



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELO MATEMÁTICO PARA LA REDUCCIÓN DIRECTA DE ÓXIDOS DE
HIERRO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

ISMAEL FLORES APARICIO

Ciudad Universitaria, CDMX 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: ALBERTO INGALLS CRUZ

VOCAL: Profesor: JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

SECRETARIO: Profesor: JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES

1er. SUPLENTE: Profesor: JUAN SOLÓRZANO LÓPEZ

2° SUPLENTE: Profesora: CLAUDIA FLORES VARGAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. ALBERTO INGALLS CRUZ

SUSTENTANTE:

ISMAEL FLORES APARICIO

RESUMEN

Se retomaron las ecuaciones desarrolladas por [Parisi, 2004] para modelar matemáticamente el proceso de reducción directa de pellets de hierro mediante el proceso Midrex y que toman en cuenta las condiciones de operación de dos plantas que utilizan dicho proceso: Gilmore en EUA y Siderca en Argentina, para su reevaluación y reinterpretación de resultados. Dicho modelo considera simultáneamente los fenómenos de transporte de masa y de energía utilizando un sistema de cinco ecuaciones diferenciales simultáneas que describen los avances de reacción de la reducción de óxido de hierro con H_2 y CO_2 , así como las temperaturas de las fases gaseosa y sólida que interaccionan dentro del reactor de reducción relacionándoles mediante la aplicación del modelo de núcleo sin reaccionar decreciente. La solución de dichas ecuaciones se realizó mediante el desarrollo de un programa en lenguaje Pascal que utiliza un método numérico de la familia de Runge-Kutta llamado Dormand-Prince, el cual adapta la resolución con base en el resultado de cada iteración.

Se compararon los resultados obtenidos con los reportados por [Parisi, 2004] y ambas simulaciones se observó en evidencia, de que una mayor concentración de CO en la mezcla de gases inyectados al reactor eleva la eficiencia de la reducción en el pellet.

Posteriormente, se analizaron los resultados obtenidos desde el punto de vista termodinámico, elaborando un esquema de especies predominantes en zonas específicas de ambos reactores en el cual se aprecia que el uso de una mayor concentración de CO, reduce la estabilidad de etapas intermedias entre Fe_2O_3 y Fe metálico.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Los procesos siderúrgicos y su importancia	1
1.2 Los procesos de reducción directa	3
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS	6
2.1 Objetivos	6
2.2 Hipótesis	6
CAPÍTULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
3.1 Importancia y evolución del proceso Midrex	7
3.2 Descripción y control del proceso	9
3.3 Termodinámica de la reducción directa	13
3.4 Transporte de masa. Modelo de núcleo decreciente.....	18
3.5 Transporte de energía. Interacciones en un lecho móvil.....	20
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA	24
4.1 Sistema a modelar	24
4.2 Aspectos importantes del modelo y ecns. adicionales utilizadas	25
4.2.1 Simplificaciones del modelo	26
4.2.2 Reacciones químicas	27
4.2.3 Transporte de masa.....	29
4.2.4 Transporte de energía	30
4.2.5 Flujos másicos dentro del horno	31
4.3 Implementación del modelo matemático	31
4.3.1 Ecuaciones que rigen al sistema	32
4.3.2 Condiciones de operación.....	33
4.3.3 Método de resolución. Dormand-Prince.....	35
4.4 Resolución del modelo matemático	38
4.4.1 Diagrama de flujo.....	38
CAPÍTULO 5 RESULTADOS.....	40
5.1 Comportamiento y estabilidad del modelo matemático.....	40
5.2 Validación del modelo.....	42
5.3 Comportamiento del proceso	43
5.4 Interpretación termodinámica de los resultados.....	49

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES	55
CAPÍTULO 7 BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXOS	58
Anexo A. Información termodinámica	58
Anexo B. Código del programa	61

NOMENCLATURA

Símbolo	Nombre	Código	Unidad
i	Reacción de reducción (1 ó 2) [Ver sección 4.2.2]	-	-
j	Especie reductora (H ₂ o CO) [Ver sección 4.2.2]	-	-
U_g	Velocidad de la fase gaseosa (Promedio)	ug	cm/s
n_p	Pellets por unidad de volumen del reactor	np	1/cm ³
X_i	Avance de la reacción de reducción i	X1, X2, X3	mol/cm ³
\hat{R}_i	Velocidad de la reacción i	R1, R2	mol/s cm ³
r_0	Radio del pellet	r0	cm
r_c	Radio del núcleo no reaccionado	rc	cm
M_{wrs}	Peso molecular del reactivo sólido	Mwrs	g/mol
ρ_{rs}	Densidad del reactivo sólido	prs	g/cm ³
K_i	Constante cinética de la reacción i	kH ₂ , kCO	cm/s
D_n	Coefficiente de difusión de la especie n a través del sólido	DH ₂ , DCO	cm ² /s
C_n	Concentración de la especie n	COCH ₄ N ₂ , C ₀ H ₂ , C ₀ CO, C ₀ H ₂ O, C ₀ CO ₂	mol/cm ³

T_g	Temperatura de la fase gaseosa	T_g	K
A_p	Superficie externa del pellet	A_p	cm^2
h	Coeficiente de transferencia de calor	h_{calor}	$\text{kJ}/\text{cm}^2/\text{s}/\text{K}$
T_s	Temperatura de la fase s33lida	T_s	K
G_{mg}	Flux molar de mezcla gaseosa	G_{mg}	$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$
C_{pg}	Capacidad calor33fica de la mezcla gaseosa	c_{pg}	kJ/molK
U_s	Velocidad de la fase s33lida	u_s	cm/s
G_{ms}	Flux molar de la fase s33lida	G_{MSOL}	$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$
M_{Wps}	Peso molecular del producto s33lido	M_{wps}	g/mol
ρ_{rs}	Densidad del producto s33lido	ρ_{rs}	g/cm^3
G_{ms}^L	Flux molar s33lido total en $z=L$	G_{msol}	$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$
C_{ps}	Capacidad calor33fica de la mezcla s33lida	c_{ps}	kJ/molK
C_{prs}	Capacidad calor33fica del reactivo s33lido	C_{prs}	kJ/molK
C_{pps}	Capacidad calor33fica del producto s33lido	C_{pps}	kJ/molK
ΔH_i	Entalp33a de la reacci33n i	$\text{delH1}, \text{delH2}$	kJ/mol
T^{in}	Temperatura del gas de entrada	-	K
T^{atm}	Temperatura del ambiente	-	K

$C_{\theta\mu}$	Coeficiente del método Dormand-Prince número θ para la variable μ	$i-m_{1-7}$	-
η	Salto en la variable diferenciada en el método Dormand-Prince para cada paso de cálculo	h	cm
γ	Número de paso de cálculo	-	-
ε	Tolerancia aceptada por el usuario	epsilon	-
α_j^i	Coeficiente estequiométrico de la especie j en la reacción i	-	-

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Los procesos siderúrgicos y su importancia

El hierro es un elemento metálico con la propiedad de unirse, en el caso de los metales también llamado “alearse”, con una gran cantidad de otros elementos que pueden modificar sus propiedades de acuerdo a la aplicación para la que se requiera el material. El hierro representa 5% de la corteza terrestre, segundo en abundancia tras el aluminio entre los metales y cuarto detrás del oxígeno, silicio y aluminio entre los elementos [Wedepohl, 1995]. En ningún lugar del planeta (a excepción del que tiene origen meteorítico) el hierro aparece directamente como un metal puro. Se le encuentra usualmente en forma de algún compuesto o aleación y requiere de un procesamiento adecuado antes de convertirse en un producto terminado.

De entre los minerales de hierro que se encuentran en la naturaleza, muchos son óxidos, lo que significa que el hierro se encuentra unido químicamente con el elemento oxígeno. Estos minerales también contienen pequeñas cantidades de otros elementos tales como manganeso, o fósforo y se encuentran físicamente unidos con materiales terrosos tales como arena, roca y arcilla [Katz, 2011]. La manufactura del hierro depende de eliminar los elementos no deseados y materia ajena al mineral y controlar la cantidad de los elementos que sí son deseados en el material final.

Debido a que el hierro tiene una afinidad natural a unirse con otros elementos, puede alearse de muchas formas, pero es posible dividir sus aleaciones en tres categorías principales: hierro forjado, hierro colado y acero. En la actualidad el acero es por mucho la forma con mayor importancia económica [Martínez Gómez, 2002]. El hierro colado se produce comercialmente y por otro lado el hierro forjado ha sido relegado sólo a aplicaciones ornamentales. Éste último es el producto de hierro más antiguo con origen hace cuatro mil años; es la forma comercialmente pura del elemento y posee una estructura fibrosa [Katz, 2011]. Es resistente a la tensión, esto es que resiste fuerzas que tienden a estirarlo, pero puede ser conformado mediante forja, extrusión o laminado.

El hierro colado, que data del siglo XIV, es cristalino y posee propiedades mecánicas relativamente bajas [Martínez Gómez, 2002]. No puede ser conformado por forja, pero puede ser fundido y colado en un molde. El hierro colado es una aleación de hierro y carbono, que puede contener hasta un 5% de este último elemento.

El acero es la forma más ampliamente usada y versátil del hierro. Puede ser de una composición química simple o puede convertirse en una aleación compleja conteniendo otros elementos, que controlan las propiedades deseadas del producto terminado. La producción en masa de acero sólo fue posible después de la invención del proceso Bessemer en 1856 (Figura 1.1).

A partir de entonces, la producción del acero mantiene una tendencia al alza. En términos de producción tiene una importancia económica enorme para la gran mayoría de los países del mundo convirtiéndose incluso en un índice socioeconómico de la industrialización y desarrollo de una región.

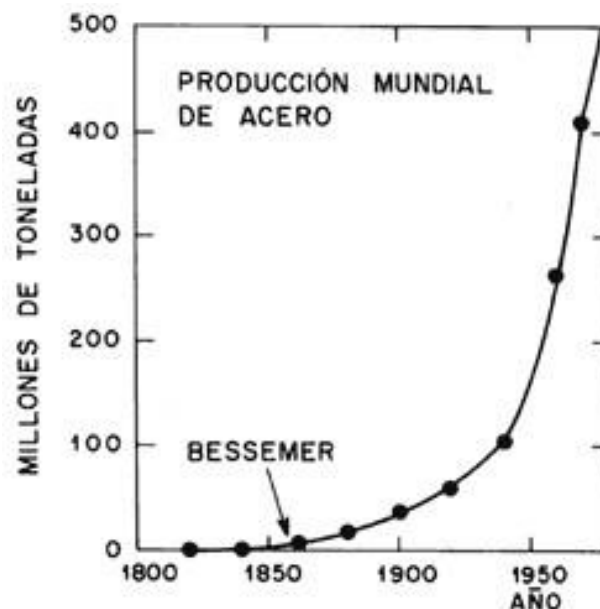


Figura 1.1. Tendencia de la producción mundial de acero (1800-2000) [Martínez Gómez, 2002]

1.2 Procesos de reducción directa

Se conocen como procesos de reducción directa a todos aquellos métodos que producen hierro directamente de la reducción del mineral a temperaturas por debajo del punto de fusión del mismo. Aunque la mayor parte de la producción mundial de acero proviene del procesamiento en alto horno, (lo cual se espera siga ocurriendo mientras se tengan provisiones adecuadas de coque metalúrgico y éstas se mantengan disponibles a un costo competitivo), los volúmenes de acero producidos por procesos de reducción directa han crecido a un ritmo constante desde su industrialización en los años 1960's (Figura 1.2) [Midrex Tech, 2009]

Entre las ventajas que los procesos de reducción directa presentan sobre la siderurgia de alto horno (posibles razones para el aumento en uso ya mencionado) se encuentran:

- El gas natural, usado en los procesos de reducción directa, suele ser una opción más barata que el coque metalúrgico de la siderurgia de alto horno especialmente en países en vías de desarrollo que cuentan con fuentes de gas disponibles.
- La siderurgia de alto horno carece de flexibilidad en términos productivos pues sólo es rentable a elevados niveles de producción, requiriendo además una fuerte inversión inicial, situaciones en las que los procesos de reducción directa han mostrado ser más adaptables.

Dichas ventajas propiciaron a lo largo de los últimos cien años el desarrollo y perfeccionamiento de procesos de reducción directa que maximiza las utilidades de acuerdo a los recursos disponibles y a las necesidades de cada zona geográfica. De tal manera, ya sea por el perfeccionamiento de un proceso previo o por el diseño que ha convergido de manera independiente, los procesos de dirección directa se pueden clasificar de acuerdo al tipo de reactor utilizado [Williams, 1983]. En la (Tabla 1.1), se presenta una lista parcial de los procesos de reducción directa más relevantes [Battle et al, 2014].

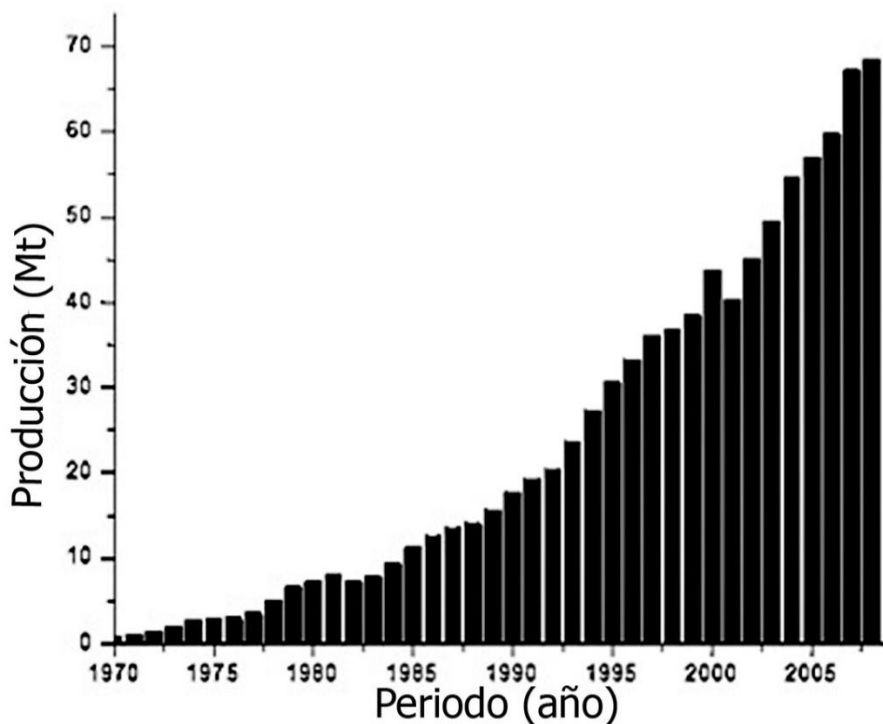


Figura 1.2. Producción mundial de acero obtenido por métodos de reducción directa (1970-2008). [Midrex Tech, 2009]

Como en cualquier proceso ingenieril aplicado a la industria, es indispensable tener un completo entendimiento de los procesos y condiciones de operación que faciliten la máxima eficiencia posible de un reactor. El control preciso de los parámetros que rigen el proceso representa una mayor capacidad de reacción ante las condiciones cambiantes de la industria siderúrgica.

Una de las herramientas más importantes para conseguir este objetivo es el modelado matemático de procesos, en el cual se utilizan los conocimientos básicos de la ingeniería (matemáticas, computación, física, química, fenómenos de transporte, termodinámica, etc.) para proponer ecuaciones que describan los fenómenos que rigen el proceso, y mediante algún método de resolución matemática de dichas ecuaciones obtener resultados que predigan la reacción del sistema ante cambios en las condiciones

de operación. Así, en este trabajo se realiza una simulación matemática del proceso Midrex, con miras de obtener el modelo más completo de este reactor y predecir las condiciones de operación más favorables para su eficiencia.

Tabla 1.1. Procesos de reducción directa según el tipo de reactor utilizado [Battle et al, 2014]:

Horno de cuba con lecho móvil	Lecho fluidizado	Núcleo rotatorio	Horno rotatorio	Diversos
MIDREX	FIOR	Inmetco	OSIL	HYL I
HYL ENERGIRON	FINMET	Iron Dynamics	SL/RN	Höganäs
Purofer	Circored	FASTMET	CODIR	Dwight-Lloyd McWane
Nippon Steel (NSC)	HIB	Nippon Steel	DAV	MUST
Armco	Spirex	Shenwu	DRC	
Blair	Circofer	Salem	Jindal	
Finsinder	Iron carbide	HeatFast	SIIL	
Bull	Novalfer	Primus	TISCO	
USC	Stelling	RedSmelt	BGRIMM	
Wiberg- Söderfors		Comet	Orcarb	
Plasmared			Basset	
Arex			SDR	
Ghaem			Kawasaki	
Midrex EDR			Strategic Udy	

CAPITULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS

1.1 Objetivos

Implementar la resolución numérica del modelo matemático de Parisi [Parisi, 2004] para evaluar la influencia de la temperatura y composición de los gases reductores sobre el grado de conversión de un pellet durante el proceso MIDREX de reducción directa de los óxidos de hierro. También se compararán los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para posteriormente analizar los resultados de acuerdo a la termodinámica del proceso; de manera que se obtenga una conclusión sobre las condiciones de operación favorables para el proceso.

1.2 Hipótesis

La eficiencia y la rapidez de las reacciones de reducción serán directamente proporcionales a (i) la temperatura del sistema y (ii) la concentración de H_2 y CO presentes en la mezcla de gases de entrada.

CAPITULO 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 El proceso Midrex

Entre los procesos de reducción directa, el proceso Midrex es el más empleado, siendo responsable de más de la mitad de la producción del hierro esponja proveniente de este tipo de procesos (Figura 3.1).

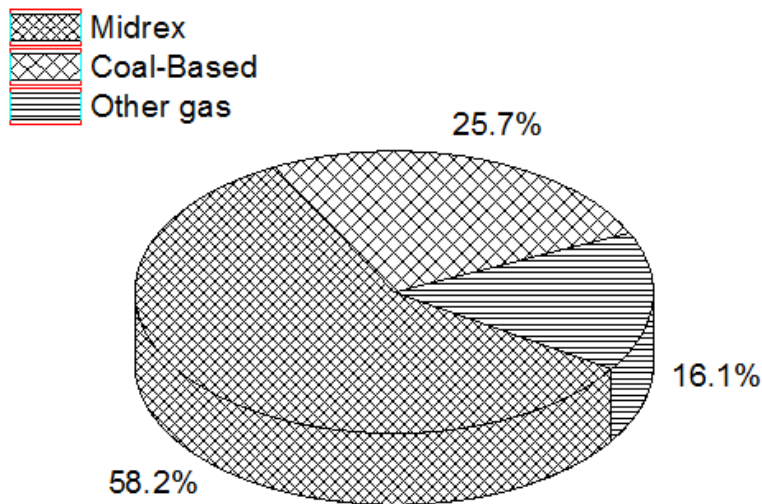


Figura 3.1. Producción mundial de hierro esponja por métodos de reducción directa [Midrex Tech., 2009]

El proceso Midrex tiene sus orígenes en Ohio, USA, con la Surface Combustion Corporation que en 1936 intentó utilizar una estufa de ladrillo como rompedora de gas natural y generadora de gases reductores, con los cuales lograron reducir arenas de mineral de hierro, pero fallaron al separar la ganga del hierro metalizado, por lo que su implementación no tuvo éxito. Posteriormente, en 1948 diseñaron un proceso tipo batch con un reformador estequiométrico, el cual operó durante un año pero fue detenido por razones económicas y la empresa Surface Combustion pasó en 1959 a formar parte de Midland Rose Corporation de Cleveland. En 1963 se desarrolló el proceso Heat Fast Reduction (HFR) que empleaba pellets y carbón pulverizado en un horno rotatorio. En 1965 la primera planta con este proceso fue instalada en Cooley, Minnesota, con una metalización del 60 a 90%, pero por razones financieras paró en 1966. En este punto fue

que Surface Combustion comenzó el desarrollo del proceso Midrex, logrando la implementación para 1967 en Oregon Steel Mills de Portland utilizando un reformador estequiométrico de gas natural y un horno a contracorriente de lecho móvil alcanzando la producción de 20 toneladas diarias con 95% de metalización. En 1969 Midland Rose Corp. fue adquirida por Korf Industrie y Handel GmbH & KG, Alemania y en 1973 instalaron cuatro plantas exitosas en Hamburgo (Alemania), Georgetown (Carolina del Sur), Portland (Oregon) y Contrecoeur (Canadá) [Gutiérrez Ortiz et al, 1994]. A partir de entonces, un gran número de plantas que utilizan este proceso han aparecido a lo largo del planeta, manteniendo un ritmo creciente de importancia en la producción mundial de acero (Figura 3.2).

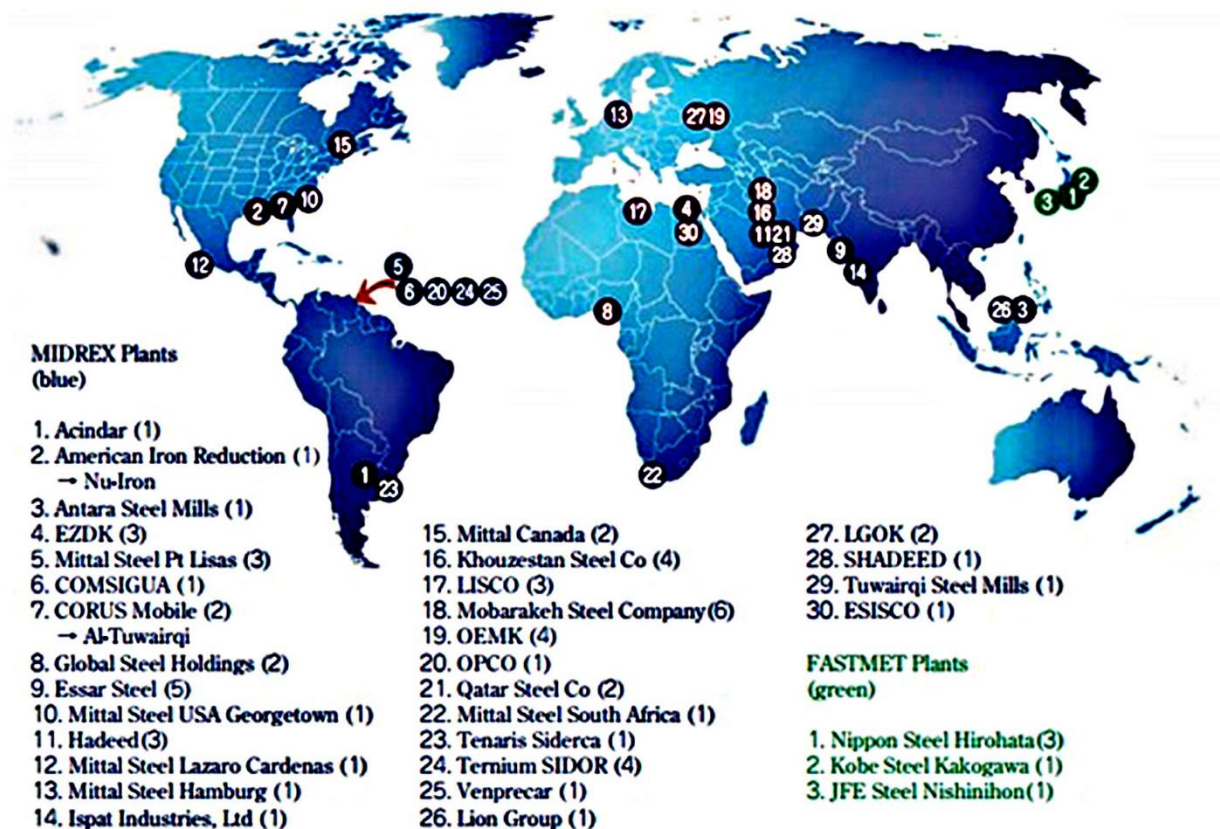


Figura 3.2. Distribución mundial de plantas MIDREX/FASTMET [Midrex Tech., 2009]

3.2 Descripción y control del proceso.

La figura 3.3 muestra un esquema de la operación del proceso MIDREX. Las características fundamentales son:

- Horno vertical de lecho fluidizado con zonas bien definidas: zona de reducción, zona isobárica y zona de enfriamiento (Figura 3.4).
- Reformador estequiométrico.
- Dos circuitos de gas separados: circuito superior de reducción y circuito inferior de enfriamiento.
- El gas de reducción se recircula al reactor a través del reformador.
- La reformación se lleva a cabo con CO_2 y H_2O por reacción catalítica del CH_4 .
- En el reformador se provee calor con gas de salida del horno de reducción y gas natural.
- El gas reductor contiene aproximadamente 95% de H_2 y CO en relación H_2/CO de 1.5 a 1.6.
- Duración aproximada de la carga en la zona de reducción: 6 horas.
- Metalización de 92 a 95%.
- Consumo de energía de 3.0 Gcal de gas y 120 kWh/ton producida.

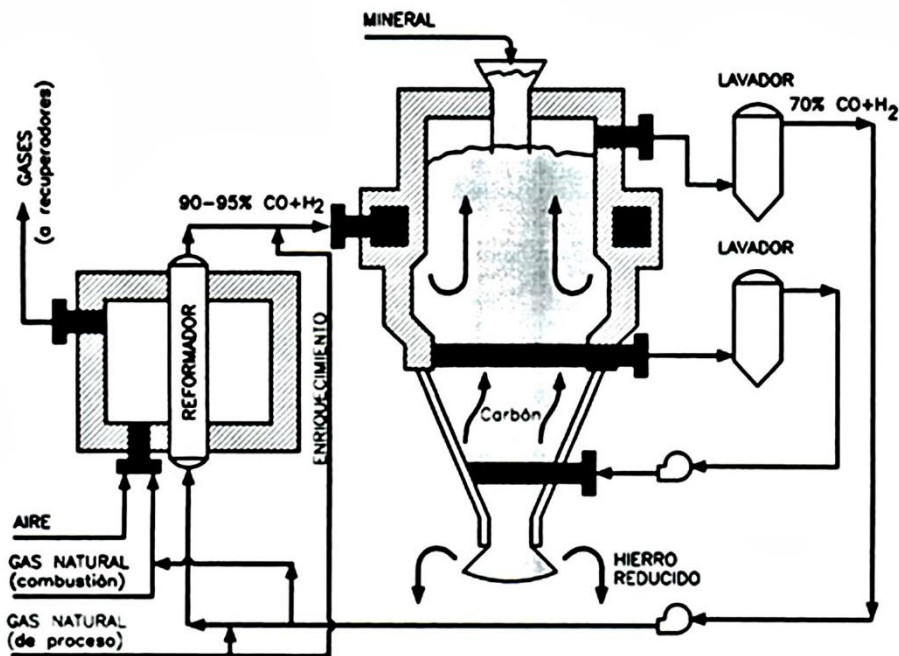


Figura 3.3. Diagrama general del proceso [Gutiérrez Ortiz et al, 1994]

Los componentes principales del proceso son el horno, el reformador de gases y el sistema de enfriamiento de gases. La temperatura y la composición del gas que se alimenta al horno son controladas para mantener una óptima temperatura del lecho para la reducción, grado de metalización, nivel de carbonización y uso eficiente del gas reductor.

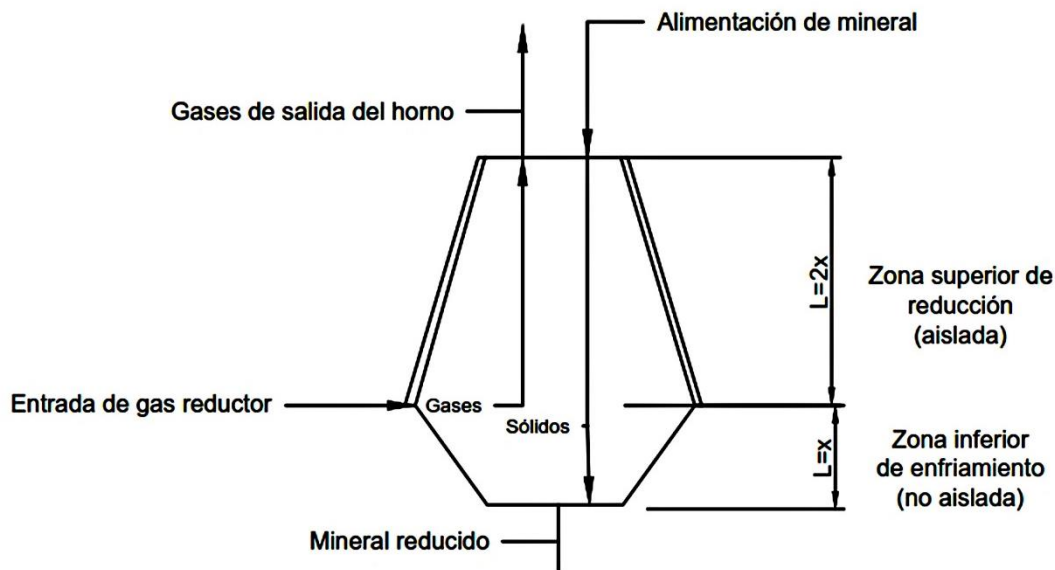


Figura 3.4. Zonas principales de un horno de reducción Midrex [Chatterjee, 2012]

El horno de reducción directa es un recipiente de acero con un recubrimiento interior de refractario en la zona de reducción. Los gases fluyen continuamente hacia la parte superior a través de distribuidores. El horno de reducción está diseñado para un movimiento uniforme de la carga a través de su largo. Gas inerte se inyecta a los distribuidores para prevenir el escape de gases de proceso. El hierro producido es cribado para remover finos que usualmente son briqueteados para obtener un producto utilizable.

El gas reductor, aproximadamente 95% de H_2 y CO , entra al horno a través de una tubería anular y puertos localizados en el fondo de la zona de reducción a $720-927\text{ C}$ y fluye a contracorriente de los sólidos descendientes. El gas de salida, que contiene aproximadamente 70% de CO y H_2 , fluye desde la salida del horno hasta un depurador donde es enfriado y filtrado para remover polvo. La mayor parte del gas es recomprimido, enriquecido con gas natural, precalentado hasta aproximadamente 400 °C y conducido

hacia los tubos reformadores donde se devuelven a su estado el CO y H₂. El gas caliente y reformado es entonces reciclado al reactor.

Los gases de enfriamiento fluyen a contracorriente de la carga en la zona de enfriamiento del reactor. El gas entonces sale por la parte superior de la zona de enfriamiento, fluye a través de un depurador en un circuito aparte y es comprimido, haciéndolo pasar a través de un desnebulizador antes de recircularlo.

En la tabla 3.1 se muestran las principales reacciones químicas del proceso Midrex.

Tabla 3.1. Reacciones dentro del horno de reducción directa Midrex [Midrex Tech., 2014]

No. Ecn.	Reacción	Tipo	ΔG° [kJ/mol]	Descripción
3.1	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	Exotérmica	-58.74	Reducción con CO
3.2	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmica	-30.14	Reducción con H ₂
3.3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	Endotérmica	17.99	Reducción con CO
3.4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	Endotérmica	46.59	Reducción con H ₂
3.5	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	Exotérmica	-11.46	Reducción con CO
3.6	$\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	Endotérmica	17.14	Reducción con H ₂
3.7	$3\text{Fe} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2$	Endotérmica	70.56	Reacción carburizante

Tabla 3.1 (Continuación)

3.8	$3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$	Exotérmica	-99.98	Reacción carburizante
3.9	$3\text{Fe} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmica	-71.38	Reacción carburizante

El control del proceso Midrex se realiza manipulando los parámetros siguientes: granulometría del mineral de entrada (pellets), temperatura y composición del gas de entrada, presión interna del horno y flujo del gas reductor. En resumen, los principales factores de control son las condiciones correctas del reformador y de los materiales de entrada. Lo primero se controla en los quemadores modificando las corrientes de recirculación activadas por el análisis químico del gas de entrada, mientras que en el material de entrada se revisan las propiedades químicas y mecánicas.

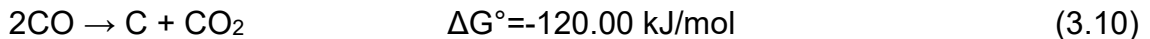
Químicamente, se deben mantener en la carga niveles mínimos de fósforo debido a que se pueden complicar los procesos subsecuentes en la producción de piezas de acero. También se deben minimizar los contenidos de azufre, puesto que se puede contaminar el reformador y requerir equipo adicional desulfurizante para el gas reciclado. Una cantidad demasiado alta de ganga también podría ocasionar un exceso de escoria en la manufactura posterior del acero.

De la misma forma es importante evitar las posibles rupturas del pellet dentro del horno de reducción. La hematita es particularmente susceptible a rupturas de origen térmico debido a la diferencia entre el tamaño del cristal de hematita y el de magnetita, y se busca además que el óxido de hierro tenga una resistencia mecánica alta; ya que, durante la reducción, ésta decae en un 30-50% [Williams, 1983]. Utilizar un mineral de baja resistencia o con un porcentaje alto de hematita puede originar la degradación de las partículas y producción de una considerable cantidad de finos. Las propiedades físicas del óxido que se alimenta afectan de manera considerable el desempeño del horno, particularmente, al grado de metalización.

El contenido de carbono en el producto obtenido del horno Midrex debe mantenerse controlado en un porcentaje de 1 a 2.5% de C con un $\pm 0.4\%C$. El contenido de carbono es determinado principalmente por la composición de las mezclas que se alimentan al reactor, aunque se sabe que otros factores también modifican este parámetro.

El primero de ellos es la temperatura del gas que entra al reactor. A temperaturas por encima de los $800^{\circ}C$ el hidrógeno es el principal agente reductor mientras que a temperaturas menores el CO toma importancia. El resultado de lo anterior es que el H y CO residuales disminuyen su concentración a temperaturas altas por lo que las reacciones de carburización (Reacciones 3.7 y 3.8, tabla 3.1) son inhibidas y, por lo tanto, se reduce el contenido de carbono en el producto.

De manera similar la presión dentro del horno incrementa la actividad de la reacción de Boudouard (Reacción 3.10) por lo que, a mayor presión, el contenido de carbono en el producto aumenta también. El exceso de flujo de gas de entrada tendría un efecto similar a lo descrito.



Otro parámetro de control importante es la relación H_2/CO puesto que permite mantener el calor de la reacción de reducción con CO (Reacción 3.5, Tabla 3.1) en balance con la reacción endotérmica de reducción con H_2 (Reacción 3.6, Tabla 3.1), por lo cual se mantiene esta razón en valores entre 1 y 2 mediante un control del contenido de agua en el gas que entra al reformador [R. Williams, 1983]

3.3 Termodinámica de la reducción directa

En la termodinámica de la reducción directa sólo hay cuatro elementos a considerar: Fe, O, H y C, puesto que los demás elementos que se encuentran presentes son prácticamente inertes en las reacciones de reducción. El rango de temperaturas en los que se lleva a cabo la reducción directa también es estrecho. A temperaturas por debajo de los $600^{\circ}C$ la cinética de las reacciones es lenta y los productos pueden resultar

pirofóricos (inflamables al contacto con el aire), mientras que a temperaturas por encima de los 1200°C la fase de hierro tiende a ablandarse en exceso debido a que el carbono absorbido disminuye el punto de fusión del hierro puro, lo cual puede generar graves problemas operativos en el horno de reducción.

Naturalmente y dependiendo del potencial de oxígeno en el sistema (Figura 3.5), los óxidos de hierro pueden presentarse en tres formas: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y wüstita (FeO). Aunque la wüstita no estequiométrica se suele representar como FeO o Fe_xO , el contenido real de oxígeno presente en ella tiene un rango que va de 23.1 a 25.6 wt%. El valor de x en Fe_xO es menor a la unidad y cercano a 0.95 cuando coexiste con el hierro metálico [Shuye Sun, 1997].

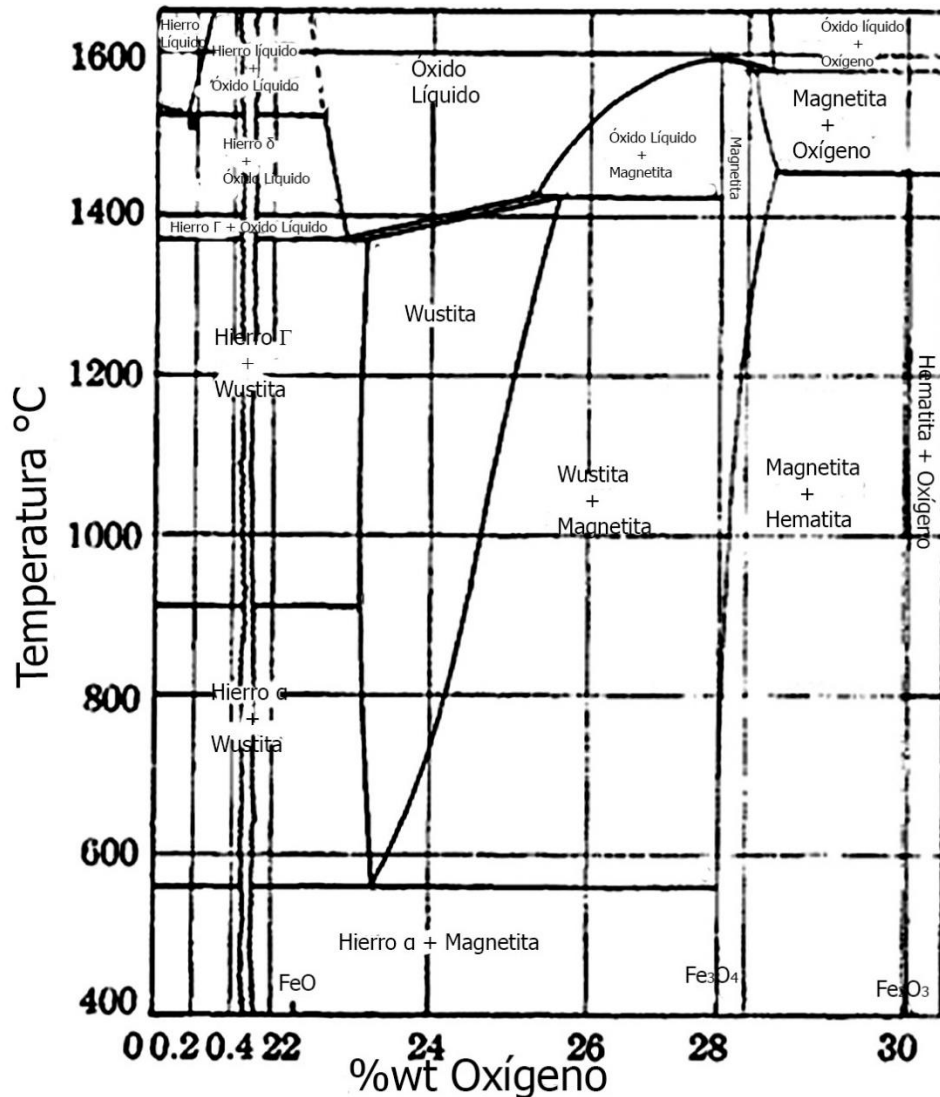


Figura 3.5 Diagrama de fases del sistema Fe-O [Darken, 1946]

En el diagrama de predominancia (Figura 3.6) para las ecuaciones de reducción mencionadas en la Tabla 3.1 se aprecia que la fase inicial casi siempre es hematita la cual se reduce fácilmente a magnetita. La magnetita se reduce a una etapa intermedia de wüstita, la cual tiene un campo de estabilidad relativamente extenso antes de reducirse a hierro metálico.

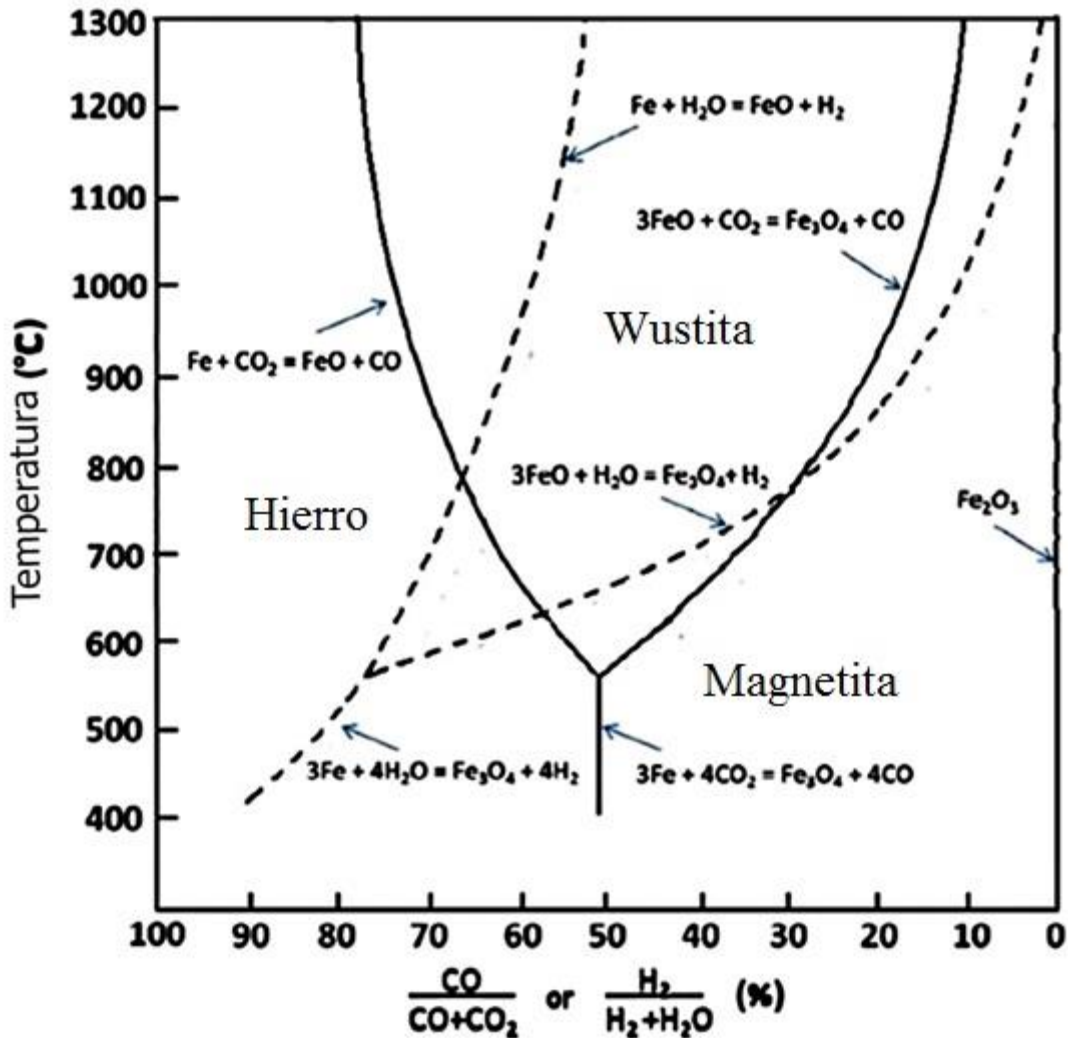
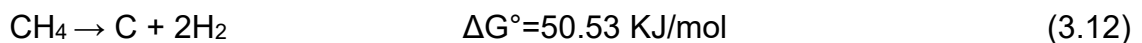
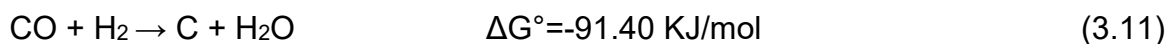


Figura 3.6. Diagrama de estabilidad del hierro y sus óxidos en términos de la concentración de especies de C y H [Battle et al, 2014]

Nótese que en el diagrama de predominancia (Figura 3.6) las reacciones que involucran al carbono están expresadas en términos de monóxido de carbono ya que las reacciones que ocurren en estado gaseoso son inherentemente más rápidas que las que ocurren en estado sólido debido a la disminuida movilidad de los átomos, particularmente a menores temperaturas. El carbono como tal sólo participa en las reacciones del reactor cuando la temperatura sobrepasa los 1000°C cuando la reacción de Boudouard se vuelve predominante en el sentido contrario al de la Ecn. 3.10.

A una temperatura de 760°C la reducción de hematita a magnetita requiere relaciones de H₂/H₂O o de CO/CO₂ muy bajas, de un orden aproximado de 10⁻⁵, para la reducción de magnetita a wüstita las relaciones son de 0.6-0.7 y de wüstita a hierro de 1.7-2.0. En este sentido el proceso Midrex, caracterizado por su lecho fluidizado, posee ventaja termodinámica ya que en el área de inyección de gas (donde la relación de H₂/H₂O y CO/CO₂ es mayor) los pellets se encuentran pre-reducidos y están compuestos en su mayor parte por wüstita por lo que el contacto con dichos pellets, que requieren una mayor relación de gases para reducirse, ocurre precisamente en la zona del reactor con mayor temperatura y poder reductor; de manera similar en la parte superior del reactor, donde la relación de gases reductores y la temperatura son más bajos, la mezcla de gases entra en contacto con pellets cuya composición principalmente de hematita requiere un poder reductor relativamente moderado.

Aunque la deposición de carbono no es un objetivo primordial en el reactor, sí es deseable mantener cierto contenido en el producto final, suficientemente grande como para reducir cualquier oxígeno residual de los pellets. El exceso de carbono puede ser quemado con oxígeno en los pasos subsecuentes de aceración. Las principales reacciones de esta deposición están descritas en las Ecn. 3.10 y 3.11, aunque parte de este carbono también se produce por la descomposición del metano que comercialmente suele añadirse a la mezcla de gases reductora (Ecn. 3.12).



En los reactores de lecho fluidizado la deposición de carbono se da en la zona de enfriamiento, en presencia de temperaturas bajas y hierro metálico; éste último provee una superficie catalítica para el rompimiento de gas natural y un lugar inmediato donde el carbón se puede disolver.

La reducción directa dentro del horno de reducción directa, como puede apreciarse en la Tabla 3.1, consiste en realidad de la reacción entre los distintos óxidos de hierro y los receptores de oxígeno en estado gaseoso H_2 y CO . Su cinética está dada por una serie de etapas que operan en secuencia y se encuentra en su generalidad limitada por la más lenta de ellas. Estos pasos, de manera simple, incluyen la difusión del gas al sitio de reacción, la reacción química y la difusión de los productos fuera del sitio de reacción. Incluso pudieran también involucrarse fenómenos de difusión en sólido-sólido; por ejemplo, conforme la wüstita se reduce a hierro metálico, se produce un gradiente de hierro y la continuación de dicha reducción requiere de la difusión de los iones de hierro al sitio de reacción [Chatterjee, 2012].

Un aspecto importante en la cinética de la reducción directa es el área superficial disponible para las reacciones. Generalmente, se busca un balance en el rango de tamaños de pellets utilizados (entre 9 y 16 mm) en el que los tamaños superiores tienen una superficie menor mientras que los finos compactados pueden reaccionar rápidamente pero también ocasionar pérdidas al sistema por su difícil manejo. Otra manera de aumentar el área superficial es regulando la porosidad de los pellets. La porosidad típica de los pellets va de 20 a 30%.

Si la fase de óxido es demasiado densa, como podría ocurrir si se forman capas de los distintos óxidos de hierro con un núcleo de hematita (reducción topoquímica, Figura 3.7), podría en el peor de los casos inhibir la reducción al impedir el acceso del CO e H_2 al sitio de reacción. Por otro lado, si el pellet tiene porosidad, la reducción puede realizarse de manera simultánea en todo su interior.

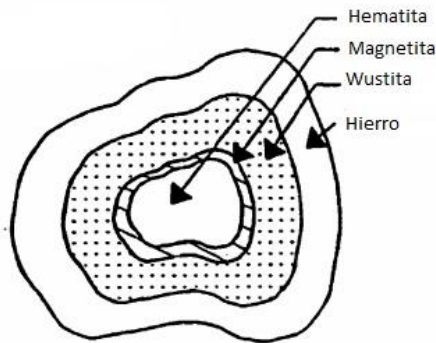


Figura 3.7. Sección transversal de una partícula de mineral de hierro parcialmente reducida mostrando reducción topoquímica [Shuye Sun, 1997]

Además de los factores ya mencionados, que consideran individualmente cada pellet, existen otros factores del contenido total del reactor que deben controlarse y regularse. Por ejemplo, es muy importante equilibrar el flujo de masa de gas que se inyecta hacia la parte superior del reactor con el flujo de sólidos que se espera descendan por el mismo; un error de cálculo en este aspecto podría resultar en desperdicio de gas o en pellet sin reducir completamente. Además, debe mantenerse una constante minimización en las variaciones de permeabilidad en el lecho, ya que el gas podría canalizarse en direcciones específicas y derivar en regiones con pellets sobrerreducidos y otras con pellets subreducidos. [Battle et al, 2014]

3.4 Transporte de masa. Modelo de núcleo decreciente.

El estudio del avance de la reacción de reducción usualmente se lleva a cabo tomando como referencia una partícula esférica individual suspendida en un flujo de gas de composición conocida donde, conforme avanza la reacción, decrece el radio interno de la esfera que no ha reaccionado.

En ciertos casos, como el tratado en este trabajo, es necesario considerar alguna contribución de los tres posibles mecanismos controlantes. Para ello se puede manejar un modelo de resistencias que lleva, de manera simplificada a la Ecuación 3.13 [Chatterjee, 2012]:

Tabla 3.2. Nomenclatura utilizada en la ecuación de núcleo decreciente

Símbolo	Descripción
R	Radio de la partícula
ρ_B	Densidad del núcleo sólido
C_{Ag}	Concentración del reactivo gaseoso A en el seno de la fase gaseosa
D_c	Difusividad del reactivo A en la capa de producto
k_s	Coefficiente cinético de reacción
k_g	Coefficiente de transferencia de masa en la capa límite
r_c	Radio del núcleo
t	Tiempo transcurrido de reacción

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{\frac{C_{Ag}}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{k_g R^2} + \frac{1}{k_s} + \frac{(R - r_c)r_c}{D_c R}} \quad (3.13)$$

3.5 Transporte de energía. Interacciones en un lecho móvil.

En la industria química el intercambio de energía entre un sólido y un fluido ha sido estudiado con gran interés por el gran número de reactores que utilizan este tipo de intercambio. Inicialmente se le dio una gran atención a los reactores de lecho fijo, puesto que casi todas las reacciones de los primeros años de la industria química tenían esta configuración. La resolución de problemas que consideran lechos móviles comenzó a recibir atención tras la aparición de hornos a contracorriente, calentadores tipo klin, y nuevos procesos catalíticos para el procesamiento de petróleo [Munro, 1950].

Los problemas de intercambio de calor en sistemas sólido-fluido pueden estudiarse desde dos puntos de vista. La manera tradicional y aproximada es considerar una resistencia despreciable a la transferencia de calor dentro de las partículas, lo cual es válido si las partículas del lecho son lo suficientemente pequeñas y la conductividad térmica del sólido es suficientemente grande. La otra opción es considerar que las partículas son esferas uniformes y que las propiedades físicas son independientes de la temperatura. Se supone, además que el sólido se mueve como un todo en una dirección descendente mientras que en su camino se encuentran con un fluido intercambiador de calor que ha sido inyectado en el fondo del reactor a una temperatura constante. Se considera, además, que el reactor es adiabático y que el único calor que se intercambia es entre el sólido y el fluido. Lo anterior es esencial ya que elimina al tamaño del reactor como una variable.

En cuanto al fluido, se considera que no hay flujo de calor hacia él y que el perfil de velocidades es uniforme (flujo pistón). Puede ser que exista generación de calor en las esferas como resultado de la reacción química y puede existir una resistencia superficial a la transferencia de calor en la interfase sólido-fluido. A continuación, se presenta el balance general propuesto por [Munro, 1950]. Considérese para el resto de este subtema la siguiente nomenclatura (Tabla 3.3):

Tabla 3.3. Nomenclatura utilizada las ecuaciones de transferencia de energía en lechos móviles.

Símbolo	Descripción
r	Radio local de la partícula
q	Cantidad de calor generada en la esfera por unidad de tiempo y de volumen
t	Temperatura del sólido
k_s	Conductividad térmica del sólido
C_s	Calor específico del sólido
ρ_s	Densidad del sólido
Θ	Tiempo
V	Velocidad de la fase sólida
x	Distancia desde la parte superior del reactor
h_f	Coefficiente de transferencia de calor en la interfase sólido-fluido
T	Temperatura del fluido
R	Radio externo de la esfera
Δx	Espesor del volumen de control
G_s	Flujo másico de sólidos
C_p	Calor específico del fluido
G	Flujo másico del fluido

Si se considera una esfera individual, la ecuación general de conducción de calor es:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right) + \frac{q}{k_s} = \frac{C_s \rho_s}{k_s} \left(\frac{\partial t}{\partial \theta} \right) \quad (3.14)$$

A partir de la consideración de que las esferas se mueven con una velocidad uniforme a través del reactor, $V, V\theta=x$, se obtiene la Ecn. 3.15

$$\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right) + \frac{q}{k_s} = \frac{VC_s \rho_s}{k_s} \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right) \quad (3.15)$$

Si se asume que existe una resistencia a la transferencia de calor entre el sólido y el fluido, la condición está descrita por la Ecn. 3.16:

$$-k_s \frac{\partial t}{\partial r} = h_f(t - T) \quad (3.16)$$

Ahora bien, si se busca formular una ecuación que relacione la temperatura del sólido con el fluido, debe considerarse la tasa a la cual el calor abandona la esfera individual dada por la Ecn. 3.17:

$$-4\pi R^2 k_s \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3.17)$$

Por consiguiente, la tasa a la cual el calor abandona una unidad de masa de esferas, dada por la Ecn.3.18:

$$-\frac{3k_s}{R\rho_s} \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3.18)$$

De lo anterior, si uno considera un volumen de reactor de espesor Δx , cada unidad de masa de esferas está en este volumen un tiempo igual a $\Delta x/V$. Cierta cantidad de masa de esferas G_s pasan por dicha sección y de ahí se llega a la Ecn. 3.19 que describe la tasa de liberación de calor de las esferas conforme pasan:

$$-\frac{3G_s k_s}{R\rho_s V} \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right)_{r=R} \Delta x \quad (3.19)$$

Tal como la Ecn 3.20 que describe la tasa con la que el fluido recoge ese calor liberado:

$$-G C_p \frac{dt}{dx} \Delta x \quad (3.20)$$

Llegando finalmente al balance general entre fluido y sólido de la Ecn. 3.21:

$$-\frac{3G_s k_s}{R G C_p \rho_s V} \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{dt}{dx} \quad (3.21)$$

Las ecuaciones 3.14 a 3.21 representan los balances de energía generales dentro de un lecho móvil. A partir de ellas y dependiendo del sistema y de la metodología que se definan, se parte para plantear y dar solución a problemas específicos de dicha naturaleza.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

Tomando las ecuaciones del trabajo de Parisi [Parisi, 2004], se simularon las condiciones dentro de un horno de reducción Midrex para dos plantas, Siderca y Gilmore, tomando los datos de la misma fuente. La reacción de reducción directa ocurre en estado cuasi-estable en donde las partículas de óxido de hierro (considerado como una fase sólida) entran en contacto con una mezcla de gases reductora (considerada una fase gaseosa), rica en H_2 y CO . Conforme se avanza a lo largo del horno se tendrá un mayor avance de reacción y en la parte inferior, donde se localiza la salida de la fase sólida, se obtendrán las partículas con el máximo grado de metalización.

4.1 Sistema a modelar

Dada la naturaleza del problema, la simulación matemática se limitó a la zona superior de reducción del horno (Figura 4.1).

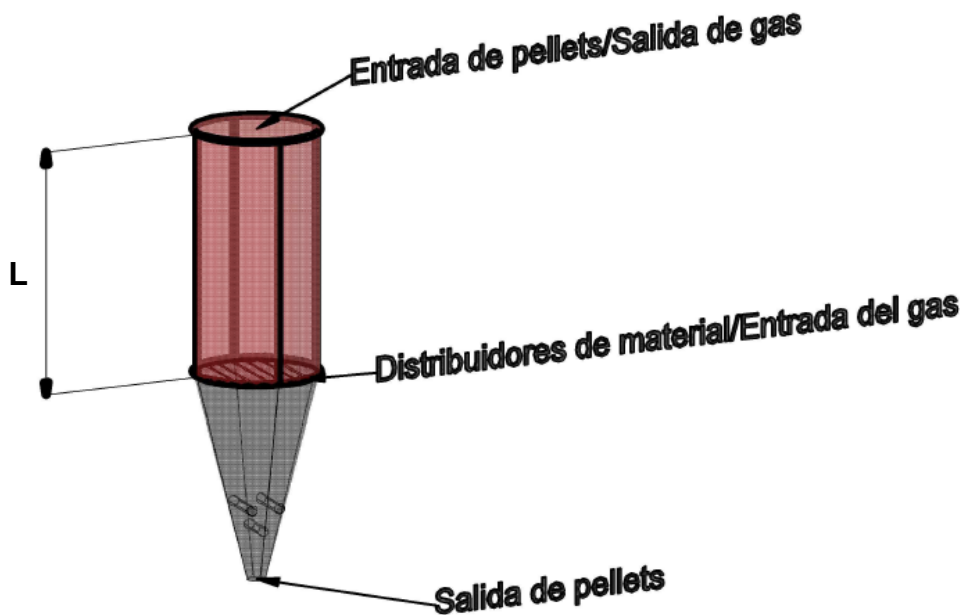


Figura 4.1. Representación 3D del horno Midrex. Se sombrea en rojo el volumen donde se realizó la simulación matemática.

Debido a lo ya tratado en el Capítulo 3 respecto al comportamiento del flujo de material y la mezcla gaseosa dentro de la región considerada para modelación, sólo se considera la longitud del horno como la única dimensión (eje Z) sobre la cual se resuelve el modelo. Por lo cual, como se representa en la figura 4.2, el sistema de coordenadas tiene su origen en la parte superior del horno.

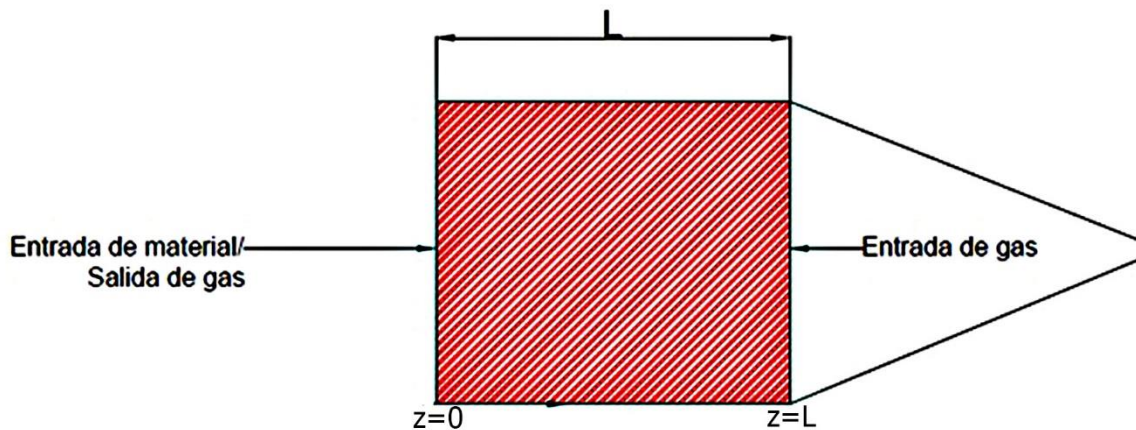


Figura 4.2. Vista longitudinal del horno Midrex. Se señala el origen del eje de coordenadas (z) y se sombrea en rojo la zona donde se realizó la simulación matemática.

4.2 Aspectos importantes del modelo y ecuaciones adicionales utilizadas:

En el proceso de reducción directa intervienen simultáneamente fenómenos de transferencia de masa y de energía que modifican las condiciones sobre las que interactúan las especies presentes tanto en la fase sólida como en la fase gaseosa. Con el fin de enfocarse en los parámetros que se interesa modelar, el modelo de Parisi [Parisi, 2004] conlleva simplificaciones que evitan un grado de complejidad matemática innecesaria, respetando la congruencia con la realidad física. En la implementación del modelo de Parisi [Parisi, 2004] se utilizaron en este trabajo algunos modelos para el cálculo de coeficientes cinéticos y difusivos, así como ecuaciones para el cálculo de cp 's promedio, que se detallan en las secciones que siguen.

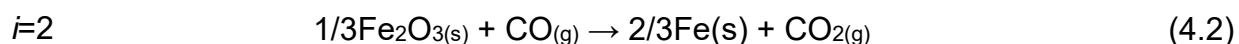
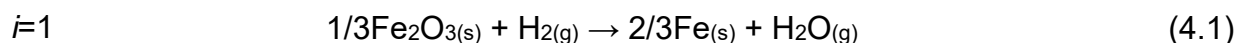
4.2.1 Simplificaciones del modelo

Las siguientes aseveraciones y consideraciones enlistadas se consideran en el modelo de Parisi [Parisi, 2004] como ciertas ya sea para optimizar la carga de cálculo o para definir los modelos usados en los balances:

- Como ya se detalló gráficamente en la Sección 4.1 (Figura 4.2), se considera una geometría cilíndrica donde los fenómenos a estudiar ocurren sólo a lo largo del eje z (una sola dimensión).
- La simulación de los fenómenos que ocurren dentro del reactor no consideran el tiempo como una variable sino la posición en z donde se realiza el cálculo y por lo tanto se determina un estado estable para la operación del mismo.
- Las resistencias a la transferencia de energía y masa en la capa límite que rodea la partícula sólida son despreciables comparadas con la resistencia difusional dentro del sólido poroso.
- Como se mencionó en el Capítulo 3, una de las condiciones de operación indispensables para el funcionamiento correcto del horno Midrex, es que los flujos dentro del mismo sigan un comportamiento conocido como “pistón”, en el que el perfil de velocidades es homogéneo en todo punto radial del cilindro. Por lo anterior, el calcular un perfil de velocidades respecto al mismo radio o algún flujo de momentum se considera no necesario, aunque la contribución de las velocidades de la fase sólida y de la fase gaseosa a los intercambios de masa y energía sí se consideran en los balances.
- La transferencia de energía por radiación es despreciable en comparación con la transferida por conducción y convección por lo que no es tomada en cuenta en los balances.

4.2.2 Reacciones químicas

Otra de las simplificaciones realizadas es aquella en la que, a pesar de que en la realidad ocurren gran número de reacciones dentro del reactor Midrex (ver tabla 3.1), se considera solamente la ocurrencia de dos reacciones globales, balanceadas de tal forma que el coeficiente de los gases es igual con 1:



Ambas ecuaciones representan la reducción directa de los pellets de óxido de hierro con los agentes reductores H₂ y CO (representados por el subíndice *j*) presentes en la mezcla inyectada por la parte inferior del reactor; en adelante, se les asigna el subíndice *i* con valores de 1 o 2 para especificar si el parámetro del que se habla es relativo a la Ecn. 4.1 o la Ecn.4.2. Es también necesario expresar el avance para cada punto en *z* de ambas reacciones respecto a la concentración de los agentes reductores dentro de la mezcla. A partir de la expresión general para el avance de reacción en términos de concentración de una especie participante (Ecn. 4.3), se toman de [Parisi, 2004] las definiciones de las variables correspondientes a los avances de reducción con H₂ y CO (Ecns. 4.4 y 4.5)

$$C_j = C_j^0 + \sum_i \alpha_j^i X_i \quad (4.3)$$

$$X_1 = C_{\text{H}_2}^0 - C_{\text{H}_2} \quad (4.4)$$

$$X_2 = C_{CO}^0 - C_{CO} \quad (4.5)$$

Se define en la misma fuente también un tercer avance de reacción, X_3 que representa de hecho la suma de las contribuciones de X_1 y X_2 a la reducción total del Fe_2O_3 en la fase sólida, tal que:

$$X_3 = 3(C_{Fe_2O_3}^0 - C_{Fe_2O_3}) \quad (4.6)$$

Se consideran las constantes cinéticas para ambas reacciones, las cuales siguen la ley de Arrhenius, como se hace referencia en [Yoon, 1978]. Para asegurar que dichos coeficientes muestren dependencia con la temperatura de la posición en que se miden, los valores de las energías de activación se toman de la literatura [McKewan, 1962] y [Bonhenkamp, 1971]. De esto surgen las Ecms. 4.7 y 4.8 que determinan los coeficientes cinéticos para ambas reacciones:

$$k_1 = A_1 e^{\left(-\frac{14700}{82.06 T}\right)} \quad (4.7)$$

$$k_2 = A_2 e^{\left(-\frac{28100}{82.06 T}\right)} \quad (4.8)$$

El factor pre-exponencial, A , representa la frecuencia de las colisiones entre los átomos que participan en la reacción. Debido a que en las plantas en las que se simula la operación del horno se utilizan distintos tipos de mineral y de pellet, estos factores se deben ajustar para cada una. El valor de dichos factores se especifica más adelante.

4.2.3 Transporte de masa

El transporte de masa considerado utiliza el modelo de núcleo decreciente descrito en la Sección 3.4. Se hace la consideración de que el mecanismo controlante en dicho modelo es la difusión a través del sólido poroso, es decir, que la resistencia en la capa límite es despreciable en comparación con la que opone el sólido a la difusión de gases a través de él; sin embargo, la contribución de la reacción química en la interfase no se puede despreciar por lo que se utiliza una forma modificada de la Ecn. 3.13, también tomada de [Parisi, 2004] para expresar la tasa de reacción en términos de la difusión a través del radio sin reaccionar (Ecn. 4.9):

$$\hat{R}_l = \frac{4\pi r_c^2 C_n}{\frac{1}{k_n} + \frac{r_c}{D_n} - \frac{r_c^2}{r_0 D_n}} \quad (4.9)$$

Debido al requerimiento de la Ecn 4.9 por conocer el radio sin reaccionar (r_c), se toma de la misma fuente la ecuación 4.10:

$$r_c = \left(r_0^3 - \frac{X_3 M w_{rs}}{4\pi \rho_{rs} n_p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.10)$$

Los coeficientes de difusión del gas en el reactivo sólido son formulados con base en el trabajo de Fuller [Fuller, 1966] el cual propone una ecuación general para el cálculo de coeficientes de difusión generada mediante análisis estadísticos de datos difusionales disponibles y que puede ser adecuada según las condiciones de presión y concentración de especies del sistema de interés. De la fuente anterior, se toma la Ecn. 4.11:

$$D_i = B_i T^{1.75} \quad (4.11)$$

Donde el coeficiente B representa la adecuación al sistema según las especies, sus concentraciones y presión utilizada.

4.2.4 Transporte de energía

Tal como se muestra en la Ecn. 3.16, uno de los parámetros necesarios para describir la transferencia de energía entre las fases gaseosa y sólida es h. El valor estimado de dicho coeficiente para cada una de las plantas se tratará como constante y es especificado en la Sección 4.3.

En la transferencia de calor hacia las partículas se considera una capacidad calorífica variable, tanto a la temperatura como a la cantidad presente de producto y reactivo (relación que evidentemente cambiará conforme avance la reacción, como lo muestra la Ecn. 4.10). Por lo tanto, se calcula el promedio ponderado de los valores de Cp de producto y reactivo de donde se obtiene la Ecn. 4.12 [Parisi, 2004]:

$$Cp_s = \frac{[Cp_{rs}\rho_{rs}r_c^3 + Cp_{ps}\rho_{ps}(r_0^3 - r_c^3)]}{[\rho_{rs}r_c^3 + \rho_{ps}(r_0^3 - r_c^3)]} \quad (4.12)$$

Para la fase gaseosa, el cálculo del calor específico se planteó en este trabajo tomando el valor del calor específico de los gases presentes en la mezcla de gas y promediándolos respecto a las concentraciones molares del gas de entrada (Ecn. 4.13):

$$Cp_g = \frac{(C^0_{H_2}C_{pH_2}) + (C^0_{CO}C_{pCO}) + (C^0_{H_2O}C_{pH_2O}) + (C^0_{CO_2}C_{pCO_2}) + (C^0_{CH_4N_2}C_{pCH_4N_2})}{(C^0_{H_2}) + (C^0_{CO}) + (C^0_{H_2O}) + (C^0_{CO_2}) + (C^0_{CH_4N_2})} \quad (4.13)$$

Evidentemente las mismas reacciones químicas (Ecns. 4.1 y 4.2) actuarán como una fuente de energía térmica, es decir, un término de generación de energía térmica. Toda la información termodinámica utilizada se detalla en el anexo A.

4.2.5 Flujos máxicos dentro del horno

El flujo de materia tanto gaseosa como sólida que entra al horno de reducción es indispensable para cuantificar los fenómenos de transporte para a lo largo del horno. Aunque ambos están determinados principalmente por las condiciones operación que maneja cada planta, en [Parisi, 2004] se define una ecuación que determina el flujo de reactivo sólido a cada posición en z , considerando que este flujo depende del radio sin convertir de las partículas según el avance de reacción (Ecn. 4.14):

$$Gm_s = Gm_s^L \frac{\left[\frac{1}{2} \frac{\rho_{rs} r_c^3}{Mw_{rs}} + \frac{\rho_{ps} (r_0^3 - r_c^3)}{Mw_{ps}} \right]}{\left[\frac{\rho_{rs} r_c^3}{Mw_{rs}} + \frac{\rho_{ps} (r_0^3 - r_c^3)}{Mw_{ps}} \right]} \quad (4.14)$$

4.3 Implementación del modelo matemático

Tomando en cuenta los fenómenos simultáneos que ya se han descrito, [Parisi, 2004] planteó un balance macroscópico que da cuenta de los avances de reacción y las temperaturas de la fase sólida y gaseosa para cada punto del eje z . El resultado es un sistema de ecuaciones diferenciales que se implementó numéricamente en este trabajo mediante el método de Dormand-Prince tomando como base las condiciones de operación de las plantas reportadas en el mismo artículo [Parisi,2004]. A continuación, se detallan los pasos para la aplicación del modelo:

4.3.1 Ecuaciones que rigen el sistema

El sistema de ecuaciones propuesto en [Parisi, 2004] consta de cinco ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas:

$$u_g \frac{dX_1}{dz} + n_p \widehat{R}_1 = 0 \quad (4.15)$$

$$u_g \frac{dX_2}{dz} + n_p \widehat{R}_2 = 0 \quad (4.16)$$

$$\frac{dT_g}{dz} - \frac{n_p A_p h (T_s - T_g)}{G_{mg} C p_g} = 0 \quad (4.17)$$

$$u_s \frac{dX_3}{dz} + n_p (\widehat{R}_1 + \widehat{R}_2) = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{dT_s}{dz} - \frac{n_p}{G_{ms} C p_s} \left[A_p h (T_s - T_g) - \sum_{i=1}^2 \Delta H_i \widehat{R}_i \right] = 0 \quad (4.19)$$

Nótese que las Ecns. 4.15 y 4.16 denotan el avance de la reducción desde la perspectiva de la fase gaseosa y la Ecn. 4.18 desde la fase sólida. En los tres casos se define que el avance de reacción es la suma de las contribuciones individuales a la tasa de reacción de los pellets. La Ecn. 4.17 refiere al intercambio de energía entre las fases sólida y gaseosa desde el punto de vista gaseoso como un fenómeno de transferencia convectiva y la Ecn.4.19 hace lo propio desde el punto de vista sólido donde además se adiciona el calor generado por las reacciones químicas.

Las condiciones iniciales se definen de la siguiente manera:

Tabla 4.1. Condiciones de frontera en el sistema.

Variable	Posición	Valor de la variable
X_1	$z=L$	0
X_2	$z=L$	0
X_3	$z=0$	0
T_g	$z=L$	T^{in}
T_s	$z=0$	T^{atm}

Los valores de T^{in} y T^{atm} no son especificados dado que dependen de las condiciones de operación de cada planta que se simula.

4.3.2 Condiciones de operación.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, la simulación del proceso se realizó con los datos de dos plantas que utilizan el proceso Midrex. Siderca, en Argentina y Gilmore, en EUA. Por cuestiones que van desde el origen geológico del mineral procesado, los procesos que se usan para la producción de los pellets y hasta las capacidades de producción, hay diferencias significativas entre los parámetros que se introdujeron a la resolución del modelo.

Tabla 4.2. Parámetros correspondientes a las plantas Siderca y Gilmore [Parisi, 2004].

Nombre	Unidades	Siderca	Gilmore
Flujo de gas	Nm^3/h	140 000	53 863
Producción	ton/h	100	26.4
Densidad del pellet mineral	g/cm^3	3.4	4.7

Tabla 4.2 (Continuación)

Densidad del hierro reducido	g/cm^3	3.1	3.2
Radio del pellet	cm	0.5	0.55
Número de pellets por unidad de volumen (n_p)	$1/\text{cm}^3$	0.30	0.46
Diámetro del reactor	cm	488	426
Largo de la zona de reacción (L)	cm	1000	975
Factor pre-exponencial cinético, A1	1/s	0.225	0.114
Factor pre-exponencial cinético, A2	1/s	0.650	0.283
Factor pre-exponencial difusivo, B1	$\text{cm}^2/\text{s}^\circ\text{C}^{1.75}$	1.467×10^{-6}	1.467×10^{-6}
Factor pre-exponencial difusivo, B2	$\text{cm}^2/\text{s}^\circ\text{C}^{1.75}$	3.828×10^{-7}	1.276×10^{-7}
Coeficiente de transferencia de calor, h	$\text{KJ/cm}^2/\text{s/K}$	1.6×10^{-6}	5×10^{-7}

Tabla 4.2 (Continuación)

Temperatura del gas de entrada	K	1230	1230
Temperatura del ambiente	K	298	298
Presión	atm	1	1.4

Tabla 4.3. Composición del gas de entrada en Siderca y Gilmore [Parisi, 2004]

Elemento	Unidad	Siderca	Gilmore
H ₂	%	52.9	52.58
CO	%	34.7	29.97
H ₂ O	%	5.17	4.65
CO ₂	%	2.47	4.8
CH ₄ + N ₂	%	4.65	8.1

4.3.3 Método de resolución. Dormand-Prince.

En la Sección 4.3.1 se mostraron las ecuaciones planteadas por Parisi para el sistema; se observa que es un sistema de cinco ecuaciones diferenciales con cinco variables a calcular. Encontrar una solución analítica para un sistema de cinco ecuaciones diferenciales donde los coeficientes dependen de los mismos valores de las variables representa un obstáculo que se evita utilizando una familia de métodos numéricos, conocida como Dormand-Prince [Dormand, 1980] como una variante del método de Runge-Kutta de quinto orden. La familia de métodos de Runge-Kutta evalúan la ecuación o sistema de ecuaciones desde la condición inicial y mediante saltos en la

variable respecto a la que está diferenciado el sistema se avanza hasta la condición final haciendo uso en cada paso de cálculo de coeficientes de corrección que ajustan el valor futuro. En algunos métodos, como es el caso de Dormand-Prince, se añade además en cada iteración un ajuste al tamaño del salto en la variable respecto a la que se está diferenciando el sistema basado en el error entre cada valor obtenido; es por esto que a éstos se les conoce también como métodos adaptativos. Los coeficientes del método de Dormand- Prince utilizado se calculan de la siguiente manera [Dormand, 1980]:

$$C_{1\mu} = \eta f(z_\gamma, \mu_\gamma) \quad (4.20)$$

$$C_{2\mu} = \eta f\left(z_\gamma + \frac{1}{5}\eta, \mu_\gamma + \frac{1}{5}C_{1\mu}\right) \quad (4.21)$$

$$C_{3\mu} = \eta f\left(z_\gamma + \frac{3}{10}\eta, \mu_\gamma + \frac{3}{40}C_{1\mu} + \frac{9}{40}C_{2\mu}\right) \quad (4.22)$$

$$C_{4\mu} = \eta f\left(z_\gamma + \frac{6}{5}\eta, \mu_\gamma + \frac{44}{45}C_{1\mu} - \frac{56}{15}C_{2\mu} + \frac{32}{9}C_{3\mu}\right) \quad (4.23)$$

$$C_{5\mu} = \eta f\left(z_\gamma + \frac{8}{9}\eta, \mu_\gamma + \frac{19372}{6561}C_{1\mu} - \frac{25360}{2187}C_{2\mu} + \frac{64448}{6561}C_{3\mu} - \frac{212}{729}C_{4\mu}\right) \quad (4.24)$$

$$C_{6\mu} = \eta f\left(z_\gamma + \eta, \mu_\gamma + \frac{9017}{3168}C_{1\mu} - \frac{355}{33}C_{2\mu} - \frac{46732}{5247}C_{3\mu} + \frac{49}{176}C_{4\mu} - \frac{5103}{18656}C_{5\mu}\right) \quad (4.25)$$

$$C_{7\mu} = \eta f\left(z_\gamma + \eta, \mu_\gamma + \frac{35}{384}C_{1\mu} + \frac{500}{1113}C_{3\mu} + \frac{125}{192}C_{4\mu} - \frac{2187}{6784}C_{5\mu} + \frac{11}{84}C_{6\mu}\right) \quad (4.26)$$

Una vez calculados los coeficientes para cada variable, el valor siguiente de la misma se calcula como:

$$\mu_{\gamma+1} = \mu_\gamma + \frac{35}{384}C_{1\mu} + \frac{500}{1113}C_{3\mu} + \frac{125}{192}C_{4\mu} - \frac{2187}{6784}C_{5\mu} + \frac{11}{84}C_{6\mu} \quad (4.27)$$

Para ajustar el valor de η para la siguiente iteración, se calcula un valor de μ con un orden superior (Ecn. 4.28) para que la diferencia con el valor obtenido sea el error estimado. Dicho error se introduce en la Ecn. 4.29, lo que da como resultado el valor de η óptimo:

$$\mu'_{\gamma+1} = \mu_{\gamma} + \frac{5179}{57600} C_{1\mu} + \frac{7571}{16695} C_{3\mu} + \frac{393}{640} C_{4\mu} - \frac{92097}{339200} C_{5\mu} + \frac{187}{2100} C_{6\mu} + \frac{1}{40} C_{7\mu} \quad (4.28)$$

$$\eta_{\text{óptimo}} = \eta \left(\frac{\epsilon \eta}{|\mu'_{\gamma+1} - \mu_{\gamma+1}|} \right)^{1/5} \quad (4.29)$$

Al intentar resolver un sistema de ecuaciones diferenciales, el error en el denominador de la Ecn. 4.29 es un promedio y se utiliza un criterio adicional para estimar el valor de η para el siguiente paso, calculándose el parámetro s , de donde se tiene el criterio para obtener el valor de η para la siguiente iteración:

$$s = \frac{\eta_{\text{óptimo}}}{\eta} \quad (4.30)$$

Tabla 4.4. Criterio de adaptación para el valor de η

Valor de s	Resolución
$s \geq 2$	$\eta_{\gamma+1} = 2\eta$
$1 \leq s < 2$	$\eta_{\gamma+1} = \eta$
$s < 1$	$\eta_{\gamma+1} = \frac{1}{2}\eta$

4.4 Resolución del modelo matemático

Habiendo identificado las ecuaciones a resolver y el método numérico de solución, se procedió a la implementación de éste. Para ello, se programó una rutina en el lenguaje PASCAL. Se utilizó el software libre “Dev-Pascal 1.2.9” utilizando el *software* libre “Free Pascal compiler v.1.06”.

Ambos códigos programados tienen una extensión total de 348 líneas de código y se muestran en el anexo B.

4.4.1. Diagrama de flujo

El funcionamiento del programa utilizado para la obtención de datos se describe a continuación (Figura 4.3). La información que da la compilación y ejecución del programa en formato .txt fue procesada en el *software* de tratamiento de datos OriginLab 8.

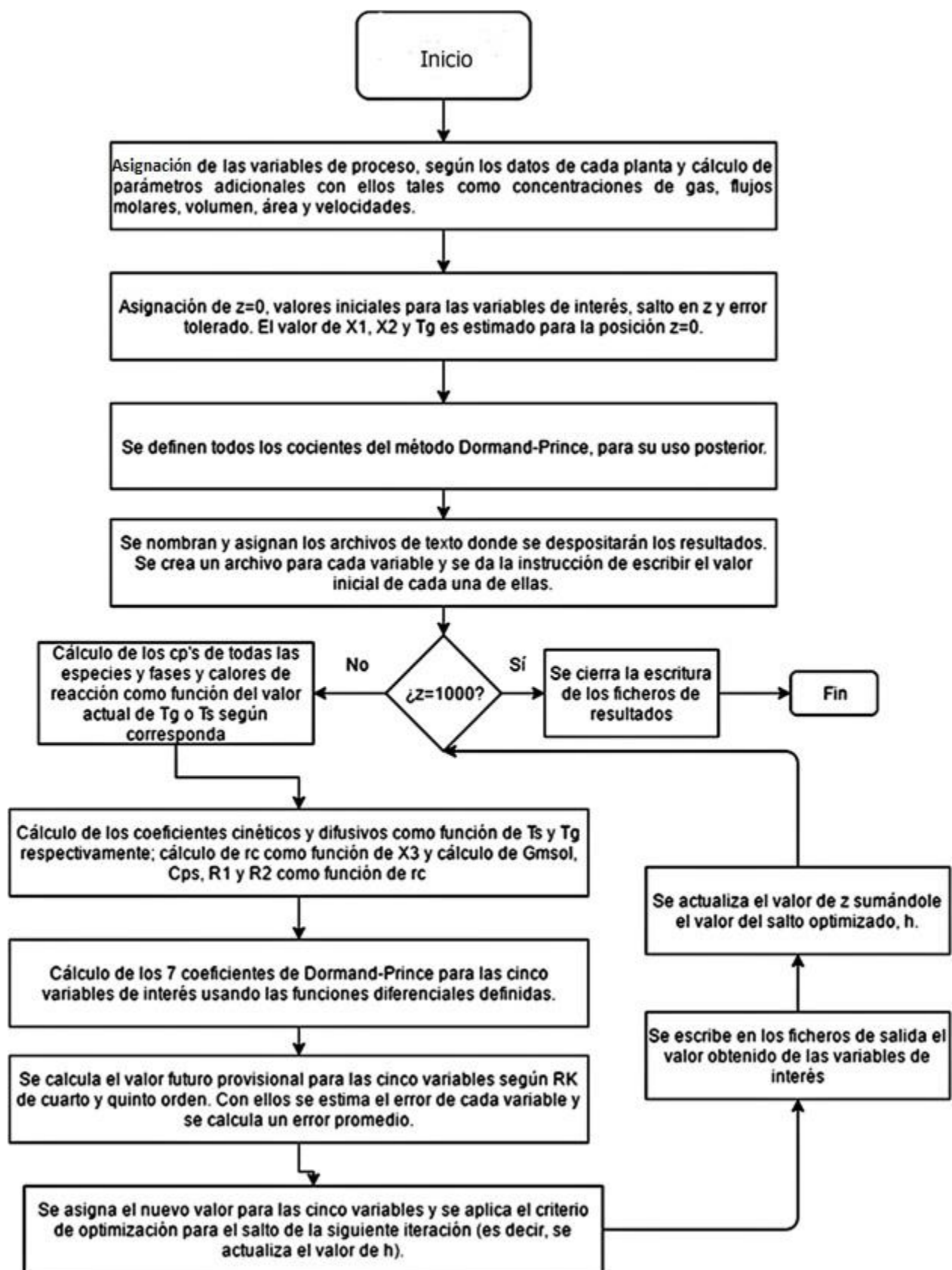


Figura 4.3. Diagrama de flujo del programa.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante la implementación del modelo de Parisi [Parisi, 2004] realizada en este trabajo, los cuales se comparan con los de dicha publicación y los datos reportados en las plantas.

5.1 Comportamiento y estabilidad del modelo matemático.

Una vez redactado y compilado el programa fue posible evaluar la estabilidad y sensibilidad a cambios de parámetros del modelo de [Parisi, 2004]. Dada la estructura del método numérico, en cada iteración se obtiene un valor para cada variable de interés, tal como lo ejemplifica la Figura 5.1:

z [cm]	X1 [mol/cm ³]	X2 [mol/cm ³]	X3 [mol/cm ³]	Tg [K]	Ts [K]	R1 [mol/s cm ³]	R2 [mol/scm ³]	Rc [cm]
0	1.40E-06	1.50E-06	0.00E+00	650.0	298.0	1.50E-06	1.44E-06	0.5000
1	1.40E-06	1.50E-06	1.84E-05	652.1	302.1	1.50E-06	1.44E-06	0.4997
2	1.40E-06	1.50E-06	3.67E-05	654.2	306.1	1.50E-06	1.44E-06	0.4994
3	1.39E-06	1.49E-06	5.51E-05	656.3	310.1	1.51E-06	1.44E-06	0.4991
4	1.39E-06	1.49E-06	7.35E-05	658.3	314.0	1.51E-06	1.44E-06	0.4988
5	1.39E-06	1.49E-06	9.19E-05	660.4	317.8	1.51E-06	1.44E-06	0.4985
6	1.39E-06	1.49E-06	1.10E-04	662.4	321.6	1.51E-06	1.44E-06	0.4982
7	1.38E-06	1.49E-06	1.29E-04	664.5	325.4	1.51E-06	1.43E-06	0.4979
8	1.38E-06	1.48E-06	1.47E-04	666.5	329.1	1.51E-06	1.43E-06	0.4975
9	1.38E-06	1.48E-06	1.66E-04	668.5	332.7	1.52E-06	1.43E-06	0.4972
10	1.38E-06	1.48E-06	1.84E-04	670.5	336.4	1.52E-06	1.43E-06	0.4969
11	1.38E-06	1.48E-06	2.02E-04	672.5	339.9	1.52E-06	1.43E-06	0.4966
12	1.37E-06	1.48E-06	2.21E-04	674.4	343.4	1.52E-06	1.43E-06	0.4963

Figura 5.1. Captura de pantalla que ejemplifica los datos en bruto arrojados por el programa planteado. Se copió y pegó el contenido de cada archivo de texto en cada columna de la tabla de cálculo para su correcta visualización.

De la figura anterior puede apreciarse que se obtienen valores locales (es decir, para cada punto en Z) de los que el método hará uso en la siguiente iteración para calcular los valores del siguiente punto. Este hecho lleva a realizar un análisis de la sensibilidad del modelo a cambios en los parámetros alimentados que pudieran llevar a resultados matemática y físicamente erróneos. Dada la repetida utilización del modelo para la realización de este trabajo, se observó que éste tiene una particular sensibilidad a cambios en los parámetros que afectan directamente a X1, X2 y X3. En el caso de X1 y X2 si se da el caso en el que la evaluación realizada en alguna iteración arroje como

resultado una disminución demasiado grande en estas variables, y puesto que desde el valor inicial se tienen magnitudes del orden de 10^{-6} , el modelo podría arrojar fácilmente valores demasiado pequeños para los límites del lenguaje de programación (volviéndose entonces también un factor a considerar) o incluso negativos, lo cual traería como consecuencia que a partir de entonces el modelo arrojara valores aberrantes para las demás variables. Incluso puede llegar a impedir que el programa complete los cálculos para todo el reactor debido a la desproporción de órdenes de magnitud en los valores arrojados. Algo similar ocurre para el caso de X3, donde si el aumento es demasiado grande y considerando la Ecn. 4.10, se pueden obtener valores negativos para r_c , el cual es un valor utilizado en las Ecn. 4.9 y 4.12, lo que al igual que en el caso anterior llevan a una desestabilización completa que impide la obtención de valores para los puntos deseados. Por otro lado, si los cambios en las variables son demasiado pequeños y debido al ajuste en el salto mostrado en las Ecn. 4.29 y 4.30, el salto óptimo para z puede hacerse tan pequeño que el programa tiende a entrar en un ciclo infinito, puesto que nunca se lograría cumplir la condicional.

Lo anteriormente mencionado lleva a considerar, observando las Ecn. 4.15, 4.16 y 4.18 que hay tres parámetros muy importantes para la estabilidad del método; y por lo tanto, a los que el modelo es muy sensible los cuales son U_s , U_g y n_p . Nótese en la Tabla 4.2, que el orden de magnitud de estos valores es muy grande en comparación con las variables que afectan directamente; por lo cual, es importante tener valores precisos de estos parámetros para cualquier aplicación de éste modelo.

En el caso de la temperatura, T_s y T_g , el modelo no es tan sensible al valor de n_p debido al orden de magnitud que poseen. Sin embargo, es importante cuidar el signo de los aumentos de cada iteración, puesto que un signo incorrecto en la información termodinámica alimentada al modelo puede ocasionar que éstas variables comiencen a disminuir en vez de aumentar conforme se avanza en z , comprometiendo también la estabilidad del programa entero.

Como puede notarse entonces, la estabilidad del método de solución del modelo depende de la interacción de un gran número de parámetros por lo que no existen límites superiores o inferiores específicos para estos y que determinen si el programa logra completarse o no. Se recomienda, como en cualquier método numérico, que para

cualquier aplicación de éste modelo matemático se disponga de toda la información pertinente de la manera más precisa y específica posible para así evitar errores en los resultados.

5.2 Validación del modelo:

Para validar el modelo matemático se compararon los resultados realizados con el modelo matemático con datos obtenidos físicamente en la planta. De los valores de los avances de reacción obtenidos se recalcula la composición del gas a la salida del reactor (en $z=0$) y se compara con la composición registrada en el horno prototipo. Estas comparaciones se muestran en las Tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1. Comparación entre los datos obtenidos y los registrados en planta Siderca. El cálculo de porcentajes no toma en cuenta la presencia de H₂O (Base seca). Datos de Siderca por Parisi [Parisi, 2004]

Composición del gas de salida ($z=0$)	Este modelo	Modelo Parisi (2004)	Planta Siderca (Experimental)
%H ₂	48.4	48.19	49.0±2
%CO	22.7	24.15	23.6±1
%CO ₂	26.7	21.90	21.3±1.2
%CH ₄ + N ₂	6.2	5.76	6.1±0.8
Metalización ($z=L$)	94.1	93.8	93.7±1

Tabla 5.2. Comparación entre los datos obtenidos y los registrados en planta Gilmore. Datos de Gilmore por Parisi [Parisi, 2004]8

Composición del gas de salida ($z=0$)	Este modelo	Modelo Parisi (2004)	Planta Gilmore (Experimental)
%H ₂	35.2	36.7	37.0
%CO	17.6	18.5	18.9

Tabla 5.2 (Continuación)

%CO ₂	20.6	20.5	21.3
%H ₂ O	19.8	16.1	21.2
%CH ₄ + N ₂	6.5	8.2	6.1
Metalización (z=L)	93.2	92.8	93

5.3. Comportamiento del proceso

A continuación, se comparan las tasas de reducción de Fe obtenidas en ambas simulaciones y se discute su comportamiento.

En la figura 5.2 y 5.3 se tienen las tasas de reacción para las plantas simuladas. Nótese que los resultados obtenidos, a pesar de mostrar la misma tendencia general y orden que los reportados en la publicación de Parisi [Parisi, 2004], difieren en su valor exacto. Aunque se utilizaron los mismos datos de las plantas y el mismo método numérico que a los que se hace referencia en el artículo mencionado, éste no es explícito en algunos parámetros necesarios para la ejecución de la resolución ni en la forma en que ésta se realizó (el método Dormand-Prince posee distintas variantes). Por lo tanto, las diferencias observadas pueden tener su origen en la discrepancia de estos parámetros entre las utilizadas en este trabajo y las utilizadas en el artículo. Aún dado lo anterior, como se mostró en la Sección 5.2, la composición de gases de salida es cercana tanto a lo publicado por Parisi como a lo que se reporta y proviene de datos experimentales de planta. Siderca tiene una producción casi cuatro veces más grande que Gilmore, con un reactor más grande y además que en ésta última se opera a una presión mayor a 1 atm. Este hecho tiene repercusión en el valor de las tasas de reducción pues se nota que en Siderca son menores debido a la presión más baja y una saturación de pellets que da una tasa de reacción menor por unidad de volumen.

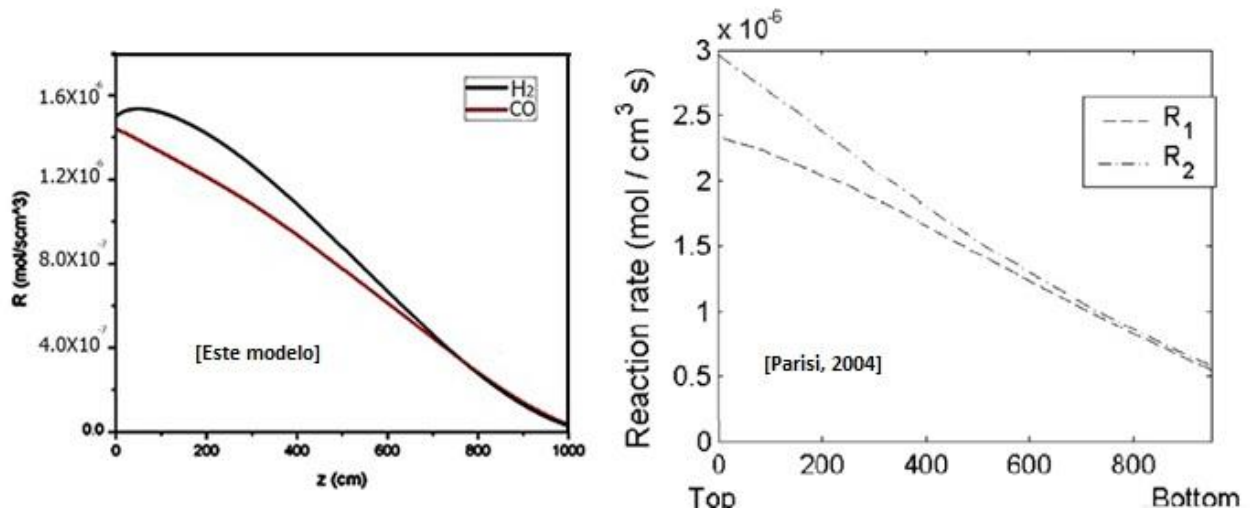


Figura 5.2. Tasa de reacción planta Siderca en este modelo (izq) y la reportada en [Parisi, 2004] (der)

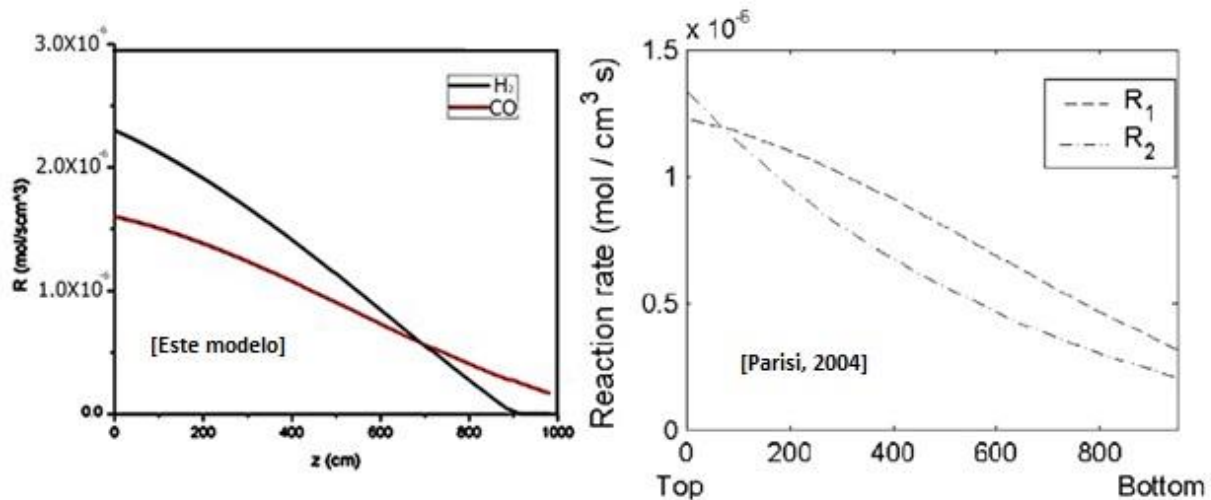


Figura 5.3. Tasa de reacción planta Gilmore en la simulación realizada (izq) y la reportada en [Parisi, 2004] (der)

En cuanto al comportamiento químico, puede notarse una tendencia general a que esta tasa de reducción tenga un valor más alto en la parte superior del reactor y conforme se desciende hacia la entrada del gas, ésta disminuye. En el caso de Siderca las tasas van de 1.5×10^{-6} y 1.41×10^{-6} mol/scm³ para las reacciones con H₂ y CO respectivamente en la entrada de la carga y disminuyen hasta valores de 0.73×10^{-7} y 0.71×10^{-7} donde

ésta sale del reactor. Esto se explica considerando que en la parte superior del reactor los pellets están compuestos casi en su totalidad por hematita por lo que la reducción de estos, a pesar de encontrarse en contacto con un gas cuya concentración de reductor es más baja (48.4% de H_2 y 22.7% de CO) al igual que su temperatura (650 K), ocurre fácilmente dado que no tiene una capa de producto a través de la cual tenga que difundirse el gas. En la parte inferior del reactor, la reducción es más difícil ya que los pellets han generado una capa de producto sólido (de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar) que debe ser penetrada por el gas para que la reacción pueda continuar, y aunque en esta zona del reactor existe un poder reductor mayor (la temperatura y la concentración de gases reductores son mayores), no es suficiente para mantener una tasa alta de reducción.

Si se compara la tasa de reducción del H_2 con la del CO pudiera parecer que el hidrógeno mantiene, en casi todo el reactor, una tasa de reducción más alta, aunque debe tomarse en cuenta que en la mezcla de gases la concentración de CO es menor y naturalmente su tasa reducción también lo será. Fuera de eso, se puede percibir que en las partes más profundas del reactor la tasa de reducción es prácticamente la misma, ya que como se mencionó en esta parte del reactor es más importante la difusión del gas a través de la capa de producto que la capacidad reductora de una u otra especie.

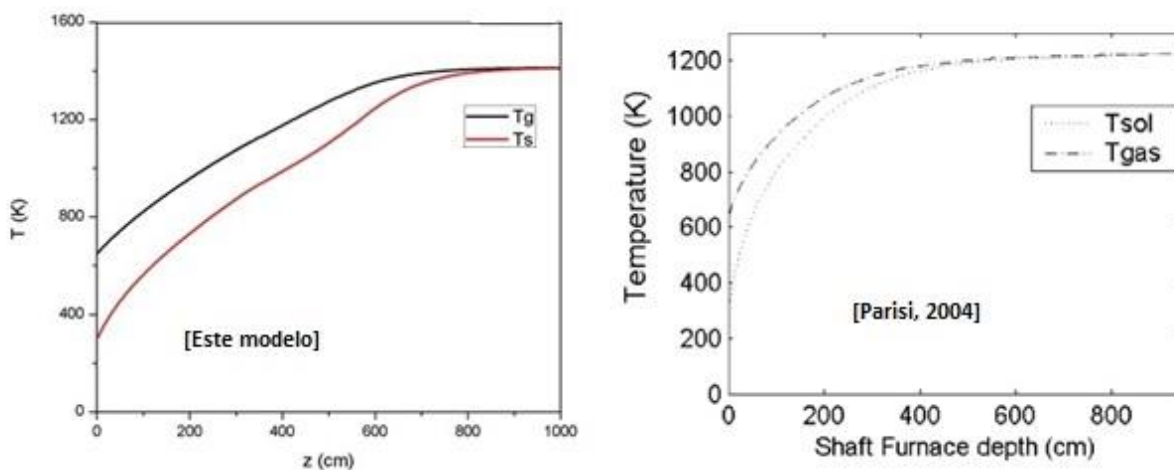


Figura 5.4. Perfil de temperatura para planta Siderca en la simulación realizada (izq) y la reportada en [Parisi, 2004] (der)

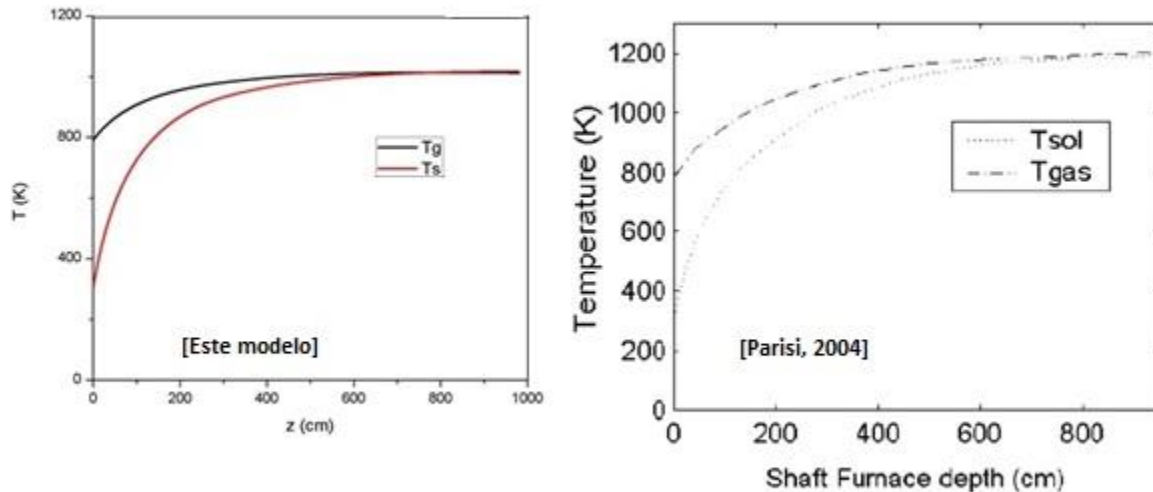


Figura 5.5. Perfiles de temperatura para planta Gilmore en la simulación realizada (izq) y la reportada en [Parisi, 2004] (der)

En la figura 5.4 y 5.5 se tienen los perfiles de temperatura de las fases sólida y gaseosa. Naturalmente dado que el mineral entra a temperatura ambiente en la parte superior del reactor la diferencia de temperatura entre ambas fases es grande y por el intercambio de calor entre ellas la diferencia se va reduciendo conforme se avanza en el reactor y esto tiende a llevarlas a un equilibrio térmico en la zona inferior, más próxima a donde es inyectada la mezcla de gases.

Cabría hacer notar el comportamiento inusual de la temperatura de las fases según los resultados simulados para la planta Siderca, el cual se explica por el hecho de que las funciones de entalpía consideran que rebasando los 1000°C aproximadamente, el producto sólido sufre una transformación de fase ($Fe \alpha$ pasa a $Fe \gamma$) que además de ser exotérmica modifica las propiedades térmicas del mismo. Dado que el artículo [Parisi, 2004] hace referencia a una base de datos termodinámicos en línea que a la fecha no se encuentra disponible, no es una certeza que sean los mismos que han sido utilizados en este trabajo, lo que podría explicar por qué en este trabajo la temperatura en $z=L$ es mayor. Lo anterior también trae como consecuencia el drástico cambio de pendiente observado para la planta de Siderca y no para la planta Gilmore dado que en éste último dicha temperatura se alcanza casi en el fondo del reactor.

En las figuras 5.6 y 5.7 se grafica el avance de la reducción desde el punto de vista de un pellet promedio. De manera concordante con lo representado en las figuras 5.2 y 5.3, puede notarse en los porcentajes de metalización que, en valores iniciales de z , es decir, cerca de la entrada de mineral al reactor, avanzan mucho más rápido que en valores cercanos a L . En otras palabras, que la mayor parte de la reducción ocurre en la parte superior del horno y conforme se desciende también se desacelera la conversión de mineral en hierro esponja.

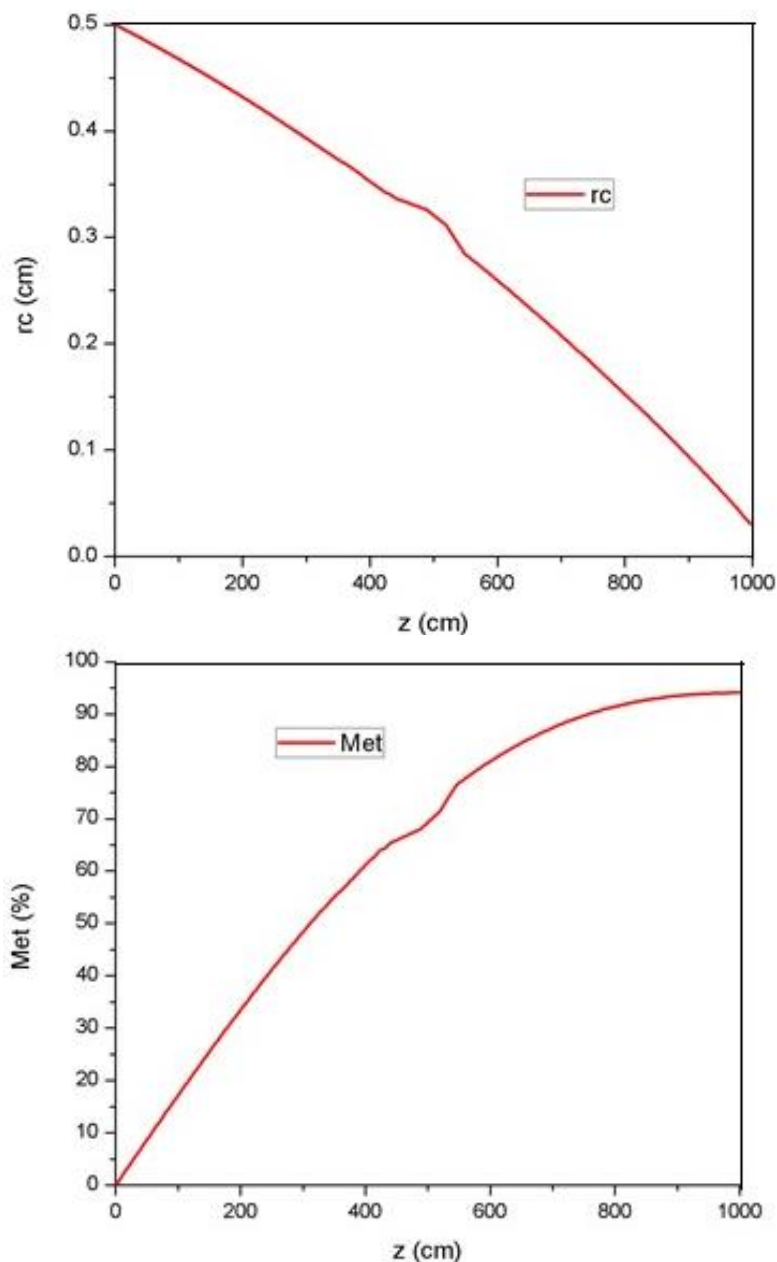


Figura 5.6 Decrecimiento del radio del núcleo sin reaccionar (arriba) y grado de metalización alcanzado (abajo) para la planta Siderca.

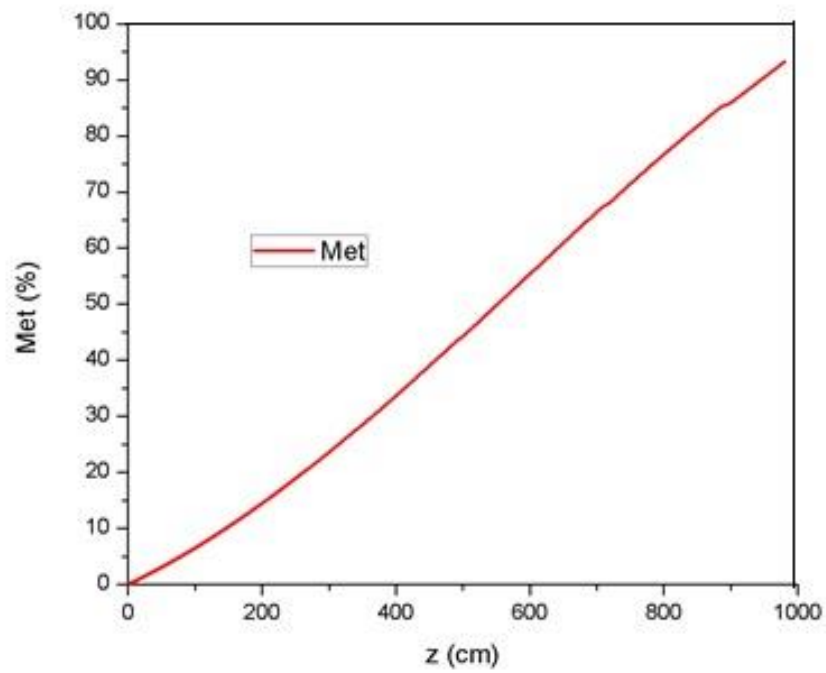
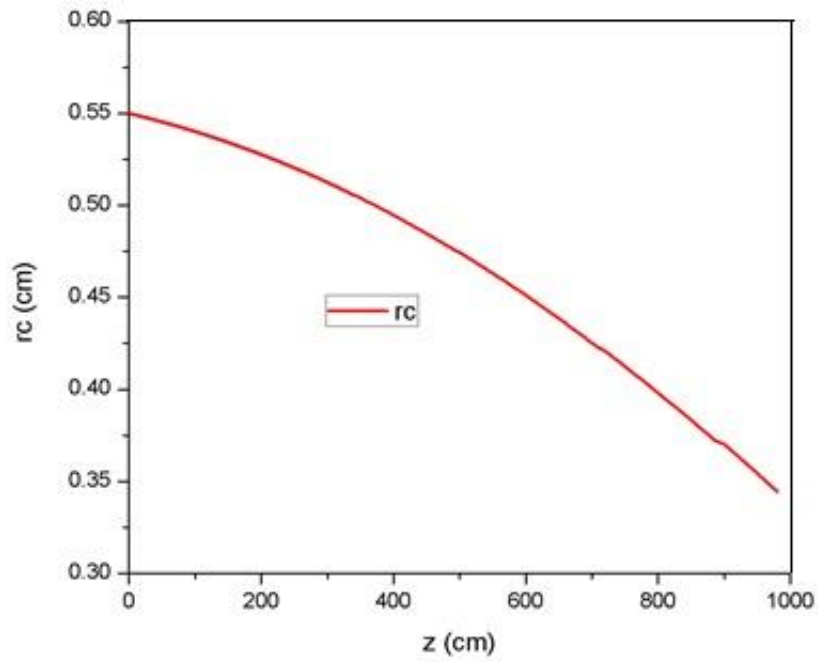


Figura 5.7 Decrecimiento del radio sin reaccionar (arriba) y grado de metalización alcanzado (abajo) para la planta Gilmore.

5.4 Interpretación termodinámica de los resultados

Como se definió en el Capítulo 2, la intención de este trabajo no era solamente el implementar un modelo ya propuesto sino además con los resultados obtenidos de la simulación y el conocimiento de la termodinámica del proceso, complementar la interpretación de los resultados. Para ello, y dado que el sistema es simultáneo (en la Sección 5.1 se mostró la manera en que el programa arroja los datos), se construyó una gráfica de la temperatura de sólido y gas por separado como funciones del cociente de concentración de reductor para H_2 y CO , de tal manera que se pueda determinar, usando el diagrama mostrado en la Figura 3.6, qué óxidos de hierro se encuentran estables en qué zonas del reactor y visualizar, de mejor manera, en comparación con las simplificaciones inherentes al modelo, cómo ocurre el fenómeno de reducción dentro del reactor. Para lo anterior, se parte de los datos de $X1$ y $X2$ (que en realidad representan la cantidad consumida de agente reductor) para calcular en cada punto del reactor el cociente $C_i/(C_i + C_{i \text{ oxidado}})$ y posteriormente graficar dichos datos como función de la temperatura en ese mismo punto. Comparando entonces la trayectoria con la Figura 3.6, se puede saber qué óxidos de hierro tienen predominancia en ese punto y finalmente, determinar que óxidos coexisten en cada lugar del reactor.

En las figuras 5.8 y 5.9 se tienen las trayectorias de reducción para la planta de Siderca, y en las figuras 5.10 y 5.11 las correspondientes a la planta Gilmore. En ambos casos se grafican las trayectorias tanto respecto a la temperatura del sólido como a la del gas. La línea naranja en todos los casos representa el avance en las condiciones presentes en la fase sólida, es decir, representa la estabilidad termodinámica de los óxidos de hierro sobre un pellet promedio. Por otro lado, la línea azul representa las condiciones presentes en la mezcla gaseosa, las cuales, son responsables de los cambios que se presenten sobre el óxido. Apréciense que en todos los casos las líneas comienzan separadas en $z=0$ y conforme se avanza sobre el reactor tienden a acercarse, lo cual es una representación visual de cómo las condiciones del reactor fuerzan al óxido de los pellets, inicialmente compuestos casi en su totalidad por hematita a experimentar las reducciones correspondientes. Se puede notar de entrada que en ambos casos la trayectoria de la reacción 1 (reducción con H_2) y la reacción 2 (reducción con CO) son

muy similares entre sí, dado que se encuentran en una mezcla y están a la misma temperatura intercambian calor con la fase sólida de manera similar. Las sutiles diferencias en el comportamiento de una y otra para cada planta se deben a la proporción en la que se encuentran presentes en la mezcla. Nótese, por ejemplo, que en la figura 5.11 la trayectoria de la reacción 2 empieza en $z=0$ con un porcentaje menor que la reacción 1 (figura 5.10) ya que en la mezcla la concentración de CO es menor que la de H_2 . Si se compara ahora el comportamiento entre una y otra planta se nota que en Siderca la línea lleva a temperaturas mucho más altas que en Gilmore, resultado una vez más, del fenómeno observado en la figura 5.4 y ya discutido en la sección 5.3.

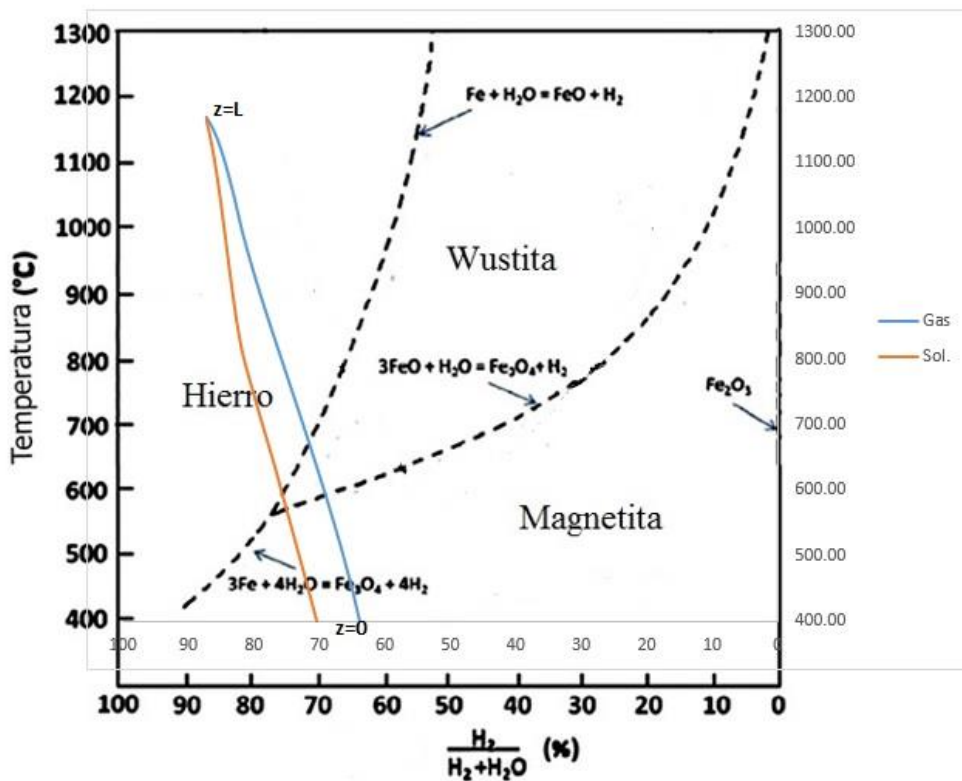


Figura 5.8. Trayectoria de la reacción con H_2 (Siderca) sobre el diagrama de estabilidad de la reducción directa, éste último tomado de [Battle, 2014]

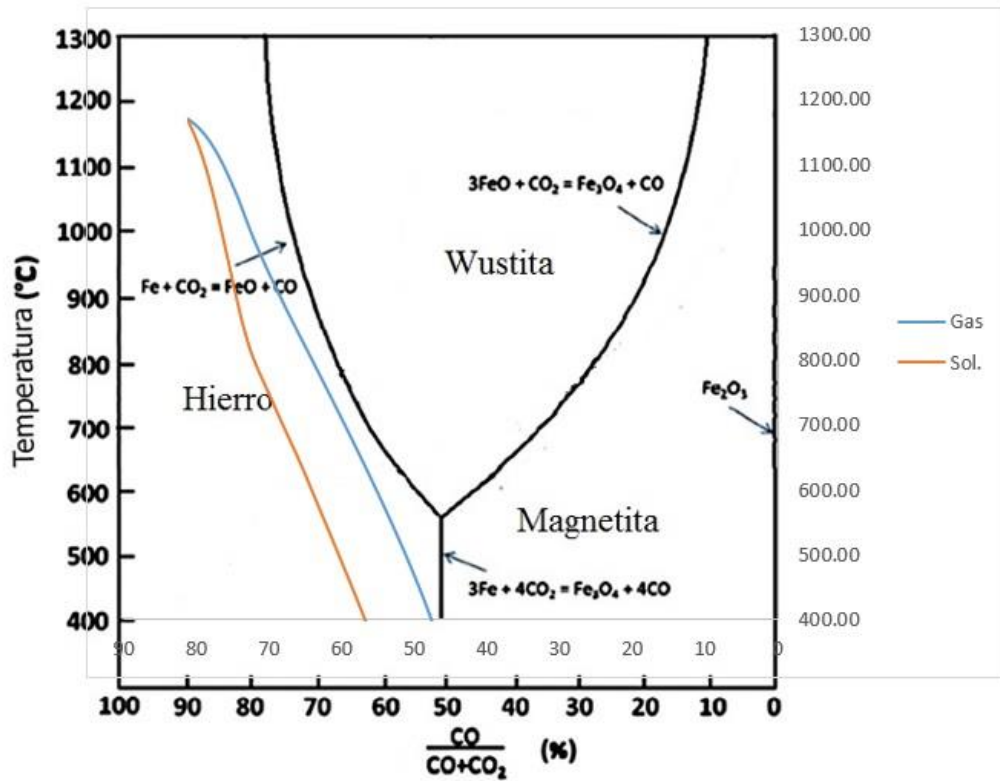


Figura 5.9. Trayectoria de la reacción con CO (Siderca) sobre el diagrama de estabilidad de la reducción directa, éste último tomado de [Battle, 2014]

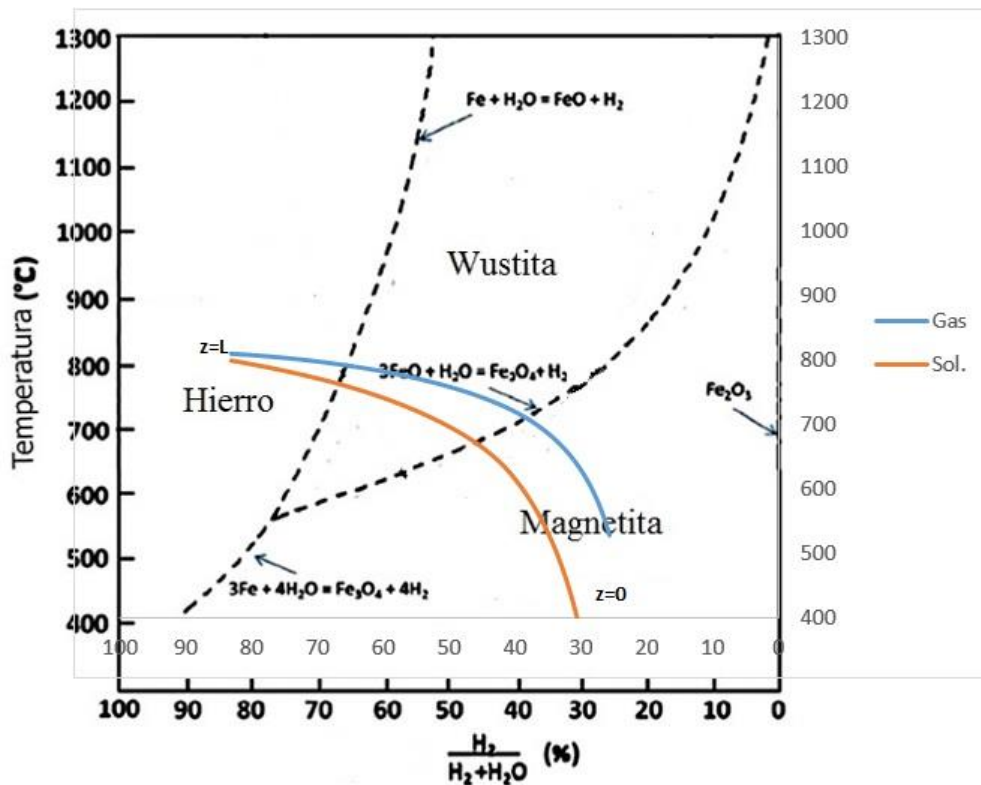


Figura 5.10. Trayectoria de la reacción con H2 (Gilmore) sobre el diagrama de estabilidad de la reducción directa, éste último tomado de [Battle, 2014]

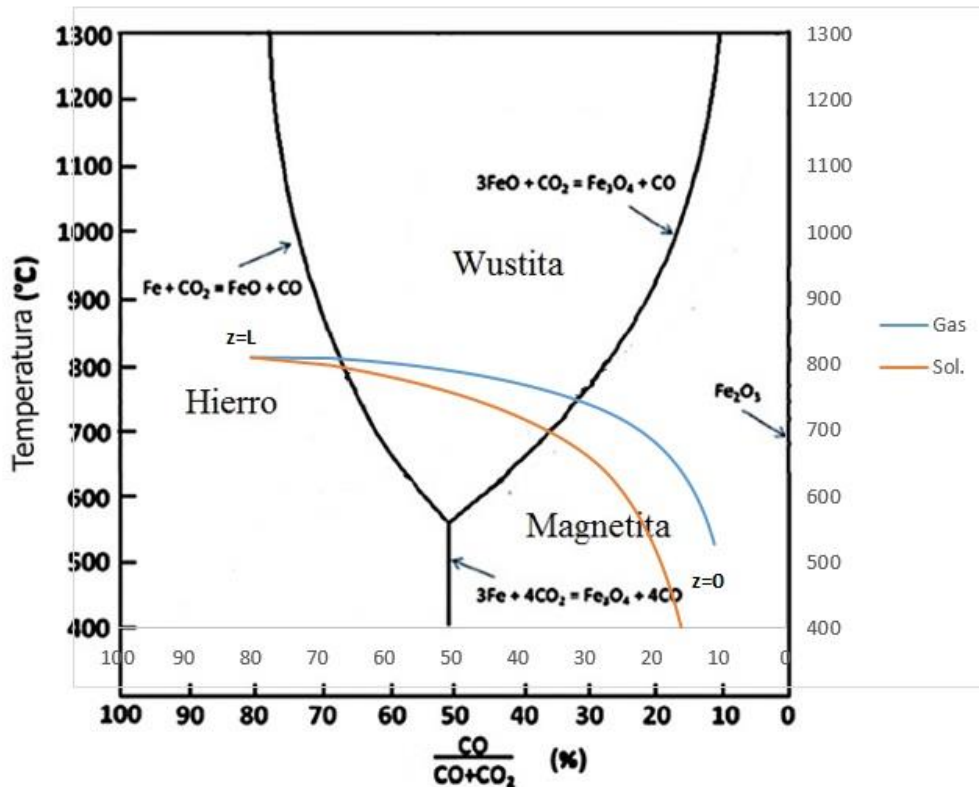


Figura 5.11. Trayectoria de la reacción con CO (Gilmore) sobre el diagrama de estabilidad de la reducción directa, éste último tomado de [Battle, 2014]

En todos los casos, por la naturaleza termodinámica de la hematita se aprecia que éste óxido de hierro tiene una zona de estabilidad termodinámica muy pequeña, por lo que, termodinámica hablando, empieza su conversión a magnetita al entrar en contacto con bajas concentraciones de gases reductores. Incluso a temperaturas muy bajas sucedería esto, aunque no debe perderse de vista el hecho de que la termodinámica no considera la cinética, y aunque el diagrama pudiera marcar una conversión a bajas temperaturas, una cinética lenta puede evitar un cambio perceptible, físicamente hablando. En el reactor lo que se puede inferir es que, en la parte superior inmediata a la entrada de pellets, la diferencia de estabildades termodinámicas de óxidos de hierro entre la fase sólida y gaseosa es muy grande, propiciando, a través de los fenómenos de transporte de energía y de masa que ocurren a lo largo del reactor, la transformación de las condiciones del pellet a unas cada vez más similares a las del gas, modificando la estabilidad termodinámica de los óxidos del pellet y dando lugar en

consecuencia a las reacciones de reducción. Es mucho más evidente entonces comparando las figuras 5.8 y 5.9 que en Siderca, mientras que las reacciones que se llevan con el H_2 llevan a una estabilidad de magnetita, wüstita y finalmente hierro durante la trayectoria de reacción, aquellas que se dan con el CO llevan directamente a la estabilidad del hierro metálico

El caso de la planta Gilmore es similar, aunque se aprecia que, como consecuencia de las concentraciones de CO menores, la presencia de más CO_2 en la mezcla que en Siderca y, además, la enorme diferencia en las cantidades de gas introducido al reactor (tabla 4.2), la estabilidad de la wüstita es mucho mayor que en Siderca. Debido a esto, la estabilidad del Fe metálico se alcanza hasta una temperatura de $700-750^\circ C$ para ambos gases reductores, cuando en Siderca se alcanza desde los $550^\circ C$ con el H_2 e incluso desde antes con el CO.

Se puede entrever debido a lo anterior que dos factores determinantes entre el grado metalización de una y otra planta es el contenido de CO y los flujos de gas que se introducen al reactor, siendo ambos mayores en Siderca y dando como consecuencia una trayectoria de reacción mucho más deseable que la que se obtiene en Gilmore.

Tomando en cuenta lo obtenido, finalmente se obtienen la Figura 5.12 y 5.13 que muestran gráficamente a lo largo del reactor la o las fases que predominan según el comportamiento observado:

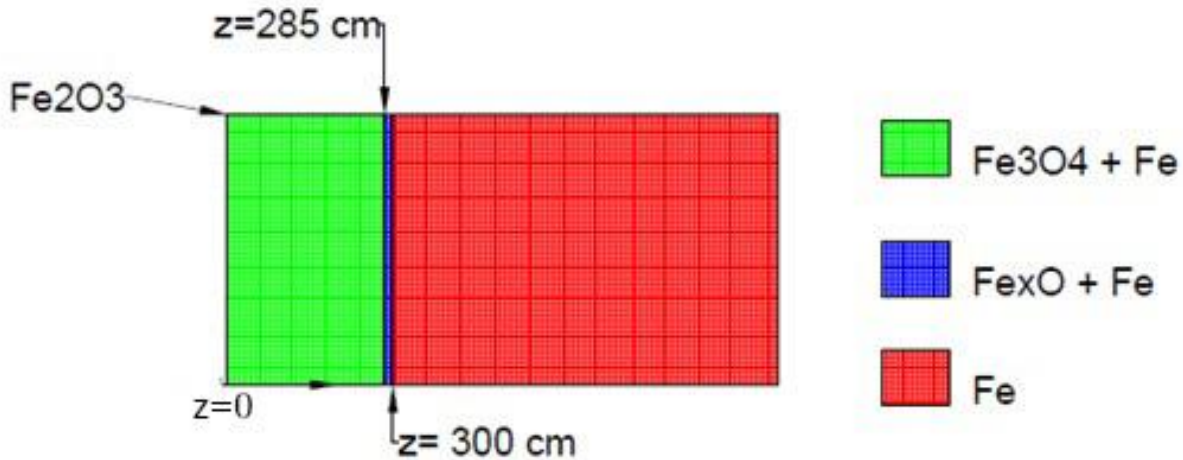


Figura 5.12. Zonas de predominancia termodinámica a lo largo de la zona de reducción del reactor Midrex en planta Siderca.

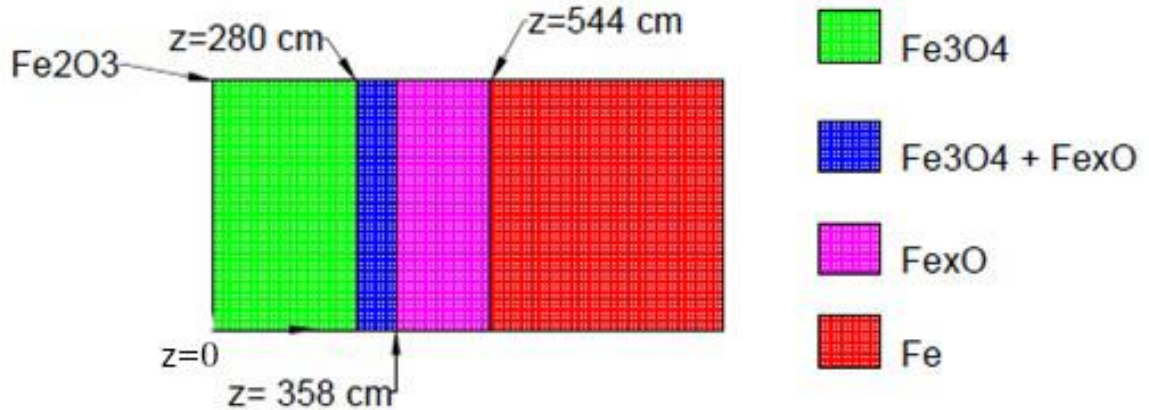


Figura 5.13. Zonas de predominancia termodinámica a lo largo de la zona de reducción del reactor Midrex en planta Gilmore.

De los diagramas planteados se soporta lo mencionado anteriormente acerca de las trayectorias de reacción presentes en una y otra planta. Mientras que en Siderca la presencia de óxidos intermedios es casi nula, en Gilmore se propicia la estabilidad de estos. Se hace hincapié en que las regiones descritas por la figura 5.12 y 5.13 no implican que en ellas sólo existan las especies señaladas, puesto que es muy posible y más, un hecho, el que en ellas queden fracciones de las especies predecesoras que no han reaccionado. A pesar de lo anterior son una guía para entender el funcionamiento del proceso. De lo observado en ellas se puede inferir que las condiciones de operación (en específico la composición del gas de entrada) que se manejan en la planta de Siderca dan como resultado una reducción más directa, que no implica una transición tan gradual de los óxidos de hierro como sucede en el caso de Gilmore, hecho que también se ve reflejado en el grado de metalización alcanzado.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

- Se aplicó el modelo matemático de Parisi [Parisi, 2004] del proceso de reducción directa Midrex para la simulación de la reducción de los óxidos de hierro.
- Se observó que los parámetros a los que el modelo muestra particular sensibilidad son la velocidad del gas, velocidad del sólido y número de pellets por unidad de volumen de reactor.
- Los resultados obtenidos muestran que la característica más importante para el control termodinámico del proceso de reducción directa es el control de composición de la mezcla de gases. Se encontró que un %CO mayor al 30% da como resultado una reducción más eficiente en términos de metalización y distribución de predominancia de óxidos a lo largo del reactor.
- La reacción de reducción ocurre con una mayor velocidad en la parte superior del reactor y conforme se desciende disminuye, debido en parte a la diferencia de estabilidad termodinámica de los óxidos de hierro entre las zonas del reactor.
- En contraposición a la hipótesis planteada, se encontró que el efecto de la composición en el gas reductor es más influyente en la eficiencia del reactor que el controlar minuciosamente la temperatura de las fases.

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA.

Parisi, Daniel R. (2004). Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore. Chemical Engineering Journal 104. P.p. 35-43

Dormand, J.R. (1980) A family of embedded Runge-Kutta formulae. Journal of computational and applied mathematics. Vol. 6 No.1 P.p.19-26

MIDREX (2009) Process Brochure. Midrex Technologies P.p. 3-4.

Williams, R. (1983) Control and analysis in iron and steelmaking. Chapter 5 Direct Reduction. P.p 120-126.

Battle, Thomas (2014). Chapter 1.2 The Direct Reduction of Iron. Treatise on Process Metallurgy. Elsevier. P.p. 114-117, 120-124.

Gutiérrez Ortiz (1994) Transformación Catalítica del Gas Natural. V. Producción de Acero por Reducción Directa del Mineral de Hierro. Información Tecnológica, CIT. P.p 50-53

Chatterjee, Amit (2012) Sponge iron production by direct reduction of iron oxide. PHI Learning P.p. 17-21

MIDREX (2014) Process Brochure. Midrex Technologies P.p. 5-6.

Shuye-Sun, Stanley (1997) A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites. P.p. 15-19

Darken, L.S. (1946) The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. U.S. Steel Corporation. P.p 799

Ochoa, Javier (1996) Estudio de la gasificación de carbones nacionales devolatilizados. FCEN-UBA. P.p. 14-17.

Ramanathan, S (2013). Shrieking Core Model. Indian Institute of Technology Madras, P.p. 1-8.

Munro, William D. (1950). Solid-Fluid Exchange in Moving Beds. Industrial and Engineering Chemistry Vol 42 No 8. p. 1482

Young, Heeyoung (1978). A Model for Moving-Bed Coal Gasification Reactors. AIChE Journal Vol. 24 No. 5 P.p. 888-889

McKewan, W.M. (1962). Trans.Metall. Soc. AIME 224. P.p. 2-5.

Bohnenkamp. K. (1971). Arch Eisenhüttenwes p. 42

Fuller, Edward N. (1966) A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. Industrial and engineering chemistry, p. 21

Katz, Miguel. Materiales y materias primas. Minerales de hierro (2011). Ministerio de Educación Argentina, p.p 9

Wedepohl, Hans K. (1995). The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol.59. No.7 P.p. 1217-1232.

Martínez Gómez, Lorenzo (2002). Acero. Col. La Ciencia Para Todos. Fondo de Cultura Económica, P.p. 5-7.

Anexo A. Información termodinámica.

Toda la información fue obtenida de la base de datos del *software* libre HSC 5.1 de Outokumpu. Nótese que sólo se tomaron en cuenta los coeficientes que fueran aplicables en los rangos de temperatura alcanzables dentro del horno Midrex.

- Capacidad calorífica [J/molK]

$$C_{p i} = A + BX10^{-3}T + CX10^5T^{-2} + DX10^{-6}T^2$$

H ₂				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
298-5000	25.855	4.837	1.584	-0.372
CO				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤800	25.867	6.508	1.105	1.020
>800	29.932	5.415	-10.813	-1.054
H ₂ O				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤1100	28.408	12.477	1.284	0.360
>1100	31.437	14.105	-24.952	-1.832
CO ₂				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤900	29.314	39.970	-2.484	-14.783

>900	54.435	5.116	-43.578	-0.806
CH ₄				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤1000	2.227	96.944	6.112	-26.037
>1000	47.080	42.364	-85.906	-7.107
N ₂				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤700	27.753	0.605	0.728	4.960
>700	23.529	12.116	1.210	-3.076
Fe ₂ O ₃				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤900	88.759	89.102	-9.155	-0.279
>900	13786.757	-15747.111	-28488.061	5026.465
Fe				
Rango de Temp. (K)	A	B	C	D
≤500	25.130	-1.277	-1.533	23.297
500<T≤800	67.224	-91.058	-26.590	74.572
800<T≤1000	536.71	-945.924	-420.271	505.624
1000<T≤1042	100411.988	-131385.543	-175972.562	48547.234
1042<T≤1100	-452557.070	53417.851	82303.962	-18973.676

1100<T≤1184	-1098.327	1366.859	2576.414	-472.514
>1184	-530.087	494.471	2138.927	-118.782

- Entalpía de reacción [kJ/mol]

Reacción 1

$$\Delta H_1 = -4 \times 10^{-10} T^3 + 8 \times 10^{-6} T^2 - 0.256 T + 39.621$$

Reacción 2

Si $T \geq 973.15$

$$\Delta H_2 = -1.22 \times 10^{-5} T^2 + 0.0335 T - 34.878$$

Si $T < 973.15$

$$\Delta H_2 = 4 \times 10^{-6} T^2 - 0.0135 T - 5.0129$$

Anexo B. Código Utilizado

Se muestra la estructura del código tal y como fue compilado, usando como ejemplo los datos de operación de Siderca.

```
program Siderca;
var
rc, L, pi, diam, Arear, CpH2, CpCO, CpH2O, CpCO2, CpCH4N2, CpCH4, CpN2, C0CH4N2, Cprs, Cpps,
ug, Gfr, Gmg:real;
h, errprom, s, epsilon, hcalor, us, cpg, cps, GMSOL, Pr, Gmlsol, C0H2, C0CO, C0H2O, C0CO2, kH
2, DH2, kCO, DCO, np, r0, Ap, Mwrs, prs, Mwps, pps, delH1, delH2, X1:real;
r1, r2, X2, X3, Tg, Ts, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, kev1, kev2, kerr, j1, j2, j3, j4, j5, j6, j7, jev
1, jev2, jerr, l1, l2, l3, l4, l5, l6, l7, lev1, lev2, lerr, m1, m2, m3, m4, m5, m6, m7, mev1, mev2
, merr, z, i1, i2, i3, i4, i5, i6, i7, iev1, iev2, ierr:real;
fichero1, fichero2, fichero3, fichero4, fichero5, fichero6, fichero7, fichero8, fichero
o9: text;
dp2, dp3a, dp3b, dp4a, dp4b, dp4c, dp5a, dp5b, dp5c, dp5d, dp6a, dp6b, dp6c, dp6d, dp6e, dp7a
, dp7b, dp7c, dp7d, dp7e:real;
ev1a, ev1b, ev1c, ev1d, ev1e, ev2a, ev2b, ev2c, ev2d, ev2e, ev2f:real;

begin

(*Variables de operación*)
L:=1000;(*Profundidad del reactor, [cm]*)
pi:=3.141592;
diam:=488;(*Diámetro del reactor [cm]*)
r0:=0.5; (*Radio del pellet [cm]*)
Gfr:=140000; (*Flujo de gas inyectado [Nm^3/h]*)
Pr:=100; (*Producción de Fe [ton/h]*)
Arear:= pi*(exp(ln(diam/2)*2));(*Área transversal del reactor[cm^2]*)
Ap:=4*pi*Exp(LN(r0)*2);(*Superficie del pellet [cm^2]*)
Gmlsol:=(Pr/Arear)*(1000000/(3600*55.85));(*Flujo molar de sólido z=L
[mol/cm^2 s]*)
Gmg:=((Gfr)/(8.2057*exp(ln(10)*-5)*298))*(1/Arear)*(1/3600);(*Flujo molar de
gas z=L [mol/cm^2 s]*)
ug:=(Gfr*exp(ln(100)*3))/(Arear*3600); (*Velocidad del gas [cm/s]*)
np:=0.3; (*Número de pellets por unidad de volumen de reactor [1/cm^3]*)
C0H2:=((Gfr)/(8.2057*exp(ln(10)*-5)*298))*(1/(Arear*L))*(1/3600)*(52.9/100);
(*Concentración de H2 Z=L [mol/cm^3s]*)
C0CO:=((Gfr)/(8.2057*exp(ln(10)*-5)*298))*(1/(Arear*L))*(1/3600)*(34.7/100);
(*Concentración de CO Z=L [mol/cm^3s]*)
C0H2O:=((Gfr)/(8.2057*exp(ln(10)*-
5)*298))*(1/(Arear*L))*(1/3600)*(5.17/100);(*Concentración de H2O Z=L
[mol/cm^3s]*)
C0CO2:=((Gfr)/(8.2057*exp(ln(10)*-
5)*298))*(1/(Arear*L))*(1/3600)*(2.47/100);(*Concentración de CO2 Z=L
[mol/cm^3s]*)
C0CH4N2:=((Gfr)/(8.2057*exp(ln(10)*-
5)*298))*(1/(Arear*L))*(1/3600)*(4.65/100);(*Concentración de CH4+N2 Z=L
[mol/cm^3s]*)
hcalor:=0.00000167; (*Coeficiente de transferencia de calor convectiva [KJ/s
cm^2 K]*)
Mwrs:=159.69; (*Masa atómica del reactivo sólido [g/mol]*)
prs:=3.4; (*Densidad del reactivo sólido [g/cm^3]*)
Mwps:=55.85; (*Masa atómica del producto sólido [g/mol]*)
pps:=3.1; (*Densidad del producto sólido [g/cm^3]*)
```

```

us:=(Pr*exp(ln(10)*6))/(pps*Arear*3600);(*Velocidad del sólido [cm/s]*)

(*Condiciones iniciales*)
X1:=0.0000014;
X2:=0.0000015;
x3:=0;
Tg:=650;
Ts:=298;
z:=0;
h:=1;
epsilon:=0.01;

(*Coeficientes del método Dormand-Prince*)
dp2:=1/5;
dp3a:=3/40;
dp3b:=9/40;
dp4a:=44/45;
dp4b:=56/15;
dp4c:=32/9;
dp5a:=19372/6561;
dp5b:=25360/2187;
dp5c:=64448/6561;
dp5d:=212/729;
dp6a:=9017/3168;
dp6b:=355/33;
dp6c:=46732/5247;
dp6d:=49/176;
dp6e:=5103/18656;
dp7a:=35/384;
dp7b:=500/1113;
dp7c:=125/192;
dp7d:=2187/6784;
dp7e:=11/84;
ev1a:=35/384;
ev1b:=500/1113;
ev1c:=125/192;
ev1d:=2187/6784;
ev1e:=11/84;
ev2a:=5179/57600;
ev2b:=7571/16695;
ev2c:=393/640;
ev2d:=92097/339200;
ev2e:=187/2100;
ev2f:=1/40;

(*Ficheros de texto*)
assign(fichero1,'datosz.txt');
assign(fichero2,'datosx1.txt');
assign(fichero3,'datosx2.txt');
assign(fichero4,'datosX3.txt');
assign(fichero5,'datosTg.txt');
assign(fichero6,'datosTs.txt');
assign(fichero7,'datosR1.txt');
assign(fichero8,'datosR2.txt');
assign(fichero9,'datosRC.txt');

rewrite(fichero1);
rewrite(fichero2);

```

```

rewrite(fichero3);
rewrite(fichero4);
rewrite(fichero5);
rewrite(fichero6);
rewrite(fichero7);
rewrite(fichero8);
rewrite(fichero9);

writeln(fichero1,z);
writeln(fichero2,X1);
writeln(fichero3,X2);
writeln(fichero4,X3);
writeln(fichero5,Tg);
writeln(fichero6,Ts);

(*Ciclo*)
repeat

begin

(*Calor específico H2 [KJ/mol K]*)
CpH2:=(0.001)*((25.855)+(4.837*exp(ln(10)*-
3)*Tg)+(1.584*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-0.372*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));

(*Calor específico CO [KJ/mol K]*)
If Tg>800 then
begin
CpCO:=(0.001)*((29.932)+(5.415*exp(ln(10)*-3)*Tg)+(-
10.813*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-1.054*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
If Tg<=800 then
begin
CpCO:=(0.001)*((25.867)+(6.508*exp(ln(10)*-
3)*Tg)+(1.105*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-1.020*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;

(*Calor específico H2O [KJ/mol K]*)
If Tg>1100 then
begin
CpH2O:=(0.001)*((31.437)+(14.105*exp(ln(10)*-3)*Tg)+(-
24.952*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-1.832*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
If Tg<=1100 then
begin
CpH2O:=(0.001)*((28.408)+(12.477*exp(ln(10)*-
3)*Tg)+(1.284*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-0.360*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;

(*Calor específico CO2 [KJ/mol K]*)
If Tg>900 then
begin
CpCO2:=(0.001)*((54.435)+(5.116*exp(ln(10)*-3)*Tg)+(-
43.578*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-0.806*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
If Tg<=900 then
begin
CpCO2:=(0.001)*((29.314)+(39.970*exp(ln(10)*-3)*Tg)+(-
2.484*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-14.783*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;

```



```

(*Calor específico CH4+N2 [KJ/mol K]*)
If Tg>1000 then
begin
CpCH4:=(0.001)*((47.080)+(42.364*exp(ln(10)*-3)*Tg)+(-
85.906*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-7.107*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
If Tg<=1000 then
begin
CpCH4:=(0.001)*((2.227)+(96.944*exp(ln(10)*-
3)*Tg)+(6.112*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-26.037*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
If Tg>700 then
begin
CpN2:=(0.001)*((23.529)+(12.116*exp(ln(10)*-
3)*Tg)+(1.210*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-3.076*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
If Tg<=700 then
begin
CpN2:=(0.001)*((27.753)+(0.605*exp(ln(10)*-
3)*Tg)+(0.728*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Tg)*-2))+(-4.960*exp(ln(10)*-6)*Tg*Tg));
end;
CpCH4N2:=(CpCH4+CpN2)/2;

(*Calor específico reactivo sólido [KJ/mol K]*)
If Ts>=900 then
begin
Cprs:=(0.001)*((13786.757)+(-15747.111*exp(ln(10)*-3)*Ts)+(-
28488.061*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+(-5026.465*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts));
end;
If Ts<900 then
begin
Cprs:=(0.001)*((88.759)+(89.102*exp(ln(10)*-3)*Ts)+(-
9.155*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+(-0.297*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts));
end;

(*Calor específico producto sólido [KJ/mol K]*)
If Ts>=1184 then
begin
Cpps:=(0.001)*((-530.087)+(494.471*exp(ln(10)*-
3)*Ts)+(2138.927*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+(-118.782*exp(ln(10)*-
6)*Ts*Ts));
end;
If (1100<Ts)and (Ts<1184) then
begin
Cpps:=(0.001)*((-1098.327)+(1366.859*exp(ln(10)*-
3)*Ts)+(2576.414*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+(-472.514*exp(ln(10)*-
6)*Ts*Ts));
end;
If (1042<Ts) and (Ts<=1100) then
begin
Cpps:=(0.001)*((-42557.070)+(53417.851*exp(ln(10)*-
3)*Ts)+(82303.962*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+(-18973.676*exp(ln(10)*-
6)*Ts*Ts));
end;
If (1000<Ts) and (Ts<=1042) then
begin
Cpps:=(0.001)*((100411.988)+(-131385.543*exp(ln(10)*-3)*Ts)+(-
175192.562*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+(-48547.234*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts));
end;

```

```

end;
If (800<Ts) and (Ts<=1000) then
begin
Cpps:=(0.001)*((536.761)+(-945.924*exp(ln(10)*-3)*Ts)+(-
420.271*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+505.624*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts));
end;
If (500<Ts) and (Ts<=800) then
begin
Cpps:=(0.001)*((67.224)+(-91.058*exp(ln(10)*-3)*Ts)+(-
26.590*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+74.572*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts));
end;
If Ts<=500 then
begin
Cpps:=(0.001)*((25.130)+(-1.277*exp(ln(10)*-3)*Ts)+(-
1.533*exp(ln(10)*5)*exp(ln(Ts)*-2))+23.297*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts));
end;

(*Calor de reacción 1 [KJ/mol]*)
delH1:=(-0.0000000004*Ts*Ts*Ts)+(0.000008*Ts*Ts)-(0.0256*Ts)+ 39.621;

(*Calor de reacción 2 [KJ/mol]*)
If Ts>=973.15 then
begin
delH2:=(-1.22*exp(ln(10)*-5)*Ts*Ts)+(0.0335*Ts)-34.878;
end;
If Ts<973.15 then
begin
delH2:=(4*exp(ln(10)*-6)*Ts*Ts)-(0.0135*Ts)-5.0129;
end;

kH2:=0.225*exp(-14700/(82.06*((Ts+Tg)/2))); (*Coeficiente cinético reacción 1
[cm/s]*)
DH2:=1.467*Exp(LN(10)*-6)*Exp(LN((Tg+Ts)/2)*1.75); (*Coeficiente de difusión
del H2 [cm^2/s]*)
kCO:=0.650*exp(-28100/(82.06*((Ts+Tg)/2))); (*Coeficiente cinético reacción 2
[cm/s]*)
DCO:=3.828*Exp(LN(10)*-7)*Exp(LN((Tg+Ts)/2)*1.75); (*Coeficiente de difusión
del CO [cm^2/s]*)
rc:=Exp(LN((Exp(LN(r0)*3) - ((X3)*Mwrs)/(np*4*pi*prs))))*(1/3)); (*Radio del
núcleo sin reaccionar[cm]*)
Cpg:=(((C0H2)*CpH2)+((C0CO)*CpCO)+((C0H2O)*CpH2O)+((C0CO2)*CpCO2)+
(CpCH4N2*C0CH4N2))/((C0H2)+(C0CO)+(C0H2O)+(C0CO2)+ C0CH4N2); (*Calor
específico de la mezcla de gases [KJ/mol K]*)
Gmsol:=(Gmlsol)*(((0.5*Exp(LN(rc)*3)*prs)/(Mwrs)) + ((Exp(LN(r0)*3) -
Exp(LN(rc)*3))*pps)/(Mwps)))/(((Exp(LN(rc)*3)*prs)/Mwrs) + ((Exp(LN(r0)*3) -
Exp(LN(rc)*3))*pps)/Mwps)); (*Flujo molar de la mezcla de sólidos [mol/cm^2
s]*)
Cps:=((cprs*prs*exp(ln(rc)*3))+(cpps*pps*(exp(ln(r0)*3)-
exp(ln(rc)*3)))/((prs*exp(ln(rc)*3)+(pps*(exp(ln(r0)*3)-exp(ln(rc)*3))));
(*Calor específico de la mezcla de sólidos [KJ/mol K]*)
R1:=(4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-X1))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))); (*Velocidad de reacción 1 [mol/s]*)
R2:=(4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-X2))/((1/kCO)+(rc/DCO)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))); (*Velocidad de reacción 2 [mol/s]*)

(*Coeficientes 1 de DP*)
k1:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-X1))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));

```

```

j1:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-X2))/((1/kCO)+(rc/DCO)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l1:=h*((-np*Ap*hcalor*(Ts-Tg))/(Gmg*Cpg));
m1:=h*((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*(Ts-Tg))-
((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-X1))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-
X2))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
i1:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-X1))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-X2))/((1/kCO)+(rc/DCO)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Coeficientes 2 de DP*)
k2:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(k1*dp2)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));
j2:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-(X2+(j1*dp2)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l2:=h*((-np*Ap*hcalor*((Ts+(m1*dp2))-(Tg+(l1*dp2))))/(Gmg*Cpg));
m2:=h*((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*((Ts+(m1*dp2))-(Tg+(l1*dp2))))-
((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(k1*dp2)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-
(X2+(j1*dp2)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
i2:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(k1*dp2)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))))+((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-
(X2+(j1*dp2)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Coeficientes 3 de DP*)
k3:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-
(X1+(dp3a*k1)+(dp3b*k2)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));
j3:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-
(X2+(j1*dp3a)+(dp3b*j2)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l3:=h*((-np*Ap*hcalor*((Ts+(dp3a*m1)+(dp3b*m2))-
(Tg+(dp3a*l1)+(dp3b*l2))))/(Gmg*Cpg));
m3:=h*((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*((Ts+(dp3a*m1)+(dp3b*m2))-
(Tg+(dp3a*l1)+(dp3b*l2))))-((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-
(X1+(dp3a*k1)+(dp3b*k2)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-
(X2+(dp3a*j1)+(dp3b*j2)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
i3:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-
(X1+(dp3a*k1)+(dp3b*k2)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))))+((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-
(X2+(dp3a*j1)+(dp3b*j2)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Coeficientes 4 de DP*)
k4:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp4a*k1)-
(dp4b*k2)+(dp4c*k3)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));
j4:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-(X2+(dp4a*j1)-
(dp4b*j2)+(dp4c*j3)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l4:=h*((-np*Ap*hcalor*((Ts+(dp4a*m1)-(dp4b*m2)+(dp4c*m3))-(Tg+(dp4a*l1)-
(dp4b*l2)+(dp4c*l3))))/(Gmg*Cpg));
m4:=h*((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*((Ts+(dp4a*m1)-(dp4b*m2)+(dp4c*m3))-
(Tg+(dp4a*l1)-(dp4b*l2)+(dp4c*l3))))-((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-
(X1+(dp4a*k1)-(dp4b*k2)+(dp4c*k3)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-(X2+(dp4a*j1)-
(dp4b*j2)+(dp4c*j3)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
i4:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp4a*k1)-
(dp4b*k2)+(dp4c*k3)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-
(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))))+((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0CO-(X2+(dp4a*j1)-
(dp4b*j2)+(dp4c*j3)))))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Coeficientes 5 de DP*)
k5:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp5a*k1)-(dp5b*k2)+(dp5c*k3)-
(dp5d*k4)))))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));

```

```

j5:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp5a*j1)-(dp5b*j2)+(dp5c*j3)-(dp5d*j4)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l5:=h*((-np*Ap*hcalor*((Ts+(dp5a*m1)-(dp5b*m2)+(dp5c*m3)-(dp5d*m4))-(Tg+(dp5a*l1)-(dp5b*l2)+(dp5c*l3)-(dp5d*l4)))/(Gmg*Cpg));
m5:=h*(((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*((Ts+(dp5a*m1)-(dp5b*m2)+(dp5c*m3)-(dp5d*m4))-(Tg+(dp5a*l1)-(dp5b*l2)+(dp5c*l3)-(dp5d*l4)))-((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp5a*k1)-(dp5b*k2)+(dp5c*k3)-(dp5d*k4)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp5a*j1)-(dp5b*j2)+(dp5c*j3)-(dp5d*j4)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))))));
i5:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp5a*k1)-(dp5b*k2)+(dp5c*k3)-(dp5d*k4)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))))+(4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp5a*j1)-(dp5b*j2)+(dp5c*j3)-(dp5d*j4)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Coeficientes 6 de DP*)
k6:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp6a*k1)-(dp6b*k2)-(dp6c*k3)+(dp6d*k4)-(dp6e*k5)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));
j6:=h*((-np/ug)*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp6a*j1)-(dp6b*j2)-(dp6c*j3)+(dp6d*j4)-(dp6e*j5)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l6:=h*((-np*Ap*hcalor*((Ts+(dp6a*m1)-(dp6b*m2)-(dp6c*m3)+(dp6d*m4)-(dp6e*m5))-(Tg+(dp6a*l1)-(dp6b*l2)-(dp6c*l3)+(dp6d*l4)-(dp6e*l5)))/(Gmg*Cpg));
m6:=h*(((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*((Ts+(dp6a*m1)-(dp6b*m2)-(dp6c*m3)+(dp6d*m4)-(dp6e*m5))-(Tg+(dp6a*l1)-(dp6b*l2)-(dp6c*l3)+(dp6d*l4)-(dp6e*l5)))-((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp6a*k1)-(dp6b*k2)-(dp6c*k3)+(dp6d*k4)-(dp6e*k5)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp6a*j1)-(dp6b*j2)-(dp6c*j3)+(dp6d*j4)-(dp6e*j5)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))))));
i6:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp6a*k1)-(dp6b*k2)-(dp6c*k3)+(dp6d*k4)-(dp6e*k5)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))))+(4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp6a*j1)-(dp6b*j2)-(dp6c*j3)+(dp6d*j4)-(dp6e*j5)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Coeficientes 7 de DP*)
k7:=h*((-np/ug)*((-4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp7a*k1)+(dp7b*k3)+(dp7c*k4)-(dp7d*k5)+(dp7e*k6)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))));
j7:=h*((-np/ug)*((-4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp7a*j1)+(dp7b*j3)+(dp7c*j4)-(dp7d*j5)+(dp7e*j6)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO)))));
l7:=h*((-np*Ap*hcalor*((Ts+(dp7a*m1)+(dp7b*m3)+(dp7c*m4)-(dp7d*m5)+(dp7e*m6))-(Tg+(dp7a*l1)+(dp7b*l3)+(dp7c*l4)-(dp7d*l5)+(dp7e*l6)))/(Gmg*Cpg));
m7:=h*(((-np)/(Gmsol*Cps))*((Ap*hcalor*((Ts+(dp7a*m1)+(dp7b*m3)+(dp7c*m4)-(dp7d*m5)+(dp7e*m6))-(Tg+(dp7a*l1)+(dp7b*l3)+(dp7c*l4)-(dp7d*l5)+(dp7e*l6)))-((delH1*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp7a*k1)+(dp7b*k3)+(dp7c*k4)-(dp7d*k5)+(dp7e*k6)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2)))))+(delH2*((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp7a*j1)+(dp7b*j3)+(dp7c*j4)-(dp7d*j5)+(dp7e*j6)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))))));
i7:=h*((np/us)*(((4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0H2-(X1+(dp7a*k1)+(dp7b*k3)+(dp7c*k4)-(dp7d*k5)+(dp7e*k6)))/((1/kH2)+(rc/DH2)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DH2))))+(4*pi*exp(ln(rc)*2)*(C0C0-(X2+(dp7a*j1)+(dp7b*j3)+(dp7c*j4)-(dp7d*j5)+(dp7e*j6)))/((1/kCO)+(rc/DCO)-(exp(ln(rc)*2)/(r0*DCO))))));
(*Evaluaciones*)
kev1:=X1+(ev1a*k1)+(ev1b*k3)+(ev1c*k4)-(ev1d*k5)+(ev1e*k6);
jev1:=X2+(ev1a*j1)+(ev1b*j3)+(ev1c*j4)-(ev1d*j5)+(ev1e*j6);

```

```

lev1:=Tg+(ev1a*l1)+(ev1b*l3)+(ev1c*l4)-(ev1d*l5)+(ev1e*l6);
mev1:=Ts+(ev1a*m1)+(ev1b*m3)+(ev1c*m4)-(ev1d*m5)+(ev1e*m6);
iev1:=X3+(ev1a*i1)+(ev1b*i3)+(ev1c*i4)-(ev1d*i5)+(ev1e*i6);

kev2:=X1+(ev2a*k1)+(ev2b*k3)+(ev2c*k4)-(ev2d*k5)+(ev2e*k6)+(ev2f*k7);
jev2:=X2+(ev2a*j1)+(ev2b*j3)+(ev2c*j4)-(ev2d*j5)+(ev2e*j6)+(ev2f*j7);
lev2:=Tg+(ev2a*l1)+(ev2b*l3)+(ev2c*l4)-(ev2d*l5)+(ev2e*l6)+(ev2f*l7);
mev2:=Ts+(ev2a*m1)+(ev2b*m3)+(ev2c*m4)-(ev2d*m5)+(ev2e*m6)+(ev2f*m7);
iev2:=X3+(ev2a*i1)+(ev2b*i3)+(ev2c*i4)-(ev2d*i5)+(ev2e*i6)+(ev2f*i7);
(*Errores*)
kerr:=abs(kev2-kev1);
jerr:=abs(jev2-jev1);
lerr:=abs(lev2-lev1);
merr:=abs(mev2-mev1);
ierr:=abs(iev2-iev1);
errprom:=(kerr+jerr+lerr+merr+ierr)/5;

(*Cálculo del siguiente paso*)
X1:=X1+(ev1a*k1)+(ev1b*k3)+(ev1c*k4)-(ev1d*k5)+(ev1e*k6);
X2:=X2+(ev1a*j1)+(ev1b*j3)+(ev1c*j4)-(ev1d*j5)+(ev1e*j6);
X3:=X3+(ev1a*i1)+(ev1b*i3)+(ev1c*i4)-(ev1d*i5)+(ev1e*i6);
Tg:=Tg+(ev1a*l1)+(ev1b*l3)+(ev1c*l4)-(ev1d*l5)+(ev1e*l6);
Ts:=Ts+(ev1a*m1)+(ev1b*m3)+(ev1c*m4)-(ev1d*m5)+(ev1e*m6);

s:=exp(ln((h*epsilon)/(abs(errprom)))*(1/5));
If s>=2 then
begin
h:=2*h;
end;
If (s<2)and (s>=1)then
begin
h:=h;
end;
If (s<1) then
begin
h:=0.5*h;
end;

writeln(fichero2,x1);
writeln(fichero3,X2);
writeln(fichero4,X3);
writeln(fichero5,Tg);
writeln(fichero6,Ts);
writeln(fichero7,R1);
writeln(fichero8,R2);
writeln(fichero9,rc);

z:= z + h;
writeln(fichero1,z);

end;

until z=L;

```

```
close(fichero1);
close(fichero2);
close(fichero3);
close(fichero4);
close(fichero5);
close(fichero6);
close(fichero7);
close(fichero8);
close(fichero9);

writeln();

end.
```