrio con hierro para mezclas $\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ y CO_2-CO .

$$k_1 = 2.8 \cdot 10^{-3} \exp(-28100/RT)$$

$$k_3 = 9.5 \cdot 10^{-2} \exp(-28500/RT)$$

$$k_2 = 3.6 \cdot 10^{-2} \exp(-32200/RT)$$

$$k_4 = 3.1 \cdot 10^{-2} \exp(-24600/RT)$$

Para la separación de oxígeno desde wustita en equilibrio con magnetita Ulrich)¹⁹ y Grabke)^{14a} obtienen:

$$k_1 = 4.6 \cdot 10^{-2} \exp(-33200/RT)$$

$$k_3 = 3.2 \cdot 10^{-4} \exp(-24400/RT)$$

La figura (4) muestra el mismo y la velocidad k (ver ojo anexo).
 En todas las reducciones arriba de 600°C en su vertiente más
 favorable, desde el inicio del experimento, la extracción de oxí-
 geno de la red se hace vía fase wustita cuando esta en presencia
 de CO y la fase wustita (o las Fe intermedias wustita-
 metal- Fe).
 De los valores de las constantes de velocidad se ve que para la
 reducción de wustita a hierro son los más pequeños, particularmen-
 te las constantes preexponenciales. En el caso de reducción con
 CO puro, las diferencias de reducibilidad entre Fe_3O_4 y Fe_2O_3 son
 muy marcadas. La figura (5) nos muestra claramente esto a 1000°C .

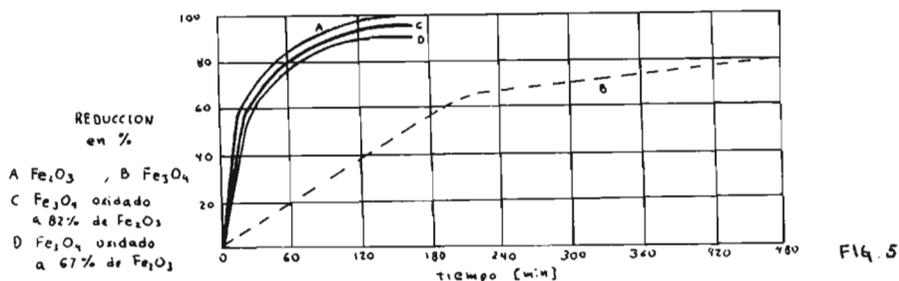


Fig. 5

Si la magnetita es primero oxidada se observa un aumento en redu-
 cibilidad.

La temperatura tiene poca influencia sobre la velocidad de reduc-
 ción de Fe_2O_3 entre 900 y 1100°C . Pero a 800°C la reducibilidad
 es considerablemente retardada. Sin embargo la dependencia de la
 velocidad de reducción con la temperatura es más fuerte para la
 magnetita. Principalmente con CO como reductor. Ver figura (6).

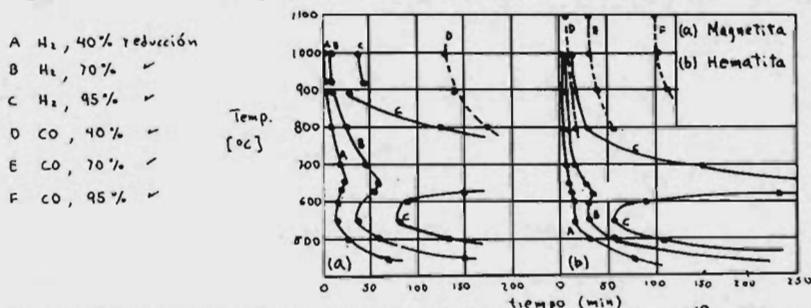


Fig. 6

Según un estudio microscópico hecho por B&strom¹⁰ la diferencia
 en reducibilidad entre los dos tipos de mineral debe ser la tem-
 peratura y más extensiva formación de poros en los productos de

reacción. Cuando cristales simples de magnetita fueron reducidos por CO puro a 1000°C , la capa de wustita es densa y toda la porosidad se forma solamente durante la reducción al estado metálico. Cuando Fe_2O_3 es reducido, una considerable porosidad es obtenida en la wustita, lo cual acelera la reducción a hierro metálico. Otra cosa que se observó es este trabajo de Edstrom es la diferencia en velocidades de reducción por diferentes reductores. Con H_2 se observó una más alta velocidad de reducción para ambas magnetita y hematita especialmente para el primero. Para el H_2 las capas densas de productos intermedios son más delgadas y la porosidad más fina (ver fotografías de Edstrom).

Durante la reducción de Fe_3O_4 a Fe con H_2 también se obtuvo wustita porosa. Así las diferencias en reducibilidad entre magnetita y hematita con H_2 no fueron tan marcadas como con CO.

De acuerdo a las últimas investigaciones de McKewan en sus experimentos las capas de wustita y magnetita formadas sobre la hematita fueron porosas y el gas así pudo llegar a alcanzar a la fase hematita difundiendo a través de poros. Las microfotografías muestran que se forman capas de wustita y magnetita de considerable espesor, las cuales incrementan durante la reducción. En los experimentos realizados por Edstrom apareció antes de la hematita una capa delgada de magnetita densa, así que el gas podía, cuando más, reaccionar con Fe_3O_4 .

Así, hay por un lado una difusión a través de una capa de wustita porosa y por otro, difusión a través de una capa de magnetita con una subred de oxígeno cúbico compacto similar al de la wustita producido por una transformación de una sub-red de O^{2-} de hematita hexagonal compacta. La capa de magnetita densa es tan delgada que la difusión de hierro a su través alcanza a cubrir el cambio en composición $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Cuando se reduce magnetita a hierro con CO, la wustita es densa, y así debe tener suficiente capacidad de transportación de hierro para que éste al ponerse en contacto con Fe_3O_4 la pueda convertir a FeO, ver: ec. (14).

La cinética de esta reacción, en estado sólido, ha sido estudiada al roscar. Reduciendo especímenes con un corazón de Fe_3O_4 y una capa exterior de Fe a $1000^\circ C$, se encontró la siguiente relación entre espesor de la capa de wustita formada durante el recocido como una función del tiempo:

$$\xi^2 = .25 t \quad , \quad \xi (\text{mm}) \quad , \quad t (\text{hr})$$

Esto dice que la reacción está gobernada por difusión en estado sólido ($x = \sqrt{Dt}$) y así la velocidad de incremento de espesor:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{.25}{\xi}$$

Estos resultados para un valor promedio de espesor de capa de wustita (.07mm) dan $\frac{d\xi}{dt} = 1.1 \times 10^{-4}$ cm/seg lo cual corresponde aproximadamente a la velocidad con que la interfase wustita-magnetita se mueve hacia el interior de la muestra.

También para reducción de Fe_2O_3 con H_2 de una velocidad de penetración para tan delgadas capas de wustita que se forman en este caso de $2.8 \times 10^{-4} - 4.2 \times 10^{-4}$ cm/seg, lo cual también cubre el rango de velocidad de reducción, aproximadamente. La reducción de Fe_3O_4 a wustita puede ocurrir entonces principalmente en la fase sólida. Cierta cantidad de oxígeno puede ser extraída por gas reductor en los poros de wustita, donde, al menos cuando Fe_2O_3 es reducido por H_2 , muchas partículas de Fe_3O_4 están en contacto con el gas. La migración de los límites de fase Fe -wustita, wustita- Fe_3O_4 , Fe_3O_4 - Fe_2O_3 , en la reducción de pelets de hematita densa en H_2 puro $P=1\text{atm}$; $T=900^\circ C$, de acuerdo a McKewan¹⁸ se muestra en la siguiente figura:

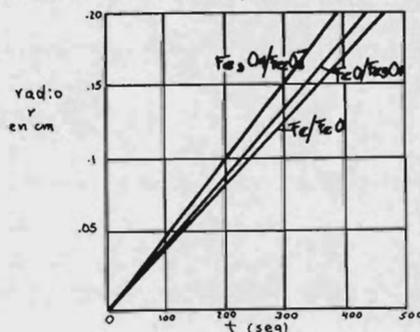


Fig. 7

A partir de la concentración en el equilibrio de wustita en la interfase wustita-magnetita y_4 y en la interfase wustita-metal

M_a y con el valor $D(1Fe^{2+})$ se puede calcular que en estado sólido el movimiento de la interfase wustita-magnetita puede ser a lo más 5×10^{-5} cm/seg de acuerdo a:

$$\frac{d\xi(FeO)}{dt} = j(Fe:FeO) 4V_M(FeO) = \frac{12 D(1Fe^{2+})}{\xi} (M_i - M_a)$$

Mckewan por medio de la figura anterior (7) calculó para la misma velocidad de interfase 5×10^{-4} cm/seg.

Ademas, las capas de wustita y magnetita pueden tomar un espesor estacionario durante la reducción de hematita a hierro si el transporte de material toma lugar solamente por difusión sólida. Los espesores de estas capas son encontradas por las relaciones:

$$V = 3 j(Fe:FeO) = 12 j(Fe:Fe_3O_4)$$

condición para que las capas de oxido permanezcan estables. Y con la formula $j(Fe) = D(1Fe^{2+}) \frac{3}{V_M} \frac{q \Delta y}{\xi}$, ver secc. 3.2.3:

$$\xi(FeO) = \frac{q \Delta y}{V_M(FeO)} \cdot \frac{D(1Fe^{2+})}{K_3 [P_{H_2} - P_{H_2}^*]}$$

y para magnetita

$$j(Fe \text{ en } Fe_3O_4) \approx \frac{3}{V_M(Fe_3O_4)} D^*(Fe:Fe_3O_4:Fe_3O_4/Fe_2O_3), \text{ ver secc. 3.2.3:}$$

$$\xi(Fe_3O_4) \approx \frac{3q}{V_M(Fe_3O_4)} \frac{D^*(Fe:Fe_3O_4)}{K_3 [P_{H_2} - P_{H_2}^*]}$$

Usando los coeficientes de difusión respectivos (sección 3.2.3.2) y las constantes de velocidad k dadas por Mckewan, se encuentra que de 800 a 1000°C:

$$\xi(FeO) \approx \frac{.19}{P_{H_2} - P_{H_2}^*} \exp[-13900/RT]$$

$$\xi(Fe_3O_4) \approx \frac{.315}{P_{H_2} - P_{H_2}^*} \exp[-41000/RT]$$

Donde Δy se ha supuesto igual a 0.07.

Desde luego se espera que estos valores de ξ sean pequeños comparados con los reales, pues aquí se está suponiendo que el proceso difusivo es sólo en estado sólido. Para $P_{H_2}^* = 0$ y $P_{H_2} = 1$

	Calculado	Medido	$t = 400 \text{ seg}$
$\xi(FeO)$	$4 \times 10^{-4} \text{ cm}$	$1 \times 10^{-2} \text{ cm}$	
$\xi(Fe_3O_4)$	$8 \times 10^{-6} \text{ cm}$	$2 \times 10^{-2} \text{ cm}$	

Mckewan, en su derivación de la ecuación (25) supuso, que si el óxido inicial estaba libre de poros, un frente de reacción agudo debía de manifestarse durante la reducción.

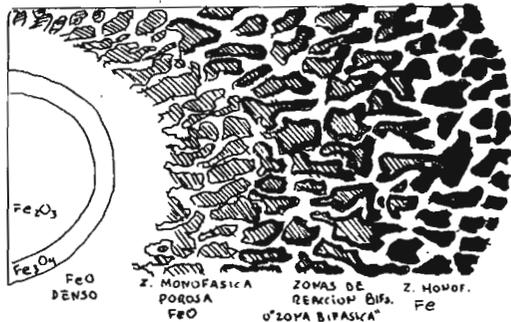
Este frente debía de dividir marcadamente la zona reaccionada de la no reaccionada (corazón no reducción).

La reacción en la fase fronterera puede aun ser el proceso determinante de la velocidad si estas condiciones no se cumplen, como lo demostró Philbrook.⁵ El argumentó que la misma ec. (25) podía ser obedecida en la reducción de minerales porosos y además la reacción seguía siendo el subproceso determinante de la velocidad total.

Sus argumentos fueron: $(1-R)^{2/3}$ no necesariamente debe de ser proporcional a la "intercara definida" FeO-Fe poroso-gas, lo cual se manifiesta verdaderamente como una proporcionalidad con la velocidad de reacción, sino que ahora $(1-R)^{2/3}$ va a ser proporcional a todos los sitios en donde se suceda la reacción, o sea, la superficie total expuesta por la capa porosa de óxido intermediario.

Así, la nueva imagen de las proposiciones de McKewan sería un relet con capas de productos finales e intermediarios porosos y en estos últimos existiendo zonas de reacción distribuidas en la vecindad de la interfase metal-óxido intermediario hacia el centro del espécimen. El engrosamiento de estas zonas de reacción en donde se sucede la mayor extracción de oxígeno desde el óxido, debe obedecer una relación como la (25), solo que ahora r_0 corresponde al "radio local" de dicha zona. El espesor de las zonas de reacción es constante con el tiempo. La extensión espacial de estas zonas de reacción, o zonas bifásicas, pues contienen Fe y el óxido intermediario, depende del coeficiente de difusión poroso, la cantidad de superficie dispuesta a reaccionar y la constante de velocidad de reacción química interfacial. Si estos valores permanecen constantes durante la reducción, como McKewan encontró experimentalmente, las fronteras de estas zona bifásica con las zonas monofásicas se mueven al centro del relet a una velocidad constante. Para que esto suceda, alta porosidad en la fase reactiva es necesaria.

El diagrama siguiente muestra estas ideas.



La porosidad inicial afecta la porosidad producida durante la reducción en las capas de productos intermedios, así esto afecta directamente la cantidad de zonas bifásicas disponibles para reaccionar y esto implica una influencia directa sobre la velocidad de reducción.

La velocidad de reacción, bajo las consideraciones discutidas, esta afectada por ambos procesos, difusión y reacción química. Vamos ahora a discutir brevemente esta velocidad de reducción en función de la temperatura.

A temperaturas relativamente bajas y con muestras inicialmente muy porosas, la tendencia de la topología de la reacción cambia a la formación de una región bifásica (zonas de reacción), hasta el grado extremo de obtener eventualmente todo el pellet en forma de una sola región bifásica de productos intermedios (FeO y Fe_3O_4). O sea el espesor de la zona bifásica será igual al radio del pellet.

Con porosidades iniciales muy bajas y así muy probablemente la la porosidad de la capa de productos intermedios (esto dependiendo del grado del óxido y del gas reductor), las capas de la zona bifásica y las zonas monofásicas viajan al centro del pellet juntas y la capa monofásica interior y la bifásica permanecen aproximadamente constantes.

Si el espesor de la capa bifásica (zonas de reacción) tiende a cero, o sea, se presentará una interfase aguda entre óxido-óxido intermedio o metal, el incremento de temperatura -

puede llegar a alcanzar para ese valor de potencial reductor del gas, el límite de la energía de activación para que se suceda en toda la extensión de la reducción la "reacción química en la intercara de reacción" en esa frontera agudamente definida de FeO-Fe esponja-gas. Justamente este caso extremo es el que explica McKewan en su derivación de la ec. (25).

Referencias:

- 1.- M. Wiberg : Disc Faraday Soc., (1948), No. 4, pp. 221-223
- 2.- B. Stalhane y T. Walberg : Jernkontorets Ark., 1929, vol. 113, pp. 95-127 ; (1930), vol. 114, pp. 609-622.
- 3.- B.B.L. Seth y H.U. Ross : Trans. Metallurg. Soc. AIME 233 (1965), pp. 180-195.
- 4.- a) H.J. Grabke : Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69 (1965) pp. 48-57.
b) S. Stotz : Ber. Bunsenges. phys. Chem. 70 (1966) pp. 37-44.
c) K.H. Ulrich : Über die Reduktion von Magnetit und Hausmannit-Mischkristallen. Diss. Clausthal 1964.
- 5.- R.H. Spitzer, F.S. Manning y W.C. Philbrook : Trans. Metallurg. Soc. AIME 236 (1966) pp. 1715-1724 y 726-742.
- 6.- como 4a.
- 7.- P.F.J. Lander y K.L. Komarek : Trans. Metallurg. Soc. AIME 236 (1966), pp. 133-148.
- 8.- K. Böhnenkamp y E Rieke : Arch. Eisenhüttenwes., en impresión (en 1971).
- 9.- como 4b.
- 10.- J.O. Edström ; J. Iron Steel Inst. 175 (1953), pp. 289-304
- 11.- W.A. Edmiston y R.E. Grace : Trans Metallurg. Soc. AIME 236 (1966), pp. 1547-1550.
- 12.- a) W.M. McKewan : Trans. Metallurg. Soc. AIME 224 (1962) pp 2-5.
b) O. Knacke : Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) pp. 531-534.
- 13.- J.M. Quets, M.E. Wadsworth y J.R. Lewis : Trans. Metallurg. Soc. AIME 218 (1960), pp. 545-550.
b) H.K. Kohl y H.J. Engell : Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963), pp. 411-418.
- 14.- W.M. McKewan : Trans. Metallurg. Soc. AIME, 218 (1960) pp. 2-6.
- 15.- W.M. McKewan : en comunicación privada con H.J. Engell y L. von Bogdandy.

- 16.- W.M. McKewan : Trans. Metallurg. Soc. AIME 212 (1958)
nn. 791-793.
- 17.- W.A. Hockings : Proc. AIME, Blast Furnace, Coke Oven and
Raw Materials, Conn. 19 (1960) pp. 170-184.
- 18.- H.K. Kohl y B. Marincek : Helv. Chim. Acta 48(1965)
pp. 1857-1867.
- 19.- K.H. Ulrich, K Bohnenkamp y H.J. Engell : Arch. Eisen-
hüttenwes. 36 (1965) pp. 611-618.
- 20.- L. von Bogdandy y H.J. Engell : The reduction of iron ores,
Springer-Verlag, 1971, pag. 140.

3.2.7.- Nucleación y crecimiento de los productos de reducción.

Como consecuencia de la liberación del oxígeno de los óxidos de hierro por el gas reductor, en las zonas cercanas a la interfase de reacción se hará evidente un aumento en la cantidad relativa de hierro del óxido, esta sobresaturación de hierro en el óxido tendrá como resultado la aparición en la superficie de reacción de ya sea el óxido inferior (con mayor cantidad de hierro) o de hierro metálico. La aparición de la fase reducida se efectuará siempre mediante la formación de pequeños núcleos (i.e. conglomerados conteniendo un pequeño número de moléculas), los cuales se multiplicarán y crecerán durante el transcurso de la reducción (11). Las características de estos núcleos podrán afectar considerablemente, algunas veces, la rapidez de reducción global. (2), (3).

La aparición de los núcleos de material reducido en medio de la matriz sólida (o en la interfase óxido-gas) se encuentra ligada a un cambio en la energía libre de Gibbs del sistema, el cual es la suma de tres términos independientes: (4), (5), (6).

- 1) Una disminución en la energía libre por unidad de volumen
- 2) Un aumento en la energía libre a causa de la energía superficial de la interfase entre núcleo y matriz.
- 3) Un aumento en la energía libre debido a la distorsión elástica local generada por la aparición del núcleo.

Solo cuando el balance entre estos tres términos produzca un cambio de energía libre total del sistema de signo negativo, podrá ser posible la aparición de los núcleos de la fase reducida, (i.e. cualquier sistema tiende a situarse en el estado de menor energía libre de Gibbs), (7).

En general, los procesos de reducción se efectúan a temperaturas lo suficientemente elevadas como para poder despreciar la tercera con-

tribución a la energía libre total de las mencionadas arriba; esto es debido al hecho de que a altas temperaturas, la fluencia de los materiales es mayor, provocando así que la red cristalina se libere fácilmente de las tensiones impuestas por el (o los) núcleos precipitados. En caso de que no sea posible despreciar la contribución de la energía de deformación, lo adecuado será seguir el tratamiento dado por Christian (8).

En general será posible incluir el efecto elástico dentro de la primera de las contribuciones mencionadas arriba, (9).

Con estos antecedentes, el tratamiento cuantitativo desde el punto de vista termodinámico, puede ser el siguiente:

La aparición de núcleos de la fase reducida sobre una fase madre sobresaturada en hierro, va acompañada de un cambio en la energía libre total del sistema dado por la siguiente ecuación; (10), (11), (22), (13), (14).

$$\textcircled{1} \quad \Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta \mu}{V_n} + 4 \pi r^2 \sigma$$

donde se ha considerado el efecto de la deformación, incluido dentro del primer término, y el significado de las literales es el siguiente:

$\Delta \mu$ es la diferencia en potencial químico existente entre la fase madre y el núcleo.

V_n es el volumen de una molécula de la fase madre

r es el radio del núcleo

σ es la energía libre superficial de la interfase núcleo-matriz.

y ΔG es el cambio de energía libre total del sistema.

Debe ser claro en este momento que el primer término de la ecuación siempre será negativo en tanto que el segundo siempre positivo, notese además que el primer término será negativo siempre y cuando la fase madre se encuentre sobresaturada en hierro, (15), (16). Esto último hace que la energía libre aumente al aumentar el radio del núcleo desde cero, llegue a un máximo, para un cierto radio r_c y disminuya posteriormente al aumentar el radio por arriba de r_c . La cantidad de energía libre que se gasta al formar un núcleo de radio crítico r_c se puede obtener por -

maximización de la ecuación (1) con respecto al radio; haciendo esto, se obtiene:

$$\textcircled{2} \quad \Delta G_c = -16 \pi \sigma^2 V_n^2 / 3 \Delta \mu^2$$

y combinando (2) con (1) se obtiene para el radio crítico r_c :

$$\textcircled{3} \quad r_c = -2 \sigma V_n / \Delta \mu$$

La cantidad $\Delta \mu$ que aparece en estas expresiones está dada por:

$$\textcircled{4} \quad \Delta \mu = RT \log [P(r=\infty)/P(r)]$$

en donde la expresión dentro del logaritmo puede considerarse como una medida de la sobresaturación existente y es simplemente la relación entre la presión de vapor de la fase reducida cuando la interfase entre esta fase y la matriz es plana y la presión de vapor de la fase reducida cuando esta se encuentra en forma de un núcleo de radio r .

Debiera ser claro de lo anterior que los núcleos de radio menor que r_c encuentran obstáculo para crecer, en tanto que los de radio mayor que r_c pueden aumentar su tamaño sin restricciones .

La conclusión más importante obtenida a partir de los anteriores razonamientos termodinámicos es que (17); al aumentar la sobresaturación aumenta la diferencia en potencial químico (ec. 4) y de las ecs, (2) y (3) se ve que tanto la energía gastada en formar el núcleo de tamaño crítico como el tamaño crítico del núcleo disminuyen marcadamente haciendo posible de esta manera que la nucleación se efectue más fácilmente.

Es posible obtener una expresión equivalente a (2) , en la que intervengan magnitudes más fácilmente medibles si se considera la formación de un núcleo esférico, isotrópico, en la interfase oxido-gas, en este caso es posible expresar la energía superficial de las ecuaciones de arriba como función de los ángulos de contacto y de otras energías superficiales más fácilmente medibles , (18), (19), (20). La expresión que da Bordandy para la energía libre crítica, al hacer estas consideraciones es:

$$\textcircled{5} \quad \Delta G_c = -64 \pi \sigma_i^3 V_n^2 / [3 \Delta \mu (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2]$$

donde σ_i es la energía libre superficial de la interfase núcleo-gas y θ es el ángulo de contacto entre el núcleo y la matriz.

Dado que los núcleos de radio menor que el crítico tenderán a desaparecer (dado que en este caso un aumento en tamaño conduce a un aumento en la energía libre) y que en cambio los de radio mayor que el crítico tenderán a crecer indefinidamente, es conveniente distinguirlos, llamándoles a los primeros, embriones y a los segundos, núcleos, (21). Se ha encontrado que un óxido de hierro conteniendo n moléculas, independientemente del grado de saturación en que se encuentre, presentará una cierta cantidad de embriones de cada tamaño, a cada temperatura; la expresión cuantitativa de esta relación está dada por una función de distribución del tipo de Boltzmann, i.e. (22), (23), (24).

$$\textcircled{6} \quad n_{\gamma} = n_g = n_n \exp \left[- \Delta G_c / kT \right]$$

donde $n_{\gamma} = n_g$ es el número de embriones de tamaño γ (o con g moléculas de la fase reducida)

n_n es el número de moléculas en el óxido original

T es la temperatura y k la constante de Boltzmann

El conocimiento de las cantidades de embriones de diferentes tamaños será de utilidad al estudiar los aspectos cinéticos de la nucleación. Existen en la literatura expresiones diversas de esta última relación, (25).

Los aspectos cinéticos de la nucleación fueron estudiados por primera vez por Volmer y Becker & Döring, ellos basaron su tratamiento bajo la suposición de que las cantidades de embriones de los distintos tamaños se conservaban constantes, a causa de esto, las expresiones obtenidas para la rapidez de nucleación resultan ser proporcionales al término exponencial de la ecuación (3), (26), (27), (28). Boudandy en su libro, da la siguiente ecuación para calcular la rapidez de formación de núcleos:

$$\textcircled{7} \quad J = K \exp \left[- (\Delta G_c / kT) \right]$$

donde K es función del número de moléculas reducidas situadas en la interfase núcleo-matriz, del radio crítico, de las distancias de difu-

sión y de las probabilidades de difusión en las distintas direcciones.

En este caso, la expresión correcta para $\Delta\mu$ es;

$$\Delta\mu = RT \ln a_i$$

donde a_i es la actividad de las moléculas de la fase reducida que se encuentren adsorbidas en la superficie del núcleo.

La presencia inevitable de anisotropía en los productos de reducción provoca que en la expresión de la energía libre (Eo. 1) deba incluirse un término de energía libre superficial para cada superficie (29). Así, la rapidez de formación de núcleos dependerá de la forma cristalográfica de los núcleos y esta a su vez depende de la energía libre superficial de las distintas superficies (30).

Todo lo anterior no ha sido más que una extensión de la teoría clásica de nucleación (homogénea) (31), (32) modificada para el caso particular de nucleación (heterogénea) en sólidos, (33). El carácter heterogéneo de la nucleación en la reducción se acrecienta debido a la presencia, en el óxido inicial de imperfecciones en la red, irregularidades superficiales y/o inclusiones diversas. La presencia de estos desórdenes puede afectar marcadamente la distribución y modo de crecimiento de los núcleos y así determinar la morfología con que aparezcan los productos de reducción, ahora bien, esta morfología tiene efectos importantes sobre la rapidez global de reducción, ya que por ejemplo la aparición de productos porosos producirá una mayor cantidad de superficie de contacto óxido-gas, acelerando de esta manera la rapidez global de reducción, (34), (35), (36). La otra manera en que la nucleación de los productos sólidos de reducción puede afectar a la rapidez de reducción global, es por el hecho de que la nucleación de magnetita sobre hematita y la de hierro sobre wustita o magnetita requieren un cierto tiempo de incubación antes de que la cantidad de núcleos aumente rápidamente, (37).

La ilustración de estos efectos se muestra en las figuras # 1 y 2

La multiplicación y crecimiento de los núcleos depende en última instancia de la rapidez de liberación de oxígeno y de la rapidez de di-

fusión de hierro dentro de la red del óxido, ahora bien, para que exista difusión es menester que exista una fuerza directora, así es obligado suponer que la actividad del hierro dentro del óxido que está siendo reducido sea mayor que una, la presencia de esta sobresaturación provoca (ya que las actividades del hierro y del oxígeno dentro del óxido se encuentran relacionadas (38)) que la actividad del oxígeno disminuya, esto a su vez puede afectar marcadamente la rapidez de la reacción en la interfase de reacción, (Ver seo. 3.2.6.) . Lo inverso es también posible, esto es, si el óxido se encuentra frente a una mezcla gaseosa con cierto poder oxidante, la actividad del oxígeno de la hematita crece y hace imposible la sobresaturación necesaria para la aparición de núcleos.

Una cuestión importante relacionada con la nucleación de los productos de reducción, es la mayor reducibilidad de la hematita (a pesar de su mayor contenido de oxígeno) en comparación con la magnetita, Edstrom explica esto por la diferente estructura de la wustita en ambos casos, en la reducción de hematita, la wustita presenta una gran cantidad de poros alargados en dirección radial, en tanto que la wustita obtenida de la reducción de magnetita es más bien densa, aunque siempre presenta una cierta cantidad de poros muy pequeños, así, los productos de reducción generados a partir de hematita tendrán una morfología tal que permitirán el más fácil acceso de gas hacia el interior de la partícula.

De lo dicho arriba, debe ser claro que, a causa de la influencia tan importante que sobre la estructura de los productos de reducción tiene la nucleación, debe considerarse esta como un factor importante en la consideración de la rapidez global de reducción, (39), (40). Así por ejemplo la aparición de capas densas de hierro sobre el óxido, reducirá considerablemente la rapidez de reducción. La naturaleza (más compleja) de los productos de reducción, en la reducción de menas se ilustra claramente en la figura # 3 en la cual se ve que en tanto que unos cristales presentan hierro poroso, otros lo presentan denso. Es adecuado mencionar

que a causa de que el coeficiente de difusión del hierro en el óxido, aumenta más rápidamente con la temperatura que lo que lo hace la constante de la reacción de reducción, el efecto de la nucleación sobre la rapidez global de reducción será menor mientras más alta sea la temperatura.

REFERENCIAS.-

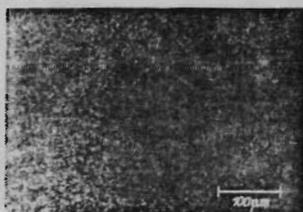
- 1) L. von Bogdandy & H. Engell ; "The reduction of iron ores" ; 1971
Sec. 2.6 ; pag. 165 .
- 2) M. Tokuda, H. Yoshikoshi & M. Ohtani ; ISIJ ; 13 ; 1973 ; 352
- 3) J. Edstrom ; JISI ; 175 ; 1953 ; pag. 302 .
- 4) R. Brick, R. Gordon & A. Phillips ; "Structure and properties of alloys" ; McGraw-Hill ; 1965 ; pag. 153 .
- 5) P. Shewmon ; "Transformations in metals" ; McGraw-Hill ; 1969 ;
pag. 210 ; Sec. 6.1 .
- 6) J. Christian ; "The theory of transformations in metals and alloys"
2 ed. , Pergamon Press ; 1975 ; Sec. 52 ; pag. 457 .
- 7) J. McDonald ; Amer. J. Phys. ; 30 ; 870 ; 1962 .
- 8) Ref. 6 ; Sec. 52 .
- 9) Ref. 1 ; pag. 81 .
- 10) Ref. 1 ; pag. 82 .
- 11) L. Darken & R. Gurry ; "Physical chemistry of metals" ; 1953
McGraw-Hill ; pag. 296 .
- 12) Ref. 6 ; pag. 420 .

- 13) R. Parker ; "An introduction to chemical metallurgy" ; Pergamon Press ; 1967 ; pag. 238 .
- 14) Ref. 5 ; pag. 211 .
- 15) Ref. 11 ; pag. 296 .
- 16) Ref. 7 ;
- 17) Ref. 7 ;
- 18) Ref. 13 ; pag. 222 y 242 .
- 19) Ref. 6 ; pag. 449 .
- 20) Ref. 1 ; pag. 83 .
- 21) Ref. 6 ; pag. 423 .
- 22) Ref. 6 ; pag. 425 .
- 23) Ref. 7 .
- 24) J. Frenkel ; "Kinetic theory of liquids" ; Dover ; 1955 ; pag. 380 .
- 25) Ref. 6 ; pag. 426 .
- 26) Ref. 13 ; pag. 245 .
- 27) Ref. 6 ; pag. 429, 435, 441, 450, 471 .
- 28) J. McDonald ; 31 , 31 , 1963 , Amer. J. Phys.
- 29) Ref. 1 ; pag. 84 .
- 30) Ref. 1. pag. 85 .
- 31) Ref. 6 ; capítulo 10 .

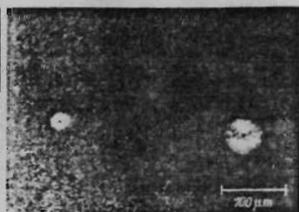
- 32) Ref. 7 y 24 .
- 33) Ref. 6 : Sec. 51-52 .
- 34) Ref. 1 : pag. 166-68 .
- 35) Ref. 3 : pag. 289 .
- 36) Ref. 2 : pag. 351 .
- 37) Ref. 2 : pag. 352 .
- 38) Ref. 1 : pag. 168 .
- 39) Ref. 1 : pag. 174 .
- 40) Ref. 2 : pag. 353 .

Fig. 3

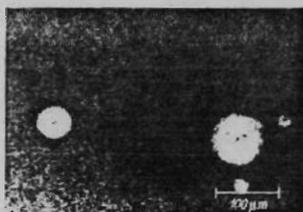
Aglomerado de magnetita en donde diferentes cristales presentan diferentes modos de reducción.



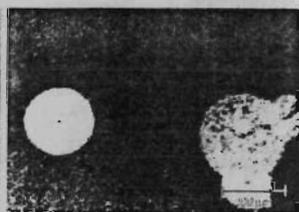
a)



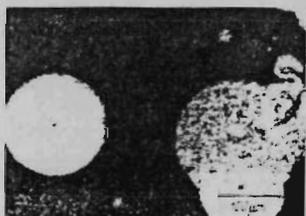
b)



c)



d)



e)



f)

Fig. 4. - Reducción de wustita en un microscopio de Platina-caliente a 820°C. Gas reductor: 44% H₂, 2.3% H₂O, resto N₂. Tiempo desde el comienzo de reducción: a) 15 seg. b) 27 seg. c) 30 seg. d) 36 seg. e) 42 seg. f) 50 seg.

3.2.3. Cambios estructurales durante la reducción

En adición a los cambios reticulares operando durante la reducción de óxidos de hierro, que han sido bien establecidos gracias a los trabajos de ciertos investigadores (ver secciones 1.1.1. y 2.1.) se han reportado cambios significativos en la estructura a escala microscópica y macroscópica i.e. cambios en la morfología del espécimen; en cristales simples de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 (1), (2), en menas naturales y pellets (3), (4), (5) y en óxidos policristalinos puros (6).

La discusión llevada a cabo sobre difusión de reactivos y productos gaseosos a través de productos y reactivos sólidos, así como la de difusión en fase sólida, fue bajo la suposición de existencia de un estado cuasiestable implicando por tanto que el medio en el cual se lleva a cabo la difusión permanece sin cambio. Esta suposición sin embargo no es estrictamente correcta en el estudio de la reducción de óxidos de hierro ya que debido a las reacciones químicas que suceden, ocurre un aumento o una disminución del espacio vacío del cristal o del aglomerado. A pesar de los intentos realizados, poca luz ha sido arrojada sobre la rapidez a que operan éstos cambios.

Cambios estructurales muy variados han sido reportados, y todos ellos alteran la cinética de la reacción de reducción, unos acelerándola y otros retardándola. Estos cambios dependen de variables ta-

les como temperatura de reducción, composición química del espécimen, composición de los gases reductores y etapa de reducción involucrada. Las modificaciones estructurales suceden por; sinterización (cambio en el tamaño de las partículas del aglomerado) cambio en el tamaño de grano, cambio en la porosidad cambio de volumen aparente, agrietamiento, cambio en la naturaleza de la interfase, hinchamiento y ablandamiento .

La sinterización en éste contexto 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 o del producto metálico formado durante la reducción y está caracterizada por la temperatura de Tammann, por debajo de la cual la sinterización no sucede, pero arriba de la cual la sinterización procede rápidamente, ésta temperatura es del orden de .4 a .5 veces el punto de fusión del sólido, sobre la escala absoluta.

La sinterización procede por dos mecanismos en la mayoría de los sólidos (7) :

a) Difusión volumínica involucrando el flujo de vacancias desde 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 caso --- mismo las vacancias emigran lejos de los "cuellos" --- o a los bordes de grano, actuando éstas mismas co--- mo bancos de vacancias.

El proceso de sinterización es explicado por -- Szekely, Et al (7) de la siguiente manera, consis -- tiente de tres etapas, figura (I) y se puede concibir como un aumento en el tamaño de partícula del aglo -- merado

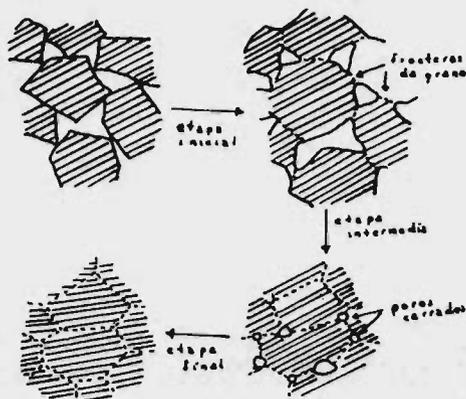


Fig. 1 Representación esquemática de las tres etapas de sinterización

La etapa inicial y la intermedia 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 en la sinterización, la última etapa comprende la extinción de los poros. Existe relación entre reducibilidad, cambio de volumen y resistencia.

El efecto del tamaño de partícula D , sobre la rapidez de reducción ha sido expresada en término del tiempo de reacción t_R para lograr un cierto por-

centaje de reducción (en gral. menor del 80 %), la relación entre t_R y D es dada como

$$(I) \quad t_R \propto D^n \quad 1 \leq n \leq 3$$

donde el valor de n depende del tamaño de partícula en sí mismo (8), (9), (10). Para tamaños de partículas grande y altos grados de reducción $n=3$ si la sinterización de la capa metálica llega a ser efectiva (II). Aunque se ha llegado establecer que el tamaño de partícula influencia la reducción, los resultados indican que esta dependencia no es siempre consistente.

Uno de los factores apuntados por Ritsianes et al. (5) como causantes de la diferencia en reducibilidad 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 hemáticas de grano fino en las cuales la porosidad causada por reducción hacen que las interfases se esparsan y creen una mayor cantidad de superficie interna de reacción. De ésta manera la recristalización causada por precalentamiento de los policristales de óxidos puede afectar la cinética de reducción al disminuir el área superficial interna de la partícula ver fig. (2).

Un factor muy importante, causando también diferencias en la rapidez de reducción de menas de hematita y magnetita, es la diferente orientación cristalográfica que existe entre los cristales de magnetita y los cristales de hematita que ganan oxígeno. No hay información directa a cerca del cambio de orientación cristalográfica durante la reducción de hematita a magnetita. Gruner (12) ha mostrado para la oxidación de magnetita a hematita, que el plano (0001) de los iones oxígenos en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ coincide con el plano (III) de los iones oxígeno en Fe_3O_4 y que las direcciones [1010] en el primer compuesto y las direcciones [111] en el segundo son perpendiculares, si ésta condición es mantenida en la reducción de hematita a magnetita un drástico cambio en la posición de los ejes cristalinos principales ocurrirá (5). Esto trae como consecuencia que la magnetita crezca como cristalicitos sobre la superficie de la hematita y que considerable refinamiento de grano pueda ocurrir. La reducibilidad de granos pequeños y discretos puede fácilmente ser mayor que la de menas de magnetita de grano grueso. Edström (1) ha encontrado que la wustita producto de la reducción de hematita es más porosa que la producida a partir de cristales simples de magnetita y atribuye a esto la mayor reducibilidad de hematita con respecto a magnetita. La figura (3) muestra la rapidez de reducción de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Fe_3O_4 parcialmente reducido, para la misma temperatura, misma velocidad del gas y misma

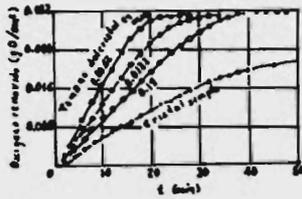


Fig. 2. Efecto del tamaño de grano en la reducción de hematita a 420°C y 760 Torr.

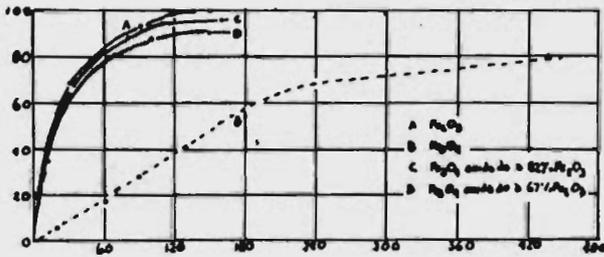


Fig. 3. Reducción con CO a 1000°C.

cantidad de muestra. La diferencia en las curvas indica una significativa diferencia en el mecanismo de reducción operando en cada caso.

Las siguientes ecuaciones relacionando t_R el tiempo de reacción para lograr un cierto grado de reducción y la porosidad \bar{r} son propuestas

$$(2) \quad t_R = \frac{1}{r} \quad (I3), (I4)$$

$$(3) \quad t_R = \frac{r_0^2}{k} \quad (I5)$$

en éstas ecuaciones r_0 es el radio de la partícula, ρ es la densidad del material y k es una constante. La ecuación (2) fue obtenida experimentalmente y es supuestamente válida debajo de la suposición de difusión intrapartícula, y la ecuación (3) fue obtenida teóricamente haciendo la suposición de control químico en la interfase, ni una ni otra ecuación se mantienen para amplios rangos de porosidad puesto que ésto hace que varíe la importancia que tiene la difusión intrapartícula y la reacción química en la interfase durante la reducción.

La dependencia del radio medio de los poros -- con la temperatura (I6), (I7), es dada por la ecuación (4) para reducción con hidrógeno

$$(4) \quad \bar{r} = 0.05 \exp (17600/RT)$$

Una característica importante es el hecho de que un calentamiento posterior a la reducción no causa variación en el tamaño, forma y distribución de los poros del hierro obtenido por reducción de wüstita, concluyéndose así que éstos cambios están asociados más con la reacción química que con la --

difusión volumínica causante del proceso de sinterización, la energía de activación de la ecuación (5), es también menor que aquella requerida para la difusión volumínica. Debido a que el metal formado durante la reducción tiene un volumen molar más pequeño que el óxido a partir del cual se formó, se esperaría que un aumento en la porosidad con la reducción, sin embargo la figura (4), muestra que la porosidad y la distribución de tamaños de diámetro de poros, cambia marcadamente con el grado de reducción (18). Si el hierro esponja se sitúa sobre las paredes de los poros, puede hacer que los poros originales lleguen a ser más pequeños, y el rasgo dominante será el nuevo sistema de poros en el hierro esponja, el cual puede tener una distribución de tamaños de poro enteramente diferentes. La naturaleza de la nucleación es la causante de la distribución de tamaños de poro como será indicado en la sección

Bogdandy y Engell (18) han medido la rapidez de reducción de wustitas de diferente concentración de vacancias y han asociado la mayor rapidez de reducción de la wustita con mayor concentración de vacancias a la mayor tendencia que tiene ésta para formar hierro poroso con respecto a aquellas que

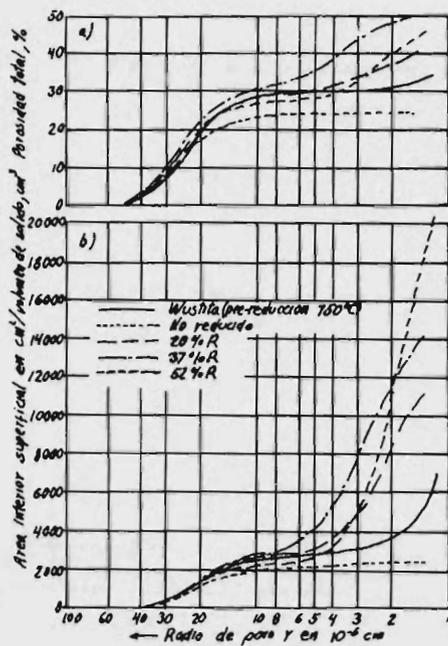
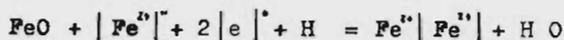


Fig. 4 La porosidad y el área superficial interna son graficados en función del radio de los poros, para pellets de 3 a 8 mm de diametro de 750 a 790°C y a varias etapas de reducción.

tienen una menor concentración de vacancias.

En el comienzo de la reducción a hierro metálico debido a que se remueve oxígeno de la superficie de wustita, habrá en ésta superficie una menor concentración de vacancias en la red de wustita, en contacto con hierro. De acuerdo a la siguiente reacción, el removimiento de oxígeno de la superficie de óxido trae consigo un llenado de la vacancias de esta superficie



donde $|\text{Fe}^{\text{N}}|$ es una vacancia de ion hierro, $|e|$ una deficiencia electrónica o el exceso de carga positiva de un ion hierro trivalente, $\text{Fe}^{\text{II}}|\text{Fe}^{\text{II}}|$ un ion hierro en posición normal. Esta reducción en la concentración y de vacancias en la superficie del óxido establece un flujo de vacancias y de defectos electrónicos desde el interior del óxido hacia su superficie. La figura (5) ilustra **diagramáticamente** las curvas de igual concentración de vacancias en un óxido con su superficie ondulada, el flujo de vacancias $J(|\text{Fe}^{\text{N}}|)$ es indicado por las flechas y el grosor de éstas indican la magnitud del flujo. Dado que

$$J(|\text{Fe}^{\text{N}}|) = dy/dx$$

el flujo de vacancias será mayor hacia la depresión de la superficie. Por otro lado como se vió en el **sección 3.2.6. fórmula (I6)**, la rapidez de reacción química es proporcional al cubo de la concentración de vacancias, de tal manera que las depresiones en el óxido crecerán rápidamente --

nacia el interior de éste, debido a la rápida excavación que se sufre en éstos lugares, al ser muy rápida, el removimiento de oxígeno por haber en éstos sitios una mayor concentración de vacancias con respecto a la que hay en las partes elevadas de la superficie de la mena. Así las depresiones en las superficies del óxido traen como consecuencia una elevada tendencia a la formación de poros.

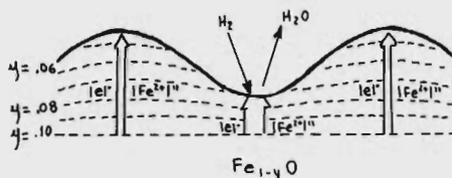


Fig.5.- Representación diagramática de el flujo de material y formación de rugosidad superficial en la reducción de wustita.

La variación en el área superficial continuará en tanto no se alcance la concentración de vacancias correspondiendo al equilibrio Fe / FeO en todo el espécimen .

El cambio en volumen aparente, de acuerdo a Brill-Edwards et al. (14), es resultado del proceso de reducción el cual causa una expansión por el agrietamiento y la porosidad, durante su progreso y es fuertemente influenciado por la temperatura, no representa un incremento intrínseco en el volumen del óxido, ver Fig. (6). La poca diferencia -

en los valores de las curvas de la figura (6) nos-- indican que el cambio brusco en estructura solo --- sucede an la transformación de hematita a magnetita y no en la transformación de magnetita a wüstita - de tal manera que el cambio en volumen aparente, im- plicado en la última transformación es muy ligero.

Investigaciones realizadas por Brill-Edwards - **et al.** (6) han mostrado que dos tipos de agrieta -- miento se presentan dependiendo de la temperatura. A baja temperatura el agrietamiento parece ocurrir en la fase magnetita, y propagarse a lo largo de la su- perficie de contacto entre dos granos de magnetita- creciendo. Brill Edwards **et al.** (6) cree que a tem- peraturas debajo de 700°C la magnetita nuclea en -- muchas partes del borde de grano del policristal -- de hematita y que el crecimiento de éstos nucleos - se ve impedida hasta el momento de entrar en con -- tacto los granos de magnetita, sucediendo en ésta - etapa la formación y propagación de la grieta. Es-- tos investigadores observaron que la grieta no se - propaga dentro de la región de hematita aislada por los granos de magnetita, la figura (7) ilustra és- te proceso.

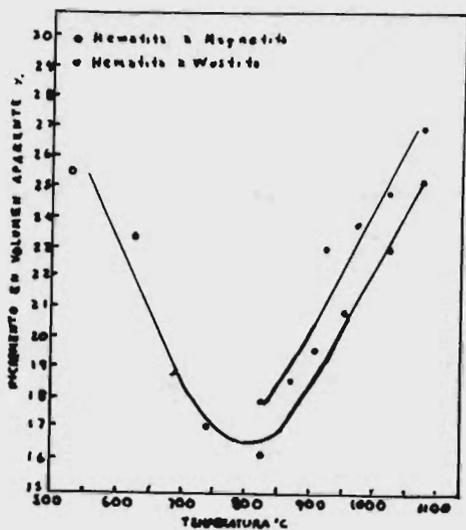


Fig. 6 Efecto de la temperatura de reducción sobre el incremento en volumen aparente de hematita

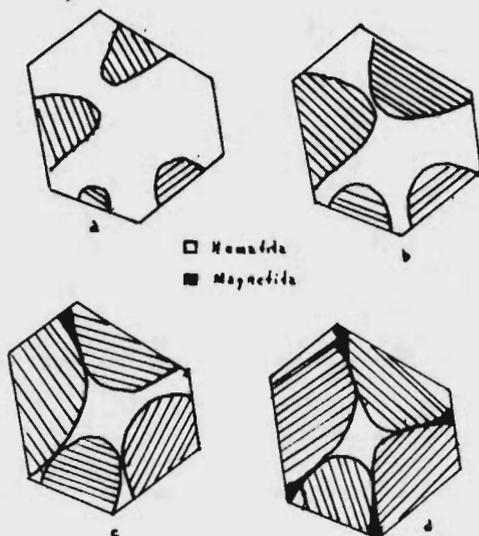


Fig. 7 Etapas de la reducción de hematita a bajas temperaturas.

Arriba de 700°C , (6) la nucleación de magnetita sucede en los bordes de grano de la hematita y crece a través del grano causando una dilatación paralela al plano de crecimiento, al entrar el grano de magnetita en contacto con el grano de hematita adyacente lo aparta causando una grieta en la frontera de grano, una cosa similar puede suceder dentro del grano padre de hematita causando así agrietamiento transgranular. Esta forma de crecimiento resulta en tensiones de tracción en la hematita y tensiones de compresión en magnetita, resultando en falla preferencial de la hematita.

La reducción a alta temperatura mejora la reducibilidad de la mena al causar agrietamiento de la hematita y permitir así que la reducción a magnetita continúe, inversamente la reducción a baja temperatura causa que las grietas se esparsan a través de la magnetita, no afectando directamente la reducción de hematita.

Brill-Edwards et al (6) han observado mediante estudios fotográficos que la interfase hematita/magnetita es hemisférica debajo de 600°C y que llega a ser cónica con base elíptica arriba de ésta.

El hinchamiento, que sufre el pellet, durante la reducción puede llegar a ser catastrófico, y es acompañado por cambios de volumen, de 300 % del volumen original, éste agrietamiento da lugar a filamentos metálicos como producto de reducción más que hierro esponja.

Vom Ende et al (18) determinaron que pequeñas adiciones de alcalis (Na_2CO_3 v K_2CO_3) pueden causar hinchamiento catastrófico, pudiendo prevenirse éste por la adición de ganga ácida de grano fino para formar silicatos alcalinos.

De acuerdo a Bleifuss (19) el hinchamiento catastrófico de menas conteniendo cal es debido a una capa superficial de cal saturada con hierro. Un filamento nuclea en la superficie y hierro adicional emigra a el punto de nucleación por difusión en estado sólido y difusión superficial.

Seth and Ross (20) opinan que probablemente el hinchamiento normal, es causado por la transformación cristalográfica que ocurre durante la reducción.

El ablandamiento es otro de los muchos procesos que afectan la rapidez de reducción y puede ser considerado como un caso extremo de sinterización. A la temperatura de ablandamiento, los poros deben cerrarse estremadamente rápido, lo cual previene la difusión y estorba el progreso de la reacción. El ablandamiento ha sido sujeto a estudios recientes por Leconte et al (24).

Como se puede ver aunque hay, información disponible, de los cambios que suceden durante la reducción de óxidos de hierro, la rapidez a la cual éstas modificaciones estructurales suceden y la medida en que afectan la rapidez global de reducción, es todavía un problema que requiere de mayores estudios para su resolución.

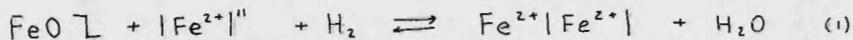
Referencias :

- 1 .- M. Wiberg : Disc. Faraday Soc., (1948), No. 4, p. 231-233.
- 2 .- Edstrom, J. O., J. of the Iron and Steel Institute, I75, (1953), p. 289-304.
- 3 .- E. Olsson : ibid.
- 4 .- M. Tigerschiold: JISI, (1954), I77, p. 13-24 .
- 5 .- G. Bitsianes and T. L. Joseph, Trans. AIME , (1955), -- 203 , p. 639-645.
- 6 .- H. Brill-Edwards y R. L. Samuel y B. L. Daniell., JISI, (1965), 203, p. 361-368.
- 7 .- J. Szekely, J. W. Evans y Hong Yong Sohn., "Gas-Solid - Reactions", Academic Press, New York, (1976).
- 8 .- B. B. L. Seth and H. U. Ross: Trans. Met. Soc. AIME; 233 (1965), 180.
- 9 .- E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: Met. Trans. 2 (1971) 3189.
- 10 .- L. v. Bogdandy : Arch. Eisenhuttenw., 32 (1961), 257.
- 12 .- J.W. Gruner: Economic geology, (1926), 21, p. 375-393
- 13 .- T. L. Joseph: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., I20 (1936), 72.
- 14 .- A. E. Mehary : JISI; I79 (1955), 219.
- 15 .- W. M. McKewan : Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), 791.
- 16 .- L. v. Bogdandy, H. P. Suhulz, B. Wurzner, and I. N. Stranski: Arch. Eisenhuttenw., 67 (1963), 958.
- 17 .- N. A. Warner: Trans. Met. Soc. AIME , 230 (1964), 163.
- 18 .- H. Vom Ende , J. Grege, S. Thomalla, E. E. Hofmann, -- Stahl Eisen 90 (13) 667-676 (1970).
- 19 .- R. L. Bleifuss, Trans. AIME 274, 225-231 (1970)
- 20 .- B. B. L. Seth and H. U. Ross, Trans. AIME 233, 180-185 (1965)

21.- P. Lecomte, R. Vidal, A. Poos, and A. Decker, C.M.R.M.
No. 21, (Diciembre 1969).

3.2.9.1-INTERACCION DE LA REACCION QUIMICA CON LA DIFUSION EN LOS PRODUCTOS FINALES DE LA REDUCCION.

Cuando se ha tratado separadamente cada uno de los subprocesos y se ha obtenido una ecuación de velocidad, implícitamente, esto dice que esa ecuación representa la velocidad total de la reducción, o sea, es el caso si dicho subproceso es el más lento y solo si los subprocesos se suceden en serie. Bajo este simple argumento se puede decir que si se hace el tratamiento de la fenomenología de la reducción exclusivamente tomando los efectos de difusión a través de productos finales de reacción y reacción química interfacial, se está suponiendo que estos 2 subprocesos son determinantes de la velocidad total a la vez. Con el propósito de formalizar esta interacción en términos de una relación funcional que envuelva las variables las cuales se ven involucradas en ambos supprocesos lo cual inmediatamente los relacionará, se analiza el caso siguiente cuando los productos finales de la reducción forman una capa no porosa. En la formación de FeO a partir de Fe₃O₄, una capa de FeO no porosa se forma. El crecimiento de wustita se debe a la difusión en estado sólido (vía vacancias) de hierro, el cual reacciona con Fe₃O₄ en la intercara FeO-Fe₃O₄ para producir FeO. Además en la interfase gas (H₂)-Wustita, ésta se reduce:



Para que la cantidad de hierro producida durante la reacción sea la misma que difunda hacia la intercara FeO-Fe₂O₃:

$$v = -\frac{dn(\text{O})}{dt} = j(\mid \text{Fe}^{2+} \mid'') = -j(\text{Fe})$$

asi, utilizando la relación () secc. 3.2.3.:

$$v = y(1 - Fe^{2+}) = -3D(1 - Fe^{2+}) \frac{d(1 - Fe^{2+})}{v_n(FeO)} \frac{(y'' - y')}{E} \quad (3)$$

donde y'' fracción mol de vacancias en la intercara $Fe_{1-y}O - Fe_3O_4$

y' fracción mol de vacancias en la intercara $Fe_{1-y} - gas$

E espesor de la capa de FeO

En equilibrio y'' es constante, y' esta disminuyendo de acuerdo a (I), asi que y' varia con E .

En la secc. 3.2.6. se vio que la velocidad de reacción era:

$$v = K_4 P_{O_2} [a(O) - a^*(O)]$$

$$y \quad v = K_4 P_{O_2} [y^3 - y^{*3}]$$

donde $a(O)$ = actividad de oxígeno en la fase oxido

$a^*(O)$ = actividad de oxígeno en la fase gaseosa

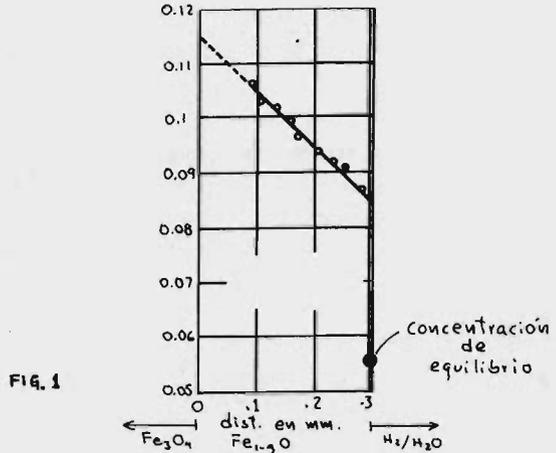
y^* fracción mol de vacancias en la intercara wustita-gas, que esta en equilibrio con el gas reductor

Asi que si $-\frac{dn(O)}{dt}$ depende de y^3 y $y(1 - Fe^{2+})$ depende de y' ,

Entonces esta dependencia común con y' es la base para el acoplamiento entre difusión y reacción química como proceso determinante de la velocidad.

La figura I muestra la variación de y en una capa de wustita la cual fue formada en la reducción de magnetita².

Los valores de y fueron calculados de (3) usando los valores medidos de v , el coeficiente conocido de difusión de las vacancias (ver secc. 3.2.1), y el valore de y'' en el equilibrio.



Ahora se utilizan las ecuaciones de velocidad de reacción química y difusión obtenidas en las secciones 3.2.6 y 3.2.4 respectivamente.

$$\dot{R}_0 = \frac{2D^0(C^0 - P')}{r_0^2 d_0 [C(1-R)^{-1/2}] RT} \quad (4)$$

$$\dot{R}_q = \frac{3K_3}{r_0 d_0} (1-R)^{1/2} (P' - P^*) \quad (5)$$

En la ecuación (4) fue considerado el caso donde:

$$P^0 = P_i' \quad \text{y} \quad P^* = P_i'' \quad \text{de acuerdo a la ec. (4) secc.}$$

3.2.3

donde P^0 = presión del gas reductor en la corriente libre de gases. en la producción de reacción.

P_i' = presión del gas reductor en la interfase exterior de la capa de productos de reducción.

P_i'' = presión del gas reductor en la interfase interior de la capa de productos de reducción.

P^* = presión de equilibrio en la interfase de reacción, lo cual corresponde a decir que la difusión en las capas porosas de productos finales de reacción será

determinante de la velocidad.

La ec. (5) fue escrita en términos de k_3 , en donde

$$K' = K_3 (P' - P^*)$$

donde P' presión en el límite de fase entre corazón no reaccionado y los productos finales de reacción.

Ahora se considera lo que sucede a los gases reactivos cerca y en la interfase de reacción. De todo el gas que difunde una cantidad se acumulará en la interfase de reacción (P'); otra cantidad, la necesaria para tener la diferencia $P' - P^*$ aproximadamente constante, reaccionará para producir nuevos sólido y gas, otra parte) ira mas adentro con el fin de reaccionar con oxidos superiores.

En este tratamiento se considera que el principal gasto de reactivos es debido a la reacción de eliminación de oxígeno en la interfase de reacción. Otro lugar de consumo de reactivos gaseosos son los poros que se estan formando durante el proceso, lo cual se puede considerar, sin mucho error, despreciable.

Una consideración pertinente es que durante la difusión del gas oxidado hacia afuera, este no tiene el suficiente potencial oxidante para oxidar a la capa de productos sólidos.

Si los 2 procesos, difusivo y reacción química, se suceden sucesivamente (en serie) es claro que la velocidad de ambos deba ser igual.[†] Así:

$$\dot{R}_o = \dot{R}_q$$

y con el objeto de no manejar P' , que es difícil de conocer, se manipulan las ecuaciones y se obtiene:

$$\dot{R} = \frac{3D^p K_3 (1-R)^{2/3} (P'' - P^*)}{d_o v_o D^p + d_o v_o^2 K_3 [(1-R)^{1/3} - (1-R)^{2/3}] RT} \quad (6)$$

[†] Un tratamiento mas general, en donde ademas se suponen consumos de gas simultaneamente (en paralelo) es dado en la referencia 3. Aquí solo se considera el caso mas simple (en serie).

Esto dice que el valor de P' es ajustado cinéticamente por ambas velocidades, de difusión y de reacción química.

O sea, si hay un fluctuación desde P' , provocada por cualquier causa, del gas reductor (estrictamente debe ser actividad química) en la interfase sólido-sólido, esta será reajustada a P' , no importa que tan grande sea esta fluctuación.

Podría considerarse así que P' es una presión de equilibrio cinético, la cual no tiene que ver nada con la presión de equilibrio termodinámico P^* .

Si la velocidad de transporte de las moléculas gaseosas a través de \bar{E} es tan rápida que la reacción química no puede consumirlas a esa misma velocidad, entonces habrá un acumulamiento en esta interfase de reacción de dichas moléculas, hasta que en estado estacionario obtengamos la presión P' , (isotermicamente en caso que los procesos esten acoplados en serie).

Aquí se puede ver como $(P' - P^*)$ es una verdadera fuerza directora para la reacción química y como se llega eventualmente $(P' - P^*)$ a ser constante. Esto quiere decir que :

$$d_o D^p \gg v_o K_3 \quad \text{y simplificando la ec (6)}$$

$$\dot{R} \approx \frac{3K_3}{v_o d_o} (1-R)^{2/3} (P' - P^*) \quad (6)'$$

Y en caso de que la capa de productos finales de reacción llegue a ser tan gruesa, podríamos tener $P' \approx P^*$ y así sustituyendo en (6)' tenemos exactamente la ec (5) lo cual corresponde a exclusivamente control químico.

Esta ecuación concuerda con la obtenida y comprobada con los experimentos de Mc Kewan⁴.

Cuando la velocidad de transporte de la especie reductora a través de la capa de productos finales de reacción es tan lenta que nunca puede llegar a igualarse con la velocidad de reacción química, o sea : $d_o D^p \ll v_o K_3$, la ec. (6) es :

$$\dot{R} \approx \frac{3D^0 (P^0 - P^*)}{d_0 \gamma_0^2 [(1-R)^{1/3} - (1-R)^{2/3}] RT} \quad (6)''$$

De la misma forma $P' \approx P^*$ o sea, como se esperaba no hay un importante gradiente de presiones y así la reacción química se ajusta espontáneamente a la velocidad de difusión.

Se puede observar gráficamente el comportamiento de las ecuaciones (6)', (6)'' y (6). La figura (2) muestra las curvas calculadas para la variación de R vs \dot{R} .

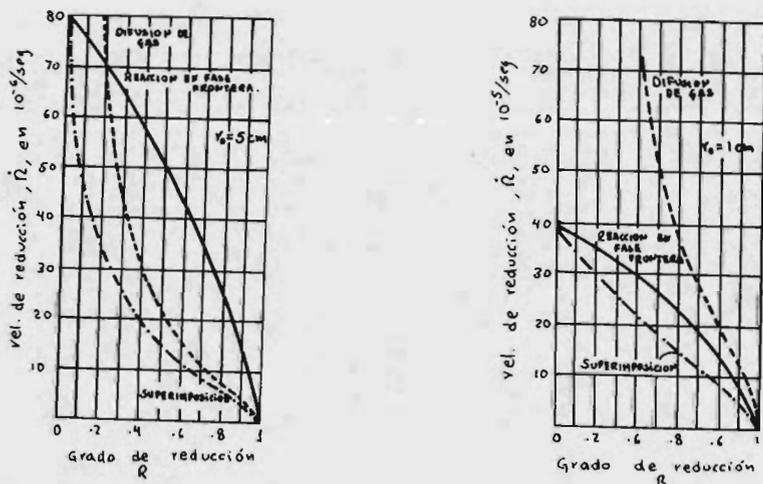


FIG. 2

Ademas, como se observa \dot{R} depende inversamente de γ_0 (γ γ_0^2), asi que se muestran 2 graficas para diferentes γ_0 .

Se puede observar claramente como al principio del proceso, en ambos diámetros de pellet, las curvas de superimposición son mas parecidas a las reacción química y en estados intermedios y poco avanzados de la reducción las curvas de superimposición se asemejan mas a las de difusión, (ver referencia 1) Si se integra la ec. (6) para las condiciones $t=0$, $R=0$;

$t=t$, $R=R$, se obtiene:

$$K_3(P^0-P^*)t = \gamma_0 d_0 [1 - (1-R)^{2/3}] + \frac{RTK_3\gamma_0^2 d_0}{D^p} \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] \quad (7)$$

Nuevamente se ve que si $d_0 D^p \gg \gamma_0 K_3$

$$t \approx \frac{\gamma_0 d_0}{K_3(P^0-P^*)} [1 - (1-R)^{2/3}] \quad (7)'$$

es decir la velocidad de reducción es controlada por reacción química.

Para reacción controlada por difusión tenemos $d_0 D^p \ll \gamma_0 K_3$.

Si la reacción es por difusión tenemos

$$(P^0-P^*)t \approx \frac{RTK_3\gamma_0^2 d_0}{D^p} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{3}R - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] \quad (7)''$$

Observese como por control químico, el tiempo varía linealmente con el radio del pellet para un dado porcentaje de reducción. Para control difusivo, el tiempo varía con el cuadrado del radio a un porcentaje dado de reducción.

Se podría entonces obtener en una curva de $\log t$ vs $\log \gamma_0$, una pendiente de 1 para control por reacción química

en interface de reacción y de 2 para control difusivo a través de productos finales de reacción, bajo condiciones de d_0 , $(\rho^0 - \rho^*)$ y T constantes y a una R dada.

Así Seth y Ross⁵ obtuvieron la Fig (3) para un experimento con 7 diferentes radios de pelets.

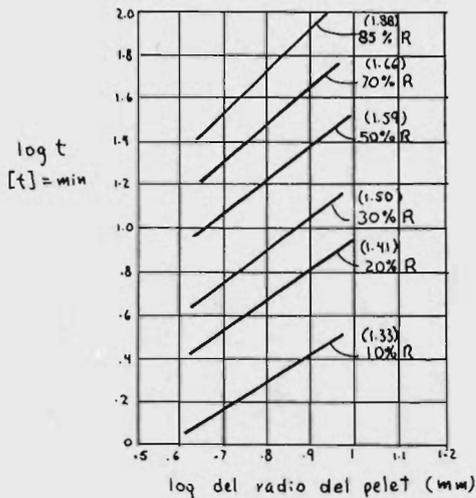


Fig 3.

Las partes más importantes a observar de esta gráfica son:

- las pendientes de las curvas no permanecen constantes conforme al grado de reducción.
- en los inicios de la reducción específicamente para $R=10\%$ la pendiente (1.33) se aproxima a 1 (control, por reacción química)
- cerca de los finales de la reducción ($85\%=R$), la pendiente (1.85) se aproxima a 2 (control difusivo)

Esto muestra que el control de la velocidad total de la reducción ni es por reacción química, ni por difusión, sino una superposición de ambos. La influencia predominante de alguno de estos es función de R. Al crecer el espacio (aumenta R) por donde difunde el gas, aumenta la resistencia para este proceso. En el principio cuando E es pequeña, la reacción química es mas importante.

Integrando (4) y (5) obtenemos:

$$t = \frac{r_0^2 d_0 RT}{D^p (P^0 - P^1)} \left[\underbrace{\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{3/2}}{2}}_{\alpha} \right] \quad (7)''$$

$$t = \frac{r_0 d_0}{K_3 (P^1 - P^*)} \left[\underbrace{1 - (1-R)^{3/2}}_{\beta} \right] \quad (7)'$$

donde d_0 y D^p se mantienen constantes.

Estas ecuaciones corresponden a (7)'' y (7)' respectivamente. Estas ecuaciones dicen la variación de R con respecto a t y si las suposiciones para su obtención son válidas, deben ser líneas rectas en una gráfica de t vs α y t vs β . Esto significa que ambos controles, químico y difusivo, se obedeceran para todos los grados de reducción para los dos mecanismos propuestos. Este, desde luego, suena contradictorio, así al estudiar las curvas (ver figura 4)

$[1 - (1-R)^{3/2}]$, $[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{3/2}}{2}]$ y R vs t se ve que en los estados primarios de la reducción la curva h da aproximadamente una recta, mostrando que la contribución de la área interfacial para reacción (equivalente a la reacción química en la interface de reacción) es el mecanismo predominante en el control de la velocidad. Este corresponde a pendientes próximas a la unidad en la figura 3. Por otro lado la curva c se muestra recta entre aproximadamente 40 y 85% de R, mostrando que la contribución de control

difusivo es predominante.

Esto, así corresponde a las pendientes próximas a 2 en la misma fig 3. Después de 85% de reducción, se puede observar que el control de la velocidad es ni por reacción en la inter-cara de reacción ni por difusión a través de capa de productos finales de reducción. Seth and Ross en sus trabajos con pelets de Fe_2O_3 grado Fischer sinterizados a $1160^\circ C$ y reducidos entre $750^\circ C$ y $900^\circ C$ encuentran que mas alla de 85% de reducción, el decremento de la velocidad es debido a la disminución de la porosidad. El cambio de porosidad del pellet durante la reducción puede ser explicado así.

El decrecimiento de la porosidad es debido al encojimiento causado por la sinterización del hierro metálico. Por otro lado, la porosidad aumenta por la reducción. Así que hay una competencia entre estos 2 efectos. Al principio de la reducción, cuando la velocidad de formación de Fe es muy rápida, mas que la velocidad de difusión de átomos para lograr los "cuellos" entre partículas durante la sinterización.)⁴ Así que hasta aproximadamente 80% de reducción la formación y engrosamiento de estos "cuellos" por difusión llega a superar a la velocidad de formación de poros manifestandose en una disminución de porosidad por la ya gran velocidad de sinterización lograda. Sinterización y recristalización se sucede aproximadamente a arriba de $650^\circ C$).⁶ La tabla I)⁵ muestra esto para el experimento de Seth y Ross.

TABLA 1

Variación de porosidad con la Reduccion.		
% R	Volumen de poros cm^3	Volumen poros % R
20	0.1015	0.0051
40	0.2142	0.0054
50	0.2753	0.0055
60	0.3257	0.0054
70	0.4157	0.0059
80	0.4331	0.0054
85	0.3999	0.0047
90	0.3501	0.0039
95	0.2841	0.0030
97.5	0.0096	0.0001

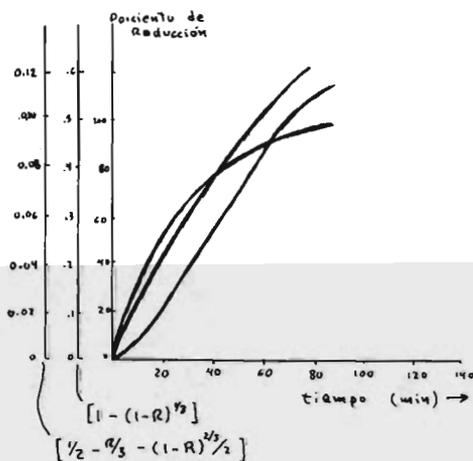


Fig. 4.

Así, Seth y Ross interpretan las curvas de la figura (4) a ser explicativas de 2 mecanismos controlantes:

- I) La velocidad total es controlada por el efecto combinado de reacción química y difusión. Aquí existen adicionalmente 2 partes importantes. Una cuando la contribución a la velocidad total es predominantemente por la area interfacial Fe- Fe_3O_4 y la otra cuando la difusión a través de Fe de H_2 y H_2O o CO y CO_2 (a contracorriente) llega a casi controlar la velocidad del proceso.
- 2) La velocidad total es controlada (retardada) por la disminución de porosidad de la capa de Fe, por su sinterización.

Desde luego que la importancia relativa de estos 2 mecanismos depende de la naturaleza del mineral reducido. Así Edström¹ obtiene un marcado aumento de porosidad al reducir hematita con H_2 . El caso límite es llegar a tener tan alta porosidad e inclusive un rompimiento en las capas de productos que el decrecimiento de la velocidad ya no existirá e inclusive se podrá observar una desviación positiva en el retardamiento de las curvas de la fig(4). Si la porosidad del mineral permanece invariable, como en el caso de los trabajos de El-Mahary⁷ no hay desviación y la reducción puede llegar a ser representada por el mecanismo aquí propuesto hasta 100% R. La porosidad inicial puede llegar a determinar la reducibilidad del mineral. Joseph⁸ observó que el tiempo requerido para 90% de reducción para varios minerales de hierro fue en la mayoría de los casos, inversamente proporcional a la porosidad del mineral (la inicial).

Con el objeto de determinar, bajo condiciones fijas y de reducción dadas, a que grado de reducción del mineral existe la transición desde control por reacción química a control difusivo, se considera lo siguiente. Ya se había mencionado como un exceso de moléculas se acumulaban en la interfase de reacción debido a una alta velocidad de difusión y una baja velocidad en reacción química, y como una presión muy cercana a P^* podía obtenerse en esta intercara si la difusión era muy lenta con respecto a la reacción química. Así ahora se va a definir arbitrariamente; la transición de control químico a control difusivo tomará lugar cuando exactamente la mitad de la presión parcial disponible $P^0 - P^*$ se coloque en la capa de productos finales de reacción y la otra mitad estará disponible para la reacción de frontera de fase. Esto implica:

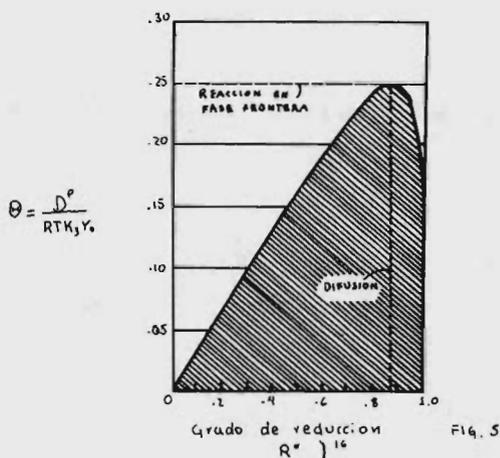
$p^0 - p^1 = p^1 - p^*$ Así utilizando nuevamente las ecuaciones (4) y (5) se tiene:

$$(1 - R^*)^{1/2} - (1 - R^*)^{3/2} = \frac{D^p}{RT K_3 r_0} = \Theta = \frac{1}{RT N_{Da}} \quad (8)$$

donde $N_{Da} = \frac{K_3 r_0}{D^p}$ es el número de Damköhler y R^*

es el grado de reducción correspondiente al punto de transición de control químico a control difusivo de la reducción (llamado grado de reducción crítica).

Una gráfica de R^* contra Θ mostrara como varía el punto de transición de control químico a control difusivo con el grado de reducción, fig 5.



Un aumento de Θ implica o bien un aumento de D^p a K_3 , T y v_0 constantes ó a D^p , T y v_0 constantes una disminución de K_3 . En ambos casos vemos que si Θ crece el control por difusión de la reducción cambia hasta que llegemos a control químico. Ahora si fijamos D (ya que $D^p = D \xi r$), K_3 , T y v_0 , vemos que con solo manejar ξ (factor de laberinto) y r (porosidad de la capa de productos finales de reducción) se controla nuestro proceso.

Así, $\left\{ \frac{D^p}{RTk_3v_0} \right\} \xi r$, si aumentamos ξr , el control se aproxima a la cantidad de área de interfase de reacción. Por otro lado, una disminución en ξr , o sea disminución de porosidad implica un proceso por control difusivo. Por ejemplo)¹⁷

con $D(H_2, H_2O) = 7.6 \text{ cm}^2/\text{seg}$ y $K_3 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^2 \text{ seg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ $T = 100^\circ\text{C}$ la transición desde control por reacción en frontera de fase a difusión toma lugar a $R = 0.875$ si $v_0/\xi r$ es mayor que 6.25.

Con $v_0/\xi r > 12.5$ el dominio de control difusivo es ya logrado a $R = 0.33$.

Si fijamos ξ y r , existe un radio crítico, r^* , de tran-

sición de controles. Así para $\xi = .2$ y $\gamma = .5$)⁹
 $r_0^* = 0.6 \text{ cm}$ para $R = .825$ y $r_0^* = 1.3 \text{ cm}$ para $R = 1.3$

Con minerales porosos, el producto $\xi \gamma$ incrementa pero también es cierto que la superficie de reacción aumenta, así que verdaderamente hay una competencia entre los 2 mecanismos determinantes de la velocidad. Así los resultados para r_0^* aproximadamente pueden obedecerse para piezas de mineral poroso. Con el fin de estudiar la interacción de efectos de difusión y reacción química, generalmente el proceso de difusión se ha referido al medio gaseoso entre partículas (poros).

Al ser introducido el coeficiente de difusión porosa, D^p , se ha considerado el factor de laberinto χ y la porosidad de la capa ξ , los cuales varían continuamente durante la reducción y esto indica la imposibilidad de señalar, sin temor a equivocarse la constancia de D^p durante el proceso. Esto se vio claramente con la introducción del número de Damköhler en los párrafos anteriores.

Sin embargo, cuando la capa de productos de reacción es tan densa que el potencial reductor del gas es insuficiente para continuar el proceso, necesariamente se ve involucrada una difusión en estado sólido. Ya sea de hierro hacia la interfase óxido-producto o bien de oxígeno hacia la intercara gas-producto o ambos¹⁰. Debido a que los procesos difusivos en estado sólido son demasiado lentos, en un fenómeno con procesos subsidiarios, éstos llegan a ser los controlantes de la velocidad de reacción total. El lector no debe olvidarse que aunque la porosidad de la muestra sea muy grande nunca podrá dejar de existir el proceso de difusión en estado sólido.

Es frecuente observar muchos granos de óxido atrapados y rodeados por una pequeña capa de hierro. En estos casos la velocidad de crecimiento de la capa reducida de cada grano es controlada por la difusión de oxígeno a través

de hierro según I.V. Bogdandy et al.)⁴. Aunque los autores no dejan de opinar que esto a la vez puede envolver un proceso de difusión de hierro en el mismo sentido.

Así entonces se ve que solo existirá una verdadera competencia de control de velocidad total entre los subprocesos que aproximadamente tienen entre ellos la misma velocidad. Cuando la intercara de reacción está extensamente difundida, (proceso no topoquímico)¹², muchos granos de óxido ferroso permanecerán rodeados por una capa de hierro

lo cual provoca que la reducción sea retardada notablemente en los últimos estados. Este modo de reducción se observa con frecuencia en la reducción de óxidos de hierro conteniendo algunos minerales de ganga y algunos óxidos de poca reducibilidad, como Fe₂O₃.

En la mayoría de investigaciones de reducción de óxidos y minerales de hierro la posibilidad de que el proceso de transferencia de masa desde la corriente gaseosa hasta la superficie de la partícula sea determinantemente de la velocidad de reacción total ha sido eliminado. Esto se ha

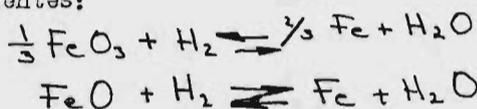
logrado imprimiendo una velocidad de flujo mayor que la crítica (≈ 2.0 lt/min para los trabajos de Sathy Nadar⁵)

En estas condiciones la resistencia ofrecida para la difusión a través de la capa de gas estacionario no controla la velocidad de la reducción.)⁵

Se ha encontrado que el subproceso de difusión de masa a través de la capa de gas estacionario puede llegar a ser controlante de la velocidad de reducción total generalmente cuando se reducen capas de pelets)³.

La combinación de estos efectos. Difusión a través de capa de gas estacionario, Difusión intrapartícula y Reacción química interfacial se trata para el caso en que se sucedan sucesivamente (en serie) aplicando el modelo hasta ahora usado (de corazón no reaccionado).

La ecuación química que está envuelta puede ser cualquiera de las siguientes:



y también se puede aplicar al caso de reductor CO. Se usa la ec () secc 3.2.I

$$j_F = \frac{D}{x} \frac{(P_i^{\circ} - P^{\circ})}{RT} ; \text{ ya que } \dot{R} = \frac{j}{d_0 \cdot x}$$

$$\dot{R}_F = \frac{D}{x \cdot d_0} \frac{(P_i^{\circ} - P^{\circ})}{RT} \quad (9)$$

donde P_i° es la presión de gas en la corriente gaseosa

P° es la presión de gas en la superficie del sólido

y utilizando nuevamente (4) y (5):

$$\dot{R}_0 = \frac{3D^{\circ} (P_i^{\circ} - P^{\circ})}{x^2 \cdot d_0 [(1-R)^{2/3} - 1] RT} \quad (4')$$

$$\dot{R}_0 = \frac{3k_3}{x \cdot d_0} (1-R)^{2/3} (P_i^{\circ} - P^{\circ}) \quad (5')$$

donde P_i° sigue siendo la misma del caso anterior. Note el cambio del concepto de las presiones. Esto se debe a que ahora, por ejemplo la difusión a través de productos finales de reacción ya no se considera como el proceso limitante de la velocidad. Así que con el fin de eliminar P_i° y P° y tener una expresión de velo-

cidad en función de P^{oo} y P^* y usando que $R = 1 - \left(\frac{r_i}{r_o}\right)^3$ donde

r_i es el radio de la esfera no reaccionada, se obtiene:

$$\dot{R} = \frac{P^o - P^*}{\frac{1^2 RT d_o}{D} + \frac{RT V_o^2 d_o}{3 D^2} \left[\frac{V_o - r_i}{r_i} \right] + \frac{V_o d_o}{3 K_3} \left[\frac{V_o}{r_i} \right]^2} \quad (10)$$

Si se integra esta ecuación con respecto a t se obtiene nuevamente una expresión de t en función de V_o y R . Esto equivaldría a integrar individualmente las ecuaciones (9), (4)', y (5)' y sumar los tiempos (observe que esto es lo mismo que pasó en el tratamiento de difusión en productos finales de reducción y reacción química interfacial). Se tiene, así, R en cualquier tiempo t , siendo $t = t_f + t_o + t_q$

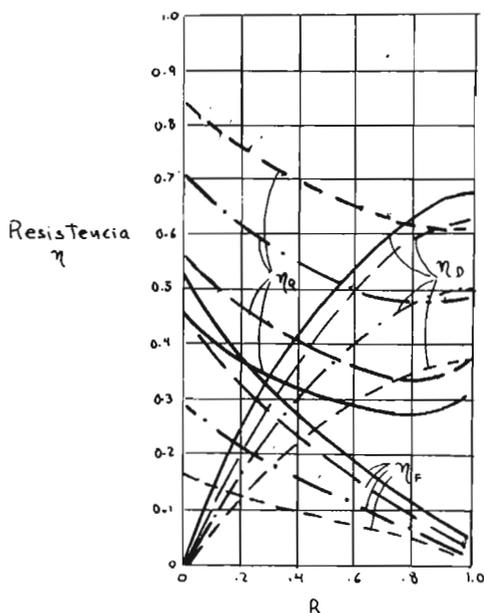
$$t = \frac{R d_o \ell^2 RT}{D} (P^{oo} - P^*) + \frac{V_o d_o [1 - (1-R)^{1/3}]}{K_3 (P^{oo} - P^*)} + \frac{V_o^2 RT d_o}{D^2 (P^{oo} - P^*)} \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{1}{2} (1-R)^{2/3} \right] \quad (11)$$

Esta ecuación fue aplicada a la reducción con hidrógeno de Hematita y wustita. Pelets de 12mm de diametro entre 859 y 1144°C y un flujo de gas entre 1500 a 7800 cm/min¹⁴ Para indentificar el coeficiente de difusión a traves de la capa estacionaria de gas fue usada la ec de Ranz-Marshall¹⁵.

Variaciones de la contribución de cada resistencia durante el curso de la reducción fueron calculadas y son mostradas en la figura 6. Se muestra que la contribución de la resistencia por difusión a traves de capa límite es considerable en los estados iniciales del proceso y a altas temperaturas. Las resistencias por difusión a traves de productos de reacción y de reacción química se comportan muy similarmente al caso anterior.

* el diámetro interno del tubo fue de 77 mm.

	T °K
---	1132
-.-.-	1233
— · —	1345
——	1417



También Jeschar ¹⁸ hace un tratamiento completo de la cinética de reducción en minerales densos. Toma en cuenta la influencia de la difusión del gas a través de la capa límite y en los poros de los productos sólidos de reducción, y el efecto de la reacción en la frontera de fase. Para la simplificación del tratamiento usa el Número de Fourier, $N_{Fo} = D^o t / r^2$, como una medida adimensional del tiempo de reacción t , el Número de Biot, $N_{Bi} = \beta n / D^o$, como una medida adimensional del transporte de material, y el Número de Damköhler, $N_{Da} = kr / D^o$, como una medida adimensional de la reacción en el límite de fase. También usa la razón k/β la cual es adimensional, llamada Número de Traustel, y como una medida del progreso de la reducción, usa la razón adimensional r/r_0 .

Finalmente, él obtiene para $R=1$:

$$[C_i' N_{s_0}/d_0]_{R=1} = 1/6 + 1/3 N_{s_1} + 1/N_{D_2}$$

Por medio de esta ecuación también se pueden derivar las ecuaciones de velocidad para los tres diferentes subprocesos controlantes, sabiendo los rangos numéricos que toman los diferentes números adimensionales, en los respectivos casos.

Referencias:

- 1.- J.O. Edström : Journal of the ISI, 175 (1953), pp. 289-304
- 2.- K.H. Ulrich, K. Bohnenkamp y H.J. Engell : Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), pp. 1146-1153.
- 3.- R.H. Spitzer, F.S. Manning y W.O. Philbrook : Trans. AIME 236 (1966), pp. 726-742.
- 4.- W.M. McKewan : Met. Soc. AIME, 218 (1960), pp. 2-6
- 5.- B.B.L. Seth y H.U. Ross : Trans, Metallurg. Soc. AIME 233 (1965), pp. 180-185.
- 6.- M.C. Udy y C.H. Lorig, AIME, Trans., 154 (1943) pp. 162-181
- 7.- A.E. Al-Mehary : J. Iron Steel Inst., 179 (1955), pp. 219-26
- 8.- T.L. Joseph : AIME trans., 120 (1936), pp. 72-98
- 9.- L. von Bogdandy y W. Janke : Z. Electrochem., Ber. Bunsenges phys. Chem., 61 (1957), pp. 1146-1153.
- 10.- K. Riecke, K. Bohnenkamp y H.J. Engell : Arch. Eisenhüttenw. 38 (1967), p. 249-255.
 - b) H.K. Kohl y H.J. Engell : Arch. Eisenhüttenw. , 34 (1963) p. 411-418.
 - c) C. Wagner : Diffusion and High-Temperature Oxidation of Metals, Atom Movements, American Society for Metals, 1951.
- 11.- L. von Bogdandy, H.P. Schulz, B. Wurznner y I.N. Stranski : Ber. Bunsenges Physik Chem!, 67 (1963), pp. 958-954.
- 12.- H.O. Lien, A.E. El-Mehairy y H.U. Ross : JISI, 209 (1971) pp. 541-
- 13.- T. Imoto y A. Meriyama : Kegyo Kagaku Zasshi, 65 (1962), 1324
- 14.- a) Y. Hara, M. Tsuchiya y S. Kenodo, Tetsu-to-Hagané, 55 1969, 1297.
- 14.- b) R. Takahashi, J. Yogi y Y. Omori : Tetsu-to-Hagané, 57 (1971), 1957.

- 15.- R.B. Bird, W.E. Stewart y E.N. Lightfoot : Transport Phenomena, John Wiley, 1960, p. 647
- 16.- W. Pluschkell : Inst. f. theer. Huttenkunde, Bergakad. Clausthal, resultados no publicados (en 1971).
- 17.- W.M. McKewan : Trans. Met. Sec. AIME 224 (1962), pp. 2-5.
- 18.- R. Jeschar : Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), pp. 663-667.
- 19.- J.H. Brophy, R.M. Rose y J. Wulff : Ciencia de los Materiales vol. II, Limusa-Wiley, 1968, México, pp. 129-140.

3.2.9.2.- Interacción de la reacción química en la interfase de reacción con la difusión de gas a través de los poros del óxido reactivo.

En la reducción de partículas de óxido de hierro que contienen una cantidad apreciable de porosidad, la liberación del oxígeno del óxido toma lugar a lo largo de una zona bastante extendida dentro de la partícula. En este caso, la reacción en la interfase de reacción y la difusión dentro de la partícula interaccionan entre sí. Se está entonces frente al problema de difusión de gas a través de poros con reacción química simultánea en las paredes de los poros. El tratamiento cuantitativo de esta cuestión ha sido estudiado ya por Thiele y Zeldovich y por Evans y Szekely. La teoría puede, según Bogdandy, ser aplicada al caso específico de reducción de aglomerados de óxido de hierro que contengan cierta porosidad, en donde pueden considerarse las siguientes alternativas, (ver figura # 1) ; en las que se considera que la partícula porosa es realmente un aglomerado de pequeños cristales de óxido de hierro ;

- a) La difusión a través de los poros se efectúa fácilmente, de modo que la rapidez de la reacción química en la superficie de los cristales que componen al aglomerado controla la rapidez global de reducción, (1) , (2)
- b) La difusión a través de los poros se efectúa difícilmente, así que la reacción química ocurre más rápidamente que la difusión y la rapidez global de reducción estará entonces controlada por la difusión a través de los poros, (3) , (4) , (5) . En este caso, la reducción ocurre por formación de capas concéntricas de óxidos de menor grado de oxidación, sobre el óxido original, las cuales aumentan de espesor avanzando gradualmente hacia el centro de la partícula, similarmente a cuando la reducción ocurre en partículas densas y es controlada por reacción química o por difusión a través de la capa de productos de reducción.

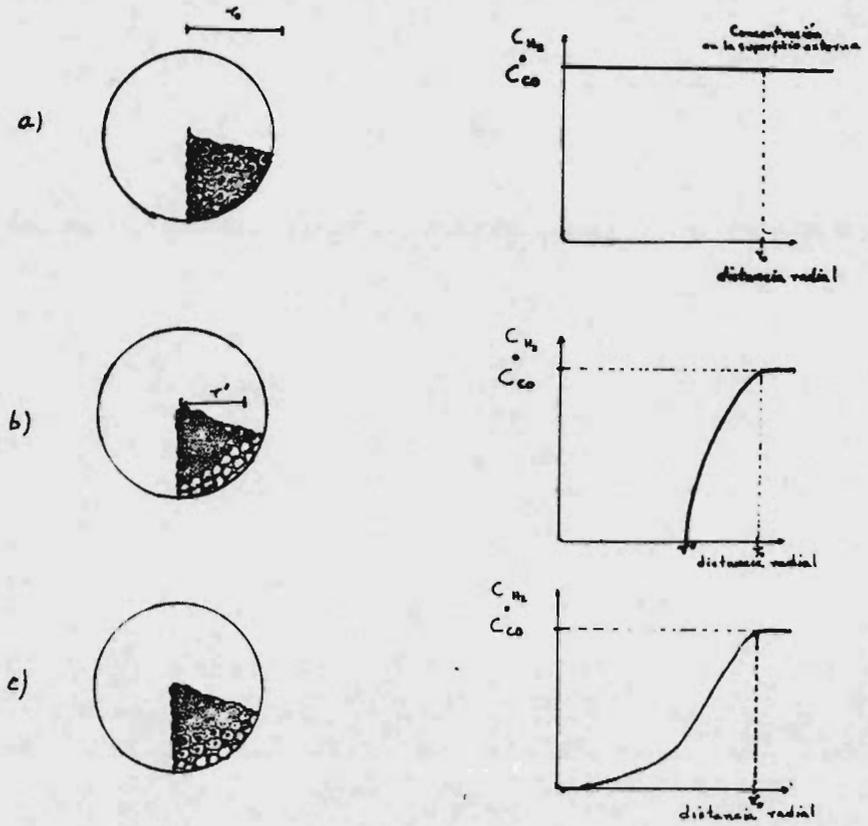


Figura 1 .- Mecanismos posibles de reducción de partículas porosas de óxido de hierro .

c) La difusión a través de los poros y la reacción química en la interfase de reacción son tales que ambas contribuyen significativamente en el valor de la rapidez global de reducción. Como podrá notarse este caso será el más general. En el caso de una partícula reducida por un control mixto difusivo-químico, la reducción ocurre dentro de la partícula a lo largo de una zona difusa más o menos extendida. (6), (7), (8).

Como ya se dijo, la alternativa 3 es la más general y es frecuentemente encontrada en la práctica de modo que el tratamiento dado aquí considerará esta alternativa y estará basado en el análisis de Engell, es notable que los casos extremos 1 y 2 podrán ser obtenidos como circunstancias límite del tratamiento dada aquí :

Considerese una partícula esférica de óxido de hierro (p.e. hematita) de radio r_0 , la cual contiene una porosidad considerable. En este caso, al sumergir la partícula en la corriente de gas reductor, la presión parcial de este variará desde su valor p_0 en la superficie externa de la partícula hasta p^* en el centro de la misma, (ver figura # 2). En la sección 3.2.6 se encontró que casi sin excepción las reacciones de reducción siguen una cinética de primer orden con respecto a las presiones parciales de los gases reactivo o producto, además, puede suponerse, (lo cual no siempre es cierto, (9)) que la reducción ocurre sin un cambio significativo de volumen, de este modo, la expresión de la rapidez de reacción dentro de una corteza esférica de espesor dx tendrá la siguiente forma :

$$dv = 4\pi k_v x^2 dx (p - p^*)$$

donde p es la presión parcial del gas reductor en el punto. x
 p^* es la presión parcial del gas reductor en $x = 0$
 k_v es la constante de rapidez de reacción = $k A/V$
 A es el área de la interfase de reacción y V el volumen de la partícula .

De las ideas de la sección 3.2.3.1, debe ser claro que la cantidad de gas reductor transportada a través de los poros del aglomerado, por unidad de área y por unidad de tiempo puede ser obtenida mediante la aplicación de la ley de Fick; i.e. :

$$2) \quad J_1 = -4\pi x^2 D^p \frac{d(p - p^*)}{dx} \quad (1/RT)$$

este flujo de gas, a causa de la ocurrencia de la reacción química simultánea, variará a lo largo de la dirección radial de la partícula, esto puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$3) \quad (dJ_1/dx) dx = -dv$$

diferenciando ahora la expresión dada arriba para J_1 se obtiene:

$$4) \quad dJ_1/dx = 4\pi x D^p (2 d\Delta p/dx - x d^2\Delta p/dx^2) (1/RT)$$

donde $\Delta p = p - p^*$; combinando ahora las ecuaciones 1, 3 y 4 se obtiene, en el estado estacionario, la siguiente ecuación:

$$5) \quad d^2\Delta p/dx^2 - 2/x (d\Delta p/dx) - RT k_v \Delta p/D^p = 0$$

La ecuación anterior describe completamente el fenómeno; matemáticamente es una ecuación diferencial ordinaria lineal de segundo orden con coeficientes variables y tendrá una solución particular si se toman en cuenta las siguientes condiciones límite; (las cuales se obtienen de la consideración de la física del problema);

$$C.L. 1 \quad \text{en } x = 0 \quad d\Delta p/dx = 0$$

$$C.L. 2 \quad \text{en } x = r_0 \quad \Delta p = \Delta p^0 = p_0 - p^*$$

usando la teoría de ecuaciones diferenciales y las condiciones límite dadas arriba, se obtiene la siguiente solución particular para la ecuación que describe el fenómeno;

$$6) \quad \Delta p / \Delta p_0 = (r_0/x) \frac{\sinh (RT k_v x^2 / D^p)^{1/2}}{\sinh (RT k_v r_0^2 / D^p)^{1/2}}$$

Ahora bien, la reacción a lo largo de todo el aglomerado tiene una velocidad dada por :

$$7) \quad v = \int_0^L dv = \int_0^L k_v \Delta p \cdot 4\pi x^2 dx$$

usando la expresión para Δp dada por la ecuación 6 en la 7, y realizando luego la integración, se obtiene:

$$8) \quad v = 4 r_0^2 (k_v RT / D^p)^{1/2} (D^p / RT) \Delta p \operatorname{coth} (r_0^2 k_v RT / D^p)^{1/2} - 4 r_0^2 (k_v RT / D^p)^{1/2} (D^p / RT) \Delta p (k_v RT / D^p r_0^2)^{1/2}$$

por comodidad de manejo se define el grado de utilización η por:

$$9) \quad \eta = v / v_{\max.} = 3/\varphi (\operatorname{coth} \varphi - 1/\varphi)$$

$$\text{donde } \varphi = r_0 (k_v RT / D^p)^{1/2}$$

así, se tienen ahora dos casos límite :

$$10) \quad \varphi \rightarrow 0 \quad v \rightarrow \varphi \rightarrow \infty$$

usando ahora las ecuaciones 9 y 10, se obtienen las siguientes:

$$11) \quad \lim_{\varphi \rightarrow 0} \eta = 1, \quad \lim_{\varphi \rightarrow \infty} \eta = 3 / (r_0^2 k_v RT / D^p)^{1/2}$$

Dado que la rapidez de reacción química se encuentra relacionada con la rapidez de cambio (con el tiempo) de la fracción de sólido que aun no reacciona, \dot{R} por la ecuación :

$$12) \quad v = 4\pi r_0 \dot{R} / 3$$

donde d_0 representa la cantidad de oxígeno contenida inicialmente en el aglomerado, es posible entonces combinar 11 y 12 y así obtener:

$$13) \lim_{\varphi \rightarrow 0} \dot{R} = (3/r_0 d_0) \Delta p (k_v D^2 / RT)^{1/2}$$

$$14) \lim_{\varphi \rightarrow 0} \dot{R} = k_v \Delta p / d_0$$

La conclusión inmediata de 13 y 14 es que en aglomerados de gran tamaño, la rapidez de reducción es inversamente proporcional a su radio, en tanto que en partículas pequeñas, la rapidez es independiente del tamaño y pudiera pensarse que en aglomerados pequeños la rapidez de reacción en la interfase de reacción sea la que controle la rapidez global de reducción. Aunque la rapidez de reducción de pequeños aglomerados porosos sea independiente del tamaño de los mismos, en general esta rapidez podrá expresarse como función del tamaño promedio de los cristales de óxido de hierro que componen al aglomerado.

En la figura # 3 se muestran las relaciones entre η y φ determinadas tanto teórica como experimentalmente, se ve que la concordancia es buena, salvo en algunos casos en que la aparición de hierro en piezas pequeñas dispersa los resultados.

El principal argumento en contra de la suposición de control por reacción química en el caso de reducción de aglomerados pequeños de cierta porosidad es que la relación lineal que se esperaría entre la rapidez de reducción y la presión parcial del gas reductor no se ha podido demostrar experimentalmente, (10), si bien esta proporcionalidad ha sido observada en condiciones particulares de reducción.

En cuanto al efecto de la presión total durante la reducción sobre la rapidez de esta se ha encontrado que el radio de partícula para el cual la rapidez de reducción deje de depender de él es menor mientras mayor sea la presión total. En la figura #4 se muestra la relación en-

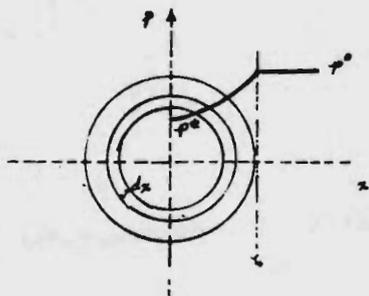


Figura 2 .- Esquema de una partícula porosa en la que la reducción ocurre en una zona de espesor dx

Figura 3 .-

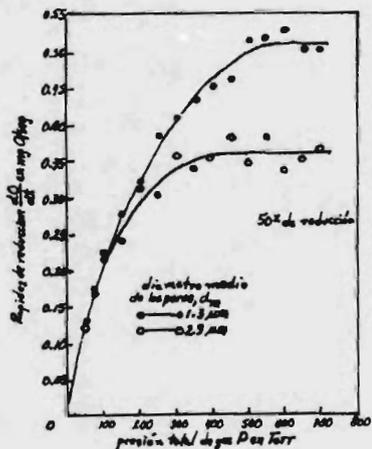
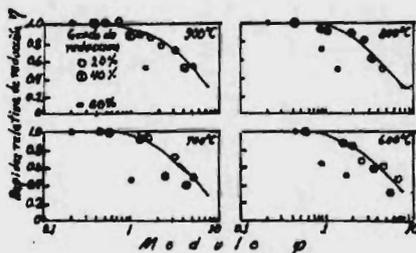


Figura 4 .- Efecto de la presión total sobre la rapidez de reducción

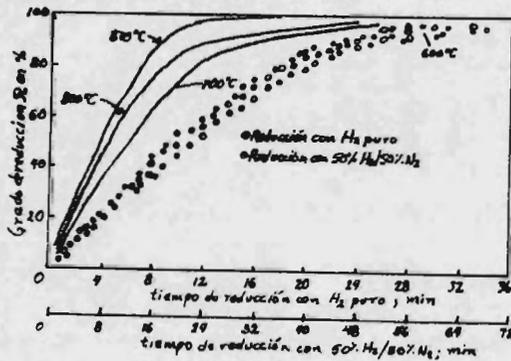
tre la rapidez de reducción y la presión total, se incluye además el efecto de la estructura de los poros formados en los productos de reducción. En la figura # 5 se dan algunas curvas de reducción para wustita y se muestra el efecto de la presión parcial del gas reductor.

En conclusión, debe suponerse que la difusión de gas reductor a través de los poros del aglomerado tiene una influencia determinante sobre la rapidez global de reducción aun para partículas pequeñas. Esto se confirma por la observación de que la relación de velocidades de reducción con hidrogeno y con monoxido de carbono es aproximadamente igual a la relación de los coeficientes de difusión de ambos gases, aun para partículas pequeñas .

En contraste, cuando es la reacción química la que limita el progreso de la reducción se encuentran relaciones de velocidades de reducción con H_2 y con CO hasta de 40 . Se ha encontrado que pequeñas cantidades de hidrogeno añadidas a CO producen aumentos considerables en la rapidez de reducción, es como si el hidrogeno acelerara la reacción química y transformara el proceso controlante de químico a difusivo.

Para una consideración mas detallada sobre el tema del presente capítulo seria conveniente que el lector estudiara las referencias (11) y 12) .

Figura 5 .-



REFERENCIAS.-

- 1) J. Szekely , J. Evans y H. Sohn ; "Gas-solid reactions" ; Academic Press ; 1976 ; Sec. 4.3.1 ; pag. 128
- 2) M. Tokuda , H. Yoshikoshi y M. Ohtani , "Kinetics of the reduction of iron ore " ; Trans. ISIJ, Vol. 13 , 1973 , pag. 359
- 3)
 - a) Referencia 1 , pag. 130
 - b) Ref. 2 , pag. 358-9
- 4) E. Kawasaki , J. Sanscrainte y T. Walsh ; "Kinetics of reduction of iron oxide with CO y H₂ " ; A.I.Ch.E. J. Vol. 8 , 1962 , pag. 52 .
- 5) A. El-Mehairy ; "Reducibility of iron-ore lumps" ; JISI , 1955 Vol. 179 ; pag. 222
- 6) Ref. 2 ; pag. 359
- 7) B. Seth y H. Ross ; "The mechanism of iron oxide reduction" ; en Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 233 ; 1965 ; pag. 183
- 8) G. Bitsianes y T. Joseph ; "Topochemical aspects of iron ore reduction" ; J. Metals ; Vol. 7 ; N^o 5 ; 1955 ; pag. 640
- 9) J. Edström ; "The mechanism of reduction of iron oxides" ; JISI Vol. 175 ; 1953 ; pag. 299
- 10) L. von Bogdandy y H. Engell ; "The reduction of iron ores" ; Springer Verlag ; 1971 ; pag. 158
- 11) T. Rosenqvist ; "Principles of extractive metallurgy" ; McGraw - Hill ; 1974 ; pag. 139
- 12) a) Ref. 1 ; Cap. 4 b) Ref. 10 ; Sec. 2.5.2

3.2.9.3 Efectos combinados de la reacción química, flujo de gas, difusión en las capas reactivas y difusión en los productos de reacción.

En las secciones anteriores el estudio de la rapidez de reducción de los óxidos de hierro, se ha hecho en base a suponer procesos limitantes de dicha rapidez.

Tres principales escuelas del pensamiento han surgido:

La primera está a favor de la difusión de gas a través del filme gaseoso estancado, como el proceso que determina la rapidez, algunos autores (1) afirman que es de escasa importancia en procesos industriales usando corrientes forzadas.

La segunda se inclina a pensar que la rapidez de reducción es proporcional al área interfacial metal-óxido, Mc-Kewan(2) ha reportado un avance lineal de la interfase Fe-Feo lo cual prevee un excelente soporte a la creencia de que la rapidez es controlada por área interfacial, varios investigadores opinan que esto no es totalmente válido al menos en las últimas etapas de reducción.

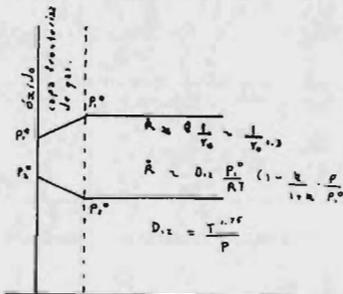
La tercera soportada por Udy et al. (3), Bogdandy y Janke (4) y Kawasaki, (5); sostiene que la etapa lenta de la reducción es la contradifusión de gas reactivo y gas producto entre la zona de reacción y la corriente principal de gas, sin embargo dicha teoría ha fallado en algunos casos puesto que no siempre los especímenes muestran una pendiente de 2 en sus gráficas de $\log. T$ contra $\log. r$ para un cierto grado de reducción (6), donde T es el -

tiempo para obtener un cierto grado de reducción y r es el radio del espécimen.

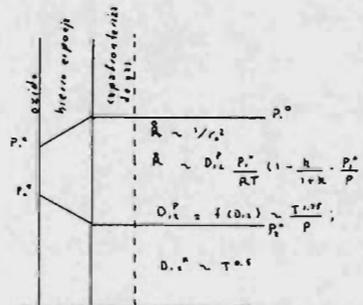
Vemos así que el campo de la cinética química es altamente complejo debido a que además de la reacción química entre el óxido y el gas reductor, debe existir difusión de hierro a través de óxidos intermedios (FeO y Fe_3O_4), difusión de gas reactivo y gas producto, sinterización y otros muy variados cambios estructurales (ver secciones I.2.I. y 2.I.).

Muchas variables afectan la rapidez de reducción, algunas de ellas son el tamaño de las piezas de mena, la temperatura, la porosidad de la mena, la composición y naturaleza del gas reductor.

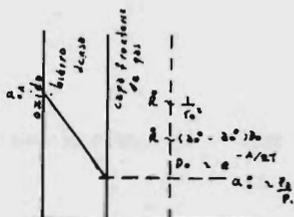
Las siguientes figuras (I) a (6) que son una adaptación de las presentadas por Bogdandy y Engell(I), ilustran el perfil de presiones del gas reductor y del gas producto, P_1 y P_2 respectivamente o la actividad del oxígeno $a(O) = P_2/P_1$ en la pieza de mena, las presiones o las actividades correspondiendo al equilibrio son representadas con un asterisco.



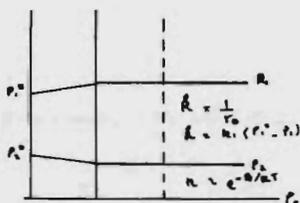
1) Reducción de menas: asumiendo difusión gaseosa a través del film fronterizo, la etapa controlada.



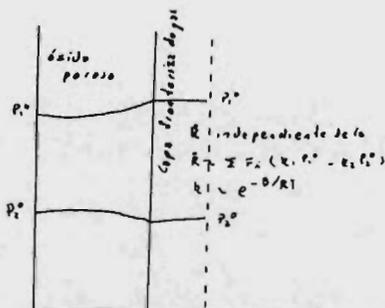
2) Reducción de menas: considerando la difusión de gas en los productos como la etapa controlada.



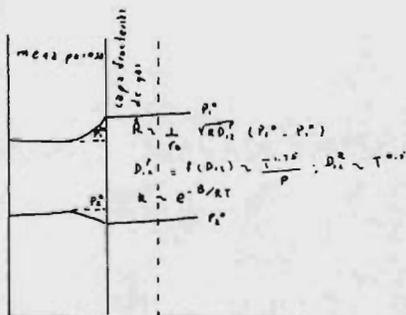
3) Reducción de masa; esta figura considera a la difusión en fase sólida como el proceso controlante



4) Reducción de masa; aumentando la reacción en la frontera de fase interna como controlante de la rapidez



5) Reducción de masa; aumentando reacción en la frontera de fase en la superficie interna de la masa porosa como controlante de la rapidez



6) Reducción de masa; aumentando a la difusión y a la reacción química en la frontera de la masa porosa como controlantes de la rapidez

La figura (1) representa un caso que es alcanzado en un experimento para determinar la rapidez de reducción al utilizar una velocidad de flujo menor que la crítica, es decir, representa el control por difusión a través del filme gaseoso. La dependencia de R con el diámetro $2r_0$ de la pieza viene dado por las ecs. de transferencia de masa a través de capa límite.

La dependencia del coeficiente de difusión sobre T y P sale por aplicar las leyes de transferencia de momento para obtener el coeficiente de difusión, (secc. 3.2.I.).

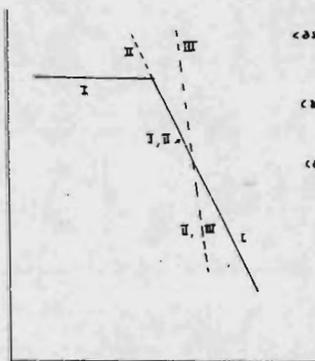
La fig. (2) representa el caso que surge cuando reducimos una pieza grande de mena densa, la cual se reduce topoquímicamente, en este caso se supone que la reacción química sucede en la interfase hierro wustita, la dependencia de \dot{R} sobre el radio r_0 , la presión parcial y la temperatura corresponde a lo dicho en las fórmulas de la sección 3.2.3.I. El coeficiente de difusión de Knudsen habrá de usarse cuando el tamaño de poro es pequeño y la presión total es baja de tal manera que las colisiones entre las moléculas sean menos frecuentes que las de éstas con las paredes de los poros.

Para la figura (3) la dependencia de \dot{R} con r_0 se mantiene pero la energía de activación para difusión sólida es muy grande así que la dependencia sobre la temperatura será mayor que para el caso anterior.

La figura (4) indica que la variación de la presión en los productos porosos es casi uniforme de tal manera que la difusión no es un problema serio y asume reacción en la frontera de fase como limitante de la rapidez de reducción. La rapidez es proporcional a $1/r_0$ de acuerdo a las secciones 3.2.6., la dependencia sobre T y la presión parcial vienen dadas por las fórmulas de la secc. . Sí la mena esta libre de poros antes de la reacción, un -

frontera definido de reacción se preparará entre la zona reducida y la no reducida de tal manera que el modelo de reducción topocúmica es aplicable. En piezas de mena de alta porosidad las mismas condiciones que las presentadas en la figura (4) se mantienen, ya que cada grano de mena componiendo la pieza se reducirá topocúmicamente. La rapidez de reducción abajo de estas circunstancias será i dependiente del radio r_0 de la pieza, fig. 5, A_i denota el área de la superficie interna de la mena, la cual esta en contacto con el gas. La fig. 6 ilustra el caso cuando menas de porosidad apreciable son reducidas de tal manera que el removimiento de óxigeno desde el oxido toma lugar en una zona la cual se extiende sobre una porción grande de la pieza. En este caso difusión en poro. y reacción en frontera de fase interactúan, la dependencia de R sobre r_0 es deducida en la secc. , la dependencia sobre la temperatura vendrá determinada por ambas D y k , dependiendo de tamaño de poro será el coeficiente de difusión usado.

La siguiente figura, fig. 7 ilustra lo que se ha venido diciendo para los casos de las figs. I, 2, 3, 4, 5 y 6



$$\text{caso I} : \frac{dR}{dt} \sim \frac{1}{r_0^2} \propto \frac{1}{r_0^2}$$

$$\text{caso II} : \frac{dR}{dt} \sim \frac{1}{r_0} \propto \frac{1}{r_0}$$

$$\text{caso III} : \frac{dR}{dt} \sim \frac{1}{r_0^2}$$

La fig. (7) es equivalente a las curvas presentadas por Seth and Ross (6) y que surgen de observar como para diferentes tamaños de mena varía la pendiente de las gráficas log. R contra log. r_0 para un grado de reducción especificado. Estos investigadores entonces concluyeron que el mecanismo de reacción varía con el paso del tiempo desde dependiente predominantemente de la reacción superficial al comienzo de la reacción, hasta difusión predominante como la capa de productos es engrosada.

La falla de las teorías las cuales atribuyen la rapidez de reducción al área interfacial o al transporte de gas puede ser demostrada por estudiar la naturaleza de las gráficas $(1 - (1 - x)^{1/2})$, $(1 - x)^{3/2} - (1 - x)^{1/2}$ contra T, para control por reacción química y difusión respectivamente. La fig. (8) debida a Seth and Ross (6) muestra que ni la gráfica b ni c dan una relación lineal para el proceso completo de reducción lo cual es requerido, para que las teorías sean válidas. La gráfica (a) corresponde a porcentaje de reducción contra tiempo. Estas gráficas son el resultado de estudiar la reducción de pellets de hematita pura.

La recta (b) para control por reacción química interfacial da más o menos una línea recta cuando la reducción comienza a ocurrir, por otro lado la línea c da una línea recta entre 40 y 85 % de reducción mostrando que la difusión predomina en este rango de reducción debido a que las capas de producto comienzan a afectar la difusión fuertemente. Más allá de 85 % una desviación negativa ocurre debido a que la porosidad decrece por sinterización del hierro, haciendo que la difusión de gases se vuelva más difícil (6). Una conclusión importante logra

da por Seth and Ross (6) en que ambas, área interfa- - cial y transportación de gas contribuyeron en diferentes grados sobre el control de la rapidez como la reducción progresa.

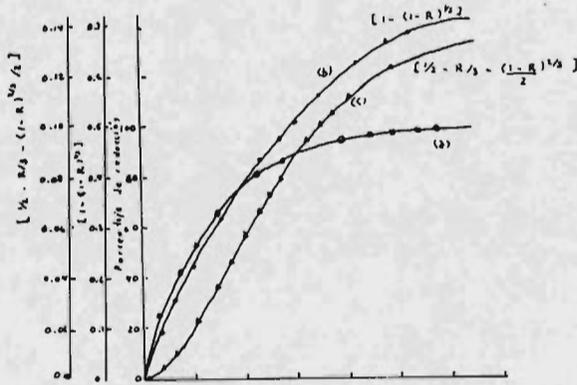


Fig. 8 - Reducción de un pellet de óxido férrico grado Oater .

Spitzer, Manning y Philbrook hicieron un modelo generalizado para describir la cinética de la reducción gaseosa topoquímica de pellets de hematita, en este modelo la reacción gas-sólido fue permitida en cada una de las tres interfaces avanzando ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}, \text{FeO}/\text{Fe}$) y una secuencia compleja de etapas de reacción química y difusión actuando en serie y en paralelo fue considerada

controlante. A pesar de la resistencia difusiva poca desviación desde un avance lineal de las interfases es predicha en el 98 % de la reducción en este modelo. El modelo propuesto mostro' ajustarse bien a los datos obtenidos por Mc Kewan (2) al medir la rapidez de avance de las interfases.

Estudios posteriores tendrán el propósito de arrojar luz sobre el mecanismo de reacción y de los cambios estructurales **que se suceden** durante ella **de tal manera de poder** predecir mejor la cinética de las reacciones de reducción, haciendo que los procesos industriales sean cada vez más eficientes.

Referencias:

- 1.- L. von Bogdandy y H.J. Engell: The Reduction of Iron Ores, Springer-Verlag, 1971.
- 2.- W.M. McKewan: Met. Soc. AIME, 218 (1960) pp. 2-6.
- 3.- M.C. Udy y C.H. Lorig: AIME Trans., 154 (1943) pp. 162-181.
- 4.- L. von Bogdandy y W. Janke: Z. Elektrochem., 61 (1957) pp. 1146-1153.
- 5.- E.P. Kawasaki et al.: A.I.Ch.E. (Amer. Inst. Chem. Engs) 8 (1962) pp. 48-52.
- 6.- B.B.L. Seth y H.U. Ross: Trans. Metallurg. Soc. AIME 233 (1965) pp. 180-185.
- 7.- R.H. Spitzer et al.: Trans. Metallurg. Soc. AIME 236 (1966) pp. 1715-1724.

3.2.10.-CINETICA DE LA REDUCCION DE MINERALES DE HIERRO.

Hasta ahora se ha estudiado la cinética de los óxidos de hierro puros. Los minerales de hierro que son procesados con el objeto de reducirse, nunca llegan a obtenerse totalmente puros. Por otro lado, con objeto de disminuir la temperatura de fusión y hacer presentes óxidos durante el proceso de reducción los cuales permean insolubles del líquido metálico pero que sean ávidos por ciertas impurezas, entre ellos algunos óxidos, se adiciona frecuentemente CaO (eCaCO_3) Así que el material a reducir tendrá óxidos como impurezas propias del mineral y además óxidos que se adicionan. Así, ahora se tiene interés en como estos óxidos influyen la velocidad de reducción al formar con los óxidos de hierro cristales mixtos y óxidos compuestos. (ver secc. I.I.3.) Básicamente, la presencia de los cristales mixtos y óxidos compuestos de hierro se distingue desde los óxidos puros por las siguientes razones:

a) la actividad de los óxidos de hierro es disminuida por la formación de compuestos y cristales mixtos.

Este es muy importante, pues como se ha visto, las ecuaciones de velocidad de reducción para control difusivo a través de productos finales de reacción, a través de capa estacionaria de gas y control por reacción química interfacial son función de la presión en el equilibrio (P^*) así que al disminuir la actividad de los óxidos puros, para los cuales

estuvieron derivadas dichas ecuaciones, las presiones de equilibrio del gas reductor deben de aumentar y como la presión en la corriente gaseosa no se ve alterada, la diferencia $P^{\circ} - P^*$, que es la verdadera fuerza directora del proceso, disminuye; consecuentemente hay un deterioro en el grado de utilización química del gas reductor. (ver secc I.1.3)

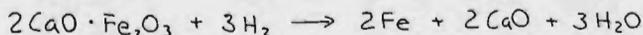
b) Cuando los óxidos mixtos y los óxidos compuestos se ponen en contacto con un gas reductor a una presión mayor que la del equilibrio, al principio los productos sólidos de reacción son preferentemente los del óxido de hierro, ya que estos son generalmente mas fácilmente reducibles (ver diagrama de Ellingham, secc) al menos enfrente de los óxidos que con mayor frecuencia aparecen en los minerales. Consecuentemente, hierro o un óxido menor, precipita, causando así, que con el avance del proceso de reducción aparezca un cristal rico en el metal del óxido asociado (como óxido sobresaturado de cationes), o bien este óxido puro. Este enriquecimiento del óxido asociado implica necesariamente un proceso de difusión.

La diferencia en reducibilidad de los óxidos asociados en el óxido complejo implica que las razones molares de sus correspondientes cationes entre la fase metálica (o el óxido menor) y el óxido sean diferentes. Además esto también indica que las presiones de equilibrio de la disociación de los diferentes óxidos que forman al óxido complejo son diferentes. Entonces se puede decir que las razones molares

de los 2 metales entre ambas fases (metálica y óxido) serán aproximadamente iguales solo si las diferencias de presión en equilibrio para la disociación de ambos óxidos son pequeñas y se la velocidad de reducción es tan alta que impida la distribución en el equilibrio de los metales en ambas fases. O sea que la velocidad de reacción química sea mucho mayor que la velocidad de difusión en estado sólido. Los óxidos que con más frecuencia se encuentran en minerales de hierro listos para reducir (pelets o sinters, en forma de) son: MnO, MgO, CaO, Al₂O₃, SiO₂.

Sus presiones de oxígeno en equilibrio (también puede entenderse a las presiones en equilibrio del gas reductor con dichos óxidos, es equivalente) son muy pequeñas especialmente para CaO, MgO y Al₂O₃ comparadas con las de los óxidos de hierro, por ejemplo a 800°C $P_{O_2, Fe_2O_3/Fe_3O_4} \approx 10^{-9}$ y $P_{O_2, CaO/Fe} \approx 10^{-12}$ atm. Esto como se ve, es función de la temperatura. A temperaturas altas las diferencias en presiones de equilibrio son menores. Así que definitivamente durante la reducción de un óxido complejo de CaO y Fe₂O₃ a relativamente baja temperatura, por muy rápido que sea la reacción química se tendrá la formación de una fase metálica (o un óxido menor) rica en Fe y una segunda fase-óxido empobrecida en Fe y Oxígeno.

Para que la reducción continúe es necesario la separación de una nueva fase de óxido (si la fase óxido pobre en Fe tiene un rango de existencia limitado), en este caso:



Para la formación de estas fases necesariamente debe estar

involucrado un proceso de difusión en estado sólido.

Bajo algunas circunstancias el proceso de reducción solo puede continuar en la extensión en que la descomposición por medio de la difusión en estado sólido ocurra (o sea un mecanismo controlante de la velocidad por difusión en estado sólido). Es importante entonces considerar como la formación de cristales complejos alteran la concentración de defectos en el cristal lo cual determina los coeficientes de difusión.

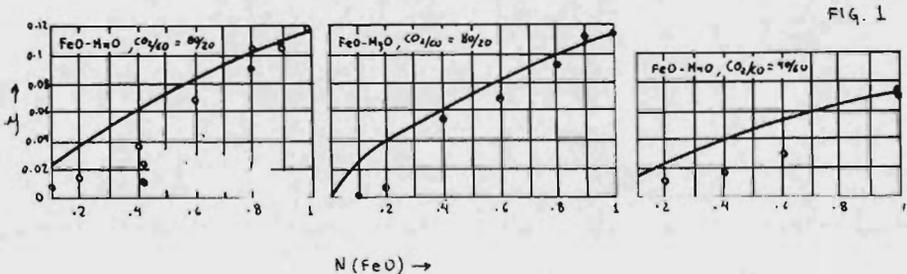
Desafortunadamente no hay un conocimiento actual detallado del mecanismo y grado de desorden de los óxidos complejos.

Wagner¹ ha obtenido la siguiente relación para la concentración de vacancias y de hierro en cristales mezclados de MnO y MgO :

$$\eta \sim N^{2/3}(\text{FeO}) P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (1)$$

donde $N(\text{FeO})$ es la fracción mol de FeO .

La figura (I) muestra los datos obtenidos experimentalmente y los obtenidos por la ec. (1)"



En cristales mezclados de FeO-MgO Brynstad y Flood² han determinado la relación entre μ , $N(\text{FeO})$ y la presión parcial de oxígeno.

En la figura (2) se muestra el contenido relativo de Fe^{2+} contra $N(\text{MgO})$ a $T=1400^\circ\text{C}$ para diferentes presiones.

Se ha considerado que existen 2 hoyos positivos electronicos por cada vacancia para obtener las líneas

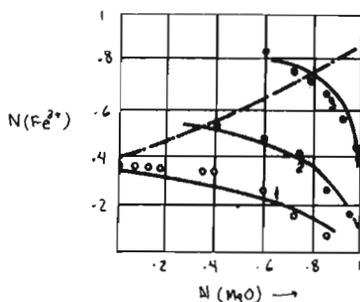


Fig. 2

El cambio en coeficiente de difusión de el metal en el oxido, de acuerdo a $(1-\mu) D^*(\text{Me}) = \mu D(\text{Me}^{2+})$ ver secc 3.2.3.2, debe ser producido por un cambio en μ . Libanti, Manenc y Philibert³ considerando $D(\text{Me}^{2+})$ constante, obtuvieron para los oxidos mezclados FeO-MnO los coeficientes de inter-difusión de los iones metálicos mostrados en la figura (3).

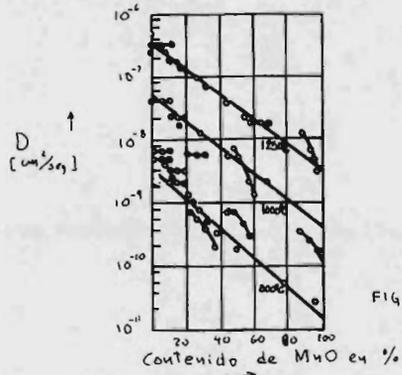


FIG. 3

Wunsch y Vasilos⁴ determinaron los coeficientes de inter-difusión en cristales mezclados de MgO con 0 a 15% de FeO, NiO y CoO, los resultados fueron los siguientes.

Coeficiente de difusión $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ en
óxidos mezclados.

Oxido MIXTO	MgO/FeO	MgO/NiO	MgO/CoO
Q [Kcal/mol]	41.6	48.3	47.4
D_0 [cm ² /seg]	8.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}	5.8×10^{-5}

Muller y Schalzried^{4a} han investigado los defectos y difusividad en ferrita de cobalto $Co_{1-x}Fe_{2-x}O_4$.

La figura (4) muestra valores de coeficientes de difusión de compuestos metálicos en diferentes óxidos complejos.

Observese en la figura como para Fe en magnetita D_0 es grande y Q es pequeño. Para Ca en CaO D_0 es pequeño y Q también

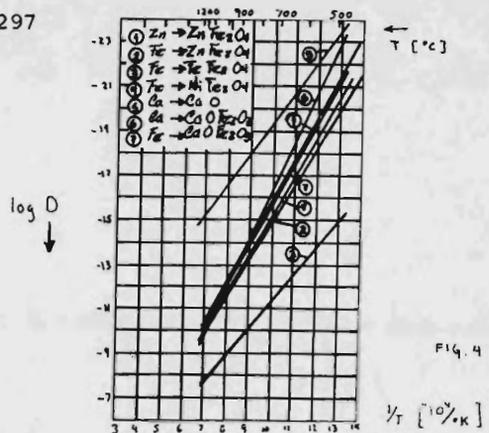


FIG. 4

Durante la reducción de cristales mezclade FeO-MnO FeO-MgO y NiO-MgO se ha observado que la separación de los metales mas nobles (en los 2 primeros Fe, en el tercero Ni) se sucede en el interior de la superficie del oxido, en donde se ha estado extrayendo el oxígeno.

Como la reducción procede, el frente de precipitación de dichos metales avanza. Ver figuras IO5 y IO6)⁵

Este fenómeno puede explicarse así. Al inicio de la reducción el oxígeno es extraído de los óxidos con mayor presión de oxígeno (es extraído de los óxidos con mayor presión de oxígeno) en equilibrio (los mas nobles). Lo que se esperaría es que este metal nucleara y creciera en la superficie, pero no sucede así, inmediatamente que es liberado el metal de la red de oxido, este difunde hacia el interior del espécimen en donde nuclea y crece, como lo muestran las figuras. Esto adicionalmente dice que con el progreso de la reducción la superficie del oxido se va a enriquecer mas en el segundo metal asociado al oxido complejo. Así que la eliminación posterior de oxígeno se llevará a cabo en este oxido recientemente formado y entonces el 2do metal también difundirá

hacia el interior del espécimen y se carenta con el primer metal en el interior del óxido.

El lector podría preguntarse; si en el interior del óxido hay una alta concentración del Ier metal y en el exterior una alta concentración del segundo metal, entonces, en estados intermedios del proceso, se sucedera una contradifusión de ambos lo cual produciría una capa metálica en la superficie. Este realmente no sucede.

Simplemente porque el lector debe recordar que un gradiente en concentración no es lo mismo que un gradiente en potencial químico, lo cual es estrictamente la fuerza directora para el proceso difusivo. O sea las dos fases, óxido y metal, son estables en esas condiciones.

Engell y Kohl⁴ obtienen analíticamente una expresión para el contraflujo de Fe y Mn en un proceso de reducción de cristales mezclados de FeO-MnO (en donde el deterioro en la Utilización del gas puede expresarse como $K/K^* = \alpha(\text{FeO})$)

Finalmente obtienen:

$$j(\text{Fe}) \ll j(\text{Mn})$$

$$y \quad j(\text{Mn}) \approx \frac{D(\text{Mn})}{V_M} \frac{d \ln N(\text{FeO})}{dx}$$

Este resultado esta en excelente acuerdo con el hecho de que la separación de la fase metálica toma lugar solamente en el interior del óxido, ya que el hierro no puede (o solo muy poco) difundir a la superficie del óxido.

Con el objeto de probar que la separación del metal en el interior del óxido no es provocada por la penetración del gas a
[través -

de los poros del material sinterizado, se usó magnesio líquido como agente reductor), la reacción es;



Los resultados son los mostrados en la citada fig I06.

Los efectos mencionados debidos a la formación de óxidos complejos desde los óxidos de hierro generalmente se manifiestan como una disminución en la velocidad de reducción con respecto al óxido puro. Aunque existen casos en que la velocidad de reducción de un óxido complejo es mayor que la de un óxido puro. Este es muy probable que suceda por la influencia que tienen la formación y descomposición de el óxido compuesto o óxido mixto sobre la prosidad del mineral. El desconocimiento de el área superficial formada por la sinterización del material durante el proceso ha impedido hacer generalizaciones exactas acerca del valor absoluto de la velocidad del proceso de reducción de óxidos complejos con respecto a óxidos puros. Sin embargo. Ulrich⁷ ha mostrado que la velocidad de reducción para cristales mixto de magnetita y hausmannite sigue la misma variación que la presión de oxígeno en equilibrio e que las actividades del oxígeno en el óxido mixto. La figura (5) muestra sus resultados;

Dependencia de la vel. de reducción sobre la presión parcial de CO y sobre la composición química para óxidos mixtos Fe₃O₄- Mn₃O₄
 T = 900°C

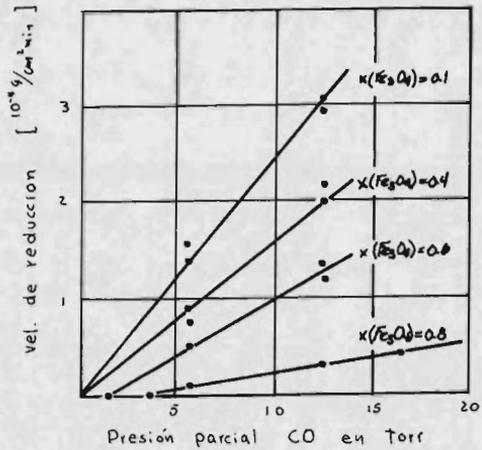


FIG. 5

De acuerdo a esta regla, la velocidad de reducción de los óxidos mixtos FeO-MnO aumenta con el contenido de FeO, Ver figura. (5).

T = 800°C
 Presión total: 680 Torr
 Reducción con mezcla H₂O-H₂, 2.55% de vapor de agua.

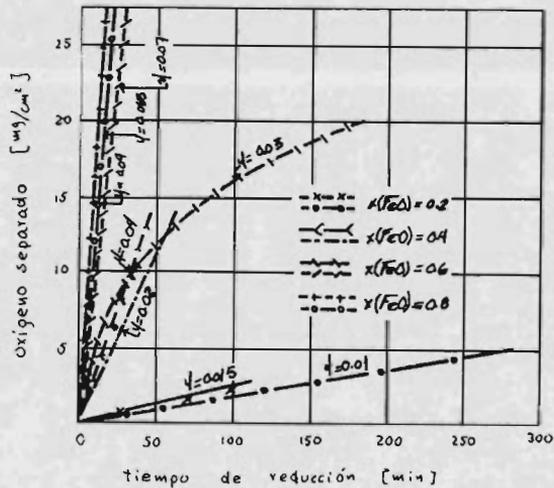
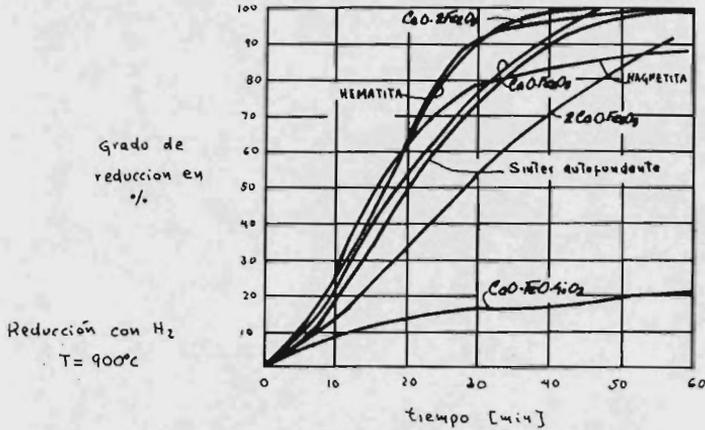


FIG. 6

La figura (7) y la tabla II dadas por Mammón y Juselovskii)⁶ muestra los resultados de experimentos de reducción para varias clases de materiales.



Grado de reducción de minerales sinterizados
después de reducción a $t = 40$ min en CO puro, $\bar{T} = 860^\circ C$

	%
Fe_2O_3	49.4
$CaO \cdot Fe_2O_3$	49.2
$2CaO \cdot Fe_2O_3$	25.5
$CaO \cdot 2Fe_2O_3$	58.4
$3CaO \cdot FeO \cdot 7Fe_2O_3$	59.6
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$	57.3
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	23.4

Vemos que la reducibilidad de $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ es mayor que la de hematita. La ferrita cálcica y $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ son menos fácilmente reducibles. Según Rueckl¹⁾ los silicatos solo llegan a ser perceptiblemente reducidos con CO a temperaturas mayores que 1200°C .

El concluyó que durante la reducción de ferrita cálcica, el subproceso determinante de la velocidad es la reacción química interfacial.

Según se muestra en la fig (7) y tabla II, un incremento adecuado de CaO y decremento en SiO_2 en nuestro oxido puede llegar a aumentar la reducibilidad. Así, la basicidad será una buena medida.

Si la basicidad

$$B = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3}$$

aumenta, la reducibilidad incrementa. Cuando el mineral no tiene sílice estas interpretaciones tendran que reconsiderarse¹⁰⁾ La figura (8) muestra el efecto en la reducibilidad por la adición de 2% de CaO a hematita pura, libre de SiO_2 .

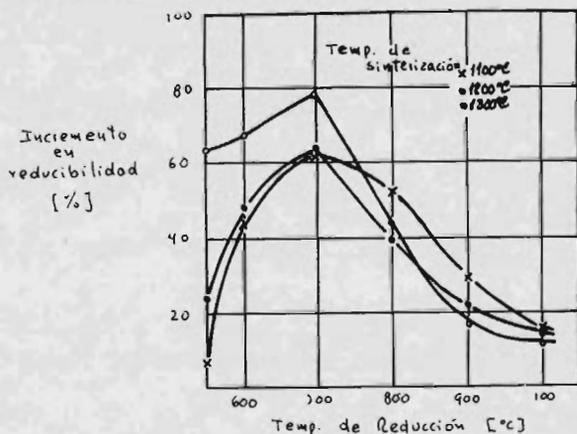
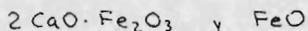


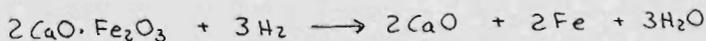
FIG. 8

La adición de 2% Cao a sinter de Fe_2O_3 disminuye el espesor de la capa wustita y magnetita. Esto se puede explicar por el hecho de que la velocidad de reducción es alta, así que en estado estacionario, para mantener el espesor de las capas constante debe existir una alta difusividad de hierro a través de estas capas, y esto espontáneamente se logra por una disminución en las trayectorias a recorrer, o sea una disminución del espesor de dichas capas.

Existe un mecanismo de reducción propuesto por Seth y Ross)^{10a}, el cual está en acuerdo con el trabajo publicado por Rueckl)⁹. Este está basado en microfotografías de especímenes de "



reducidos para explicar la buena reducibilidad de los sinters conteniendo ferritas calcicas. Todas las ferritas ricas en óxidos de hierro y óxidos de hierro de mayor grado son reducidos a $2CaO \cdot Fe_2O_3 \quad \gamma \quad FeO$. En la reducción posterior, la wustita es consumida primeramente no estando en contacto con el gas reductor. Así que el óxido que reducirá el gas será $2CaO \cdot Fe_2O_3$ así:



Entonces, con el fin de consumir rápidamente la wustita tendrá que existir un proceso de difusión de CaO para reaccionar así con wustita:



Nuevamente aquí el Fe se precipita o difunde para reaccionar con los óxidos mayores. Así que una fotografía del proceso aparecerá como que el FeO está más consumido que $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

La ausencia de contacto entre FeO y gas es explicado por los argumentos dados anteriormente. Los productos de los óxidos más nobles difundirán hacia el seno del sólido, con una difusión posterior de los otros productos óxidos de reducción y esto sucede en los estados iniciales del proceso, es decir, antes de tener solamente (cuando menos en una capa en la superficie) los productos $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ y FeO . Este mismo explica el caso en que Fe difunde para reaccionar con los óxidos mayores. El siguiente dibujo da una idea de el mecanismo propuesto y observando:

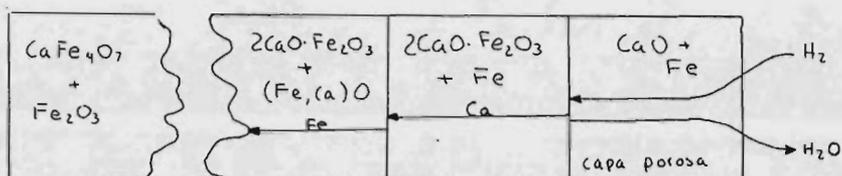
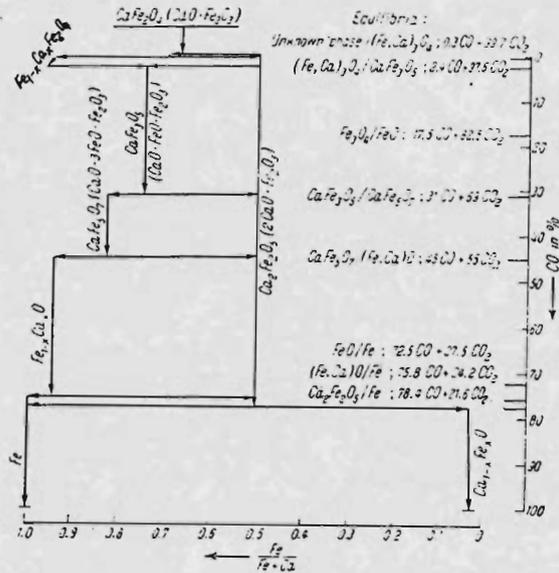
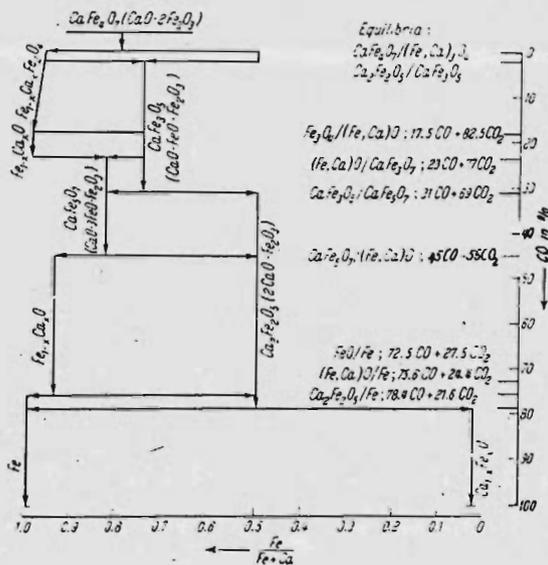


FIG. 9

Difusión de hierro en la capa de $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ y Fe no es posible, pues la actividad del hierro se mantiene constante. Las figuras (IO) y (II) muestran las presiones de oxígeno en equilibrio y la secuencia de fases las cuales aparecen en los procesos de reducción de Sinters porosos de $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ respectivamente)"



Equilibrio de fases y curso de la reacción en la reducción de ferrita monocálcica a 1000°C, con CO, de acuerdo a Edström.)"



Equilibrio de fases y curso de la reacción en la reducción de dipearita cálcica a 1000°C por CO, de acuerdo a Edström.)"

Lihl y Nemeč¹⁷ han estudiado la reducción de ferrita magnésica y ferrita dicalcica. Sobre el análisis de las fases presentes han propuesto un mecanismo de difusión que explique los cambios observados. Así propusieron para la reducción de $MgO \cdot Fe_2O_3$ a $FeO \cdot MgO$ lo siguiente.

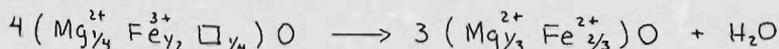


Ver figura (I2)

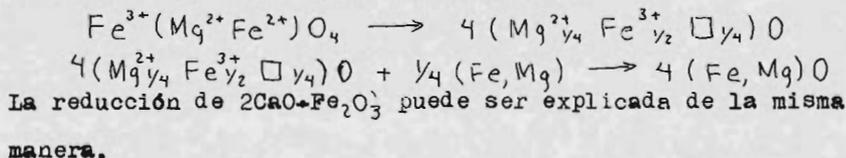
Los cationes Fe^{3+} colocados en posiciones tetrahedrales en la superficie de la espinela se transportan a posiciones octahedrales:

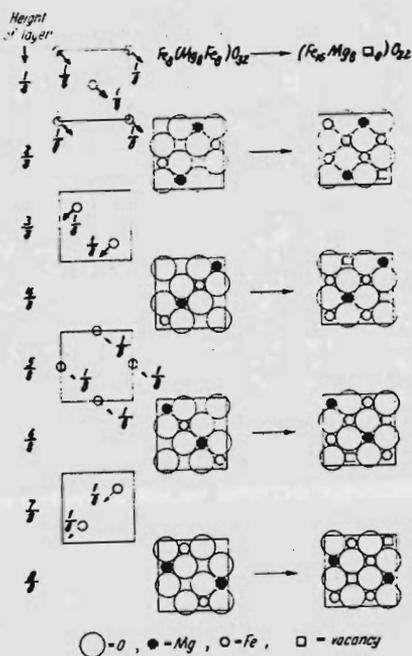


Y esta fórmula nos representa la estructura del cristal mezclado $MgO-FeO$ con exceso de Oxígeno, el cual es entonces removido por el gas reductor:

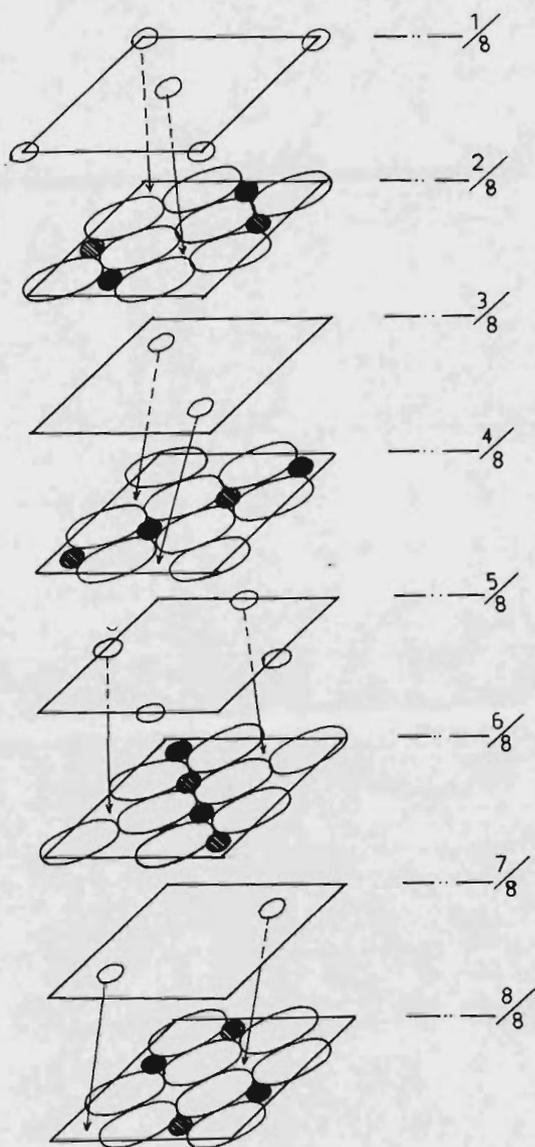


Es supuesto que con el progreso posterior de la reducción la extracción de oxígeno ocurre en la superficie de $FeO-MgO$. Así que un espesor estable de la capa $FeO-MgO$ requiere un flujo continuo de $1/4$ de los metales liberados en la superficie hacia la interfase $FeO-MgO-MgO \cdot Fe_2O_3$; en donde ya hubo difusión de cationes $3+$ a posiciones octahedricas:





Esquema de la transformación de magnesia-ferrita a magnesia-wustita por un proceso de cambio de posición a lo largo del plano (111) en una celda unitaria de una espinela. Se sugiere ver el siguiente esquema. (página siguiente)



Por lo propuesto hasta aquí, se ve que existen 2 tendencias principales para interpretar el efecto de formación de óxidos complejos sobre la velocidad de reducción. Una se inclina a pensar que la variación de la velocidad de reducción con respecto a óxidos puros es debida a un cambio en el mecanismo de reducción.

Específicamente a eliminar el estado wustita, el cual para óxidos puros, es el paso determinante de la velocidad en control por reacción química interfacial (ver secc 3.2.6).

Algunas ocasiones al reducir el óxido complejo formado puede ser obtenida directamente la fase metálica (ver secc I.I.3)^{7,12}.

La otra se basa en una posibilidad simple. El incremento en reducibilidad de sinter calcicos puede ser atribuido al incremento en porosidad, lo cual ha sido confirmado muchas veces.

Así (y Ross y Strangeray)¹⁴ y Subat)¹⁵ coinciden al descubrir que adiciones de CaO claramente incrementan la porosidad, especialmente los microporos¹⁵, y la distribución de poros.

Los efectos de aceleración de reducción por adición de CaO puede ser investigado por sus efectos sobre reacción interfacial, aumento de porosidad, cambios de mecanismo, difusividad a través de los óxidos complejos formados, etc.

Velkenstein)¹⁶ muestra como la adición de diferentes óxidos alcalinos y alcalino-terreos influencia la reducibilidad.

Ver figura (I3)

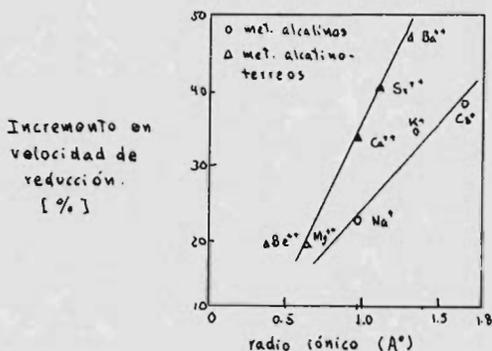


Fig. 13

La adición de SiO_2 a óxidos de hierro, baja considerablemente su reducibilidad debido a la formación de silicatos durante la reducción¹⁷, además resulta en una disminución de porosidad. De esta manera se ve como una proporción adecuada de CaO adicionado en presencia de SiO_2 puede impedir la formación de dichos silicatos de hierro, así es posible referir, como ya se mencionó, la reducibilidad a la basicidad del sinter.

Referencias:

- 1.- G. Wagner : Comunicación privada con H.J. Engell y L. von Bogdandy, 1971. Discisión, Göttingen, 1965.
- 2.- J. Brynestad y H. Flood : Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 62 (1958), pp. 953-958.
- 3.- N. Libanti, J. Philibert y J. Manec : C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., 260 (1965) pp. 1156-1159.
- 4.- W. Müller y H. Schmalzried : Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68 (1964) pp. 270-276.
- 5.- L. von Bogdandy y H.J. Engell : The Reduction of Iron Ores, Springer-Verlag, 1971, pp. 176-179.
- 6.- H.J. Engell y H.K. Kehl : Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66 (1962) pp. 684-689.
- 7.- K.H. Ulrich, K. Bohnenkamp y H.J. Engell : Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) pp.- 147-152.
- 8.- E. Mazanek y S. Jasienska : J. Iron Steel Inst. 202 (1964) pp. 319-324.
- 9.- R.L. Rueckl : Proc. AIME, Blast Furnace, Coke Oven y Raw Materials comm. 21 (1963) pp. 290-315.
- 10.- a) B.B.L. Seth y H.U. Ross : Canad. Metallurg. Quarterly 2 (1963) pp. 16-30.
b) O Nyquist : In: Agglomeration, Edited by W.A. Knepper, New York/Londres, 1962, pp.809-858.
- 11.- J.O. Edström : Jernkent. Ann. 142 (1958) pp. 401-466.
- 12.- F. Lihl y F. Nemeč : Ber. Dt. Keram. Ges. 40 (1963) pp. 365-372 y 467-477.
- 13.- I.N. Stranski : VDI-Ber., 20 (1957) pp. 5-11.
- 14.- P.K. Strangeray y H!U! Ross : Canad. Metallurg. Quarterly 4 (1965), pp. 97-111.
- 15.- G. Subat: Techn. Mitt. Krupp. Forsch. Ber., a ser publicada,

(1966).

16.- F.F. Velkenstein : Zhur. Fiz. Khim., 22 (1966) pp. 311.

17.- R. Wild : JISI, 174 (1953) pp. 131.

CONCLUSIONES.

Desde el punto de vista termodinámico se encuentra que la reducción es bien entendida , las investigaciones actuales están dirigidas a la determinación de propiedades termodinámicas de las fases presentes durante la reducción de menas a altas temperaturas .

Desafortunadamente, desde el punto de vista cinético las cosas no son tan claras debido principalmente a que las características físicas y químicas de los aglomerados utilizados en experimentos de reducción varían a lo largo de rangos muy amplios al igual que las condiciones de reducción, es así comprensible la falta de congruencia entre los resultados obtenidos por diferentes investigadores , de aquí también puede entenderse el porque no ha sido posible hasta el momento determinar una ecuación general que permita hacer predicciones bajo cualquier condición de reducción y cualquier aglomerado, principalmente debido a la dificultad de efectuar mediciones precisas de ciertos parámetros y a la complejidad matemática introducida al considerar todas las variables influyentes en el proceso. Así, frecuentemente, en cierta etapa del análisis es necesario sustituir a las variables de difícil determinación por constantes empíricas o hacer aproximaciones. En conclusión la mejor manera de determinar la reducibilidad de un mineral dado es experimentalmente.