

DESCRIPCION FENOMENOLOGICA DE LA REDUCCION DE PELETS DE MINERAL DE HIERRO

Juan A. Aguilar Garib
UANL-FIME, Doctorado en Ingeniería de Materiales

RESUMEN

En este trabajo se describen los aspectos que cubre un modelo de reducción de mineral de hierro que considera que el proceso se lleva a cabo en etapas simultáneas de manera topoquímica. Se discuten los diferentes aspectos que dificultan la determinación de las constantes cuando las pruebas de reducibilidad se llevan a cabo en lechos con mezclas de gases reductores.

EL HIERRO

El hierro ocupa el cuarto lugar en abundancia en la tierra, se encuentra normalmente en forma de óxidos o sulfuros, su número atómico es 26, su peso molecular es 55.847, su densidad específica es 7.864 y trabaja con dos valencias, +2 y +3.

El hierro puro tiene una estructura cúbica de cuerpo centrado a temperatura ambiente, a los 768°C deja de ser magnético sin cambio en la estructura, a los 911°C cambia su estructura a cúbica de caras centradas, y posteriormente, a los 1400°C toma nuevamente la estructura cúbica de cuerpo centrado, estas fases son conocidas como alfa, beta, gama y delta respectivamente, y finalmente a los 1539°C funde.

El hierro tiene tres óxidos, la wustita (FeO), la magnetita (Fe_3O_4) y la hematita (Fe_2O_3).

RUTAS DE REDUCCION DE MINERAL DE HIERRO

El mineral de hierro se prepara de tres maneras diferentes de acuerdo a la ley presente en la mina y de acuerdo al tipo de proceso que se tenga.

La primera forma o presentación en la que se tiene el mineral es denominada trozo, dado que proviene de máquinas quebradoras. Esta presentación es prácticamente exclusiva de minas con alta ley.

La segunda presentación se denomina "sinter" debido a que consiste en que el mineral separado de su ganga pasa por un proceso de sinterizado en una plancha junto con carbón en polvo.

La tercera presentación se denomina "pelet" y consiste en aglutinar finos de mineral de hierro y "peletizarlos", es decir, convertirlos en esferas mediante boleado, que puede ser en discos o en tambor.

Los procesos de sinterización y peletizado tienen como finalidad concentrar el mineral beneficiado, cabe aclarar que en este caso el aglutinante se cuantifica como ganga.

A partir de la segunda mitad de este siglo se definieron perfectamente las bases de las dos rutas actuales de obtención de acero. La primera: La ruta clásica del alto horno que produce arrabio líquido y su aceración en el convertidor con oxígeno, y la alternativa llamada reducción directa, es decir, reducción en estado sólido seguida de aceración en horno de arco, en ambos casos se utiliza chatarra como complemento.

Durante mucho tiempo se ha discutido sobre cual de las dos rutas es más adecuada, pero a pesar de los cálculos que se han hecho no se ha podido llegar a una conclusión general debido principalmente a la variedad de insumos que requiere cada proceso y a la influencia del medio que rodee a la planta instalada.

REDUCCION DIRECTA

Se le ha llamado reducción directa al proceso que no requiere fusión para llevarse a cabo, se utiliza un agente reductor tal como monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) o mezclas de ellos que se hacen pasar a través de un lecho de mineral para llevar a cabo la reducción. Considerando que el alto horno tiene más de un siglo de edad, la reducción directa, actualmente existen procesos de reducción que han sido desarrollados con éxito al grado de la comercialización, como es el caso del HYL, HYL III y Midrex.

Además, el proceso de obtención de acero vía reducción directa ha tomado interés debido a que para volúmenes de producción moderados tiene un costo de inversión menor que la vía del alto - horno.

EL PAPEL DE LA CINETICA DE REDUCCION

Para poder expresarse en términos de productividad se requiere un conocimiento de la cinética de reducción, ya que ésta trata con el tiempo que se requiere para que un proceso termodinámicamente factible se lleve a cabo.

Aunque la reducción directa tiene más de 40 años de edad, existen pocos modelos que describan la cinética de reducción, y más aún, que proporcionen constantes que permitan modelar el fenómeno dentro de un lecho.

Para el diseño de la unidad en que se lleve a cabo la reducción se requiere un conocimiento claro del fenómeno que ahí ocurrirá con el fin de poder integrar tanto criterios de ingeniería (estructurales) como criterios químicos. Presiones de la época actual hacen que sea adecuado simular las opciones de proceso para poder evaluarlas antes de proceder a la construcción de una planta.

MODELO PARA LA CINETICA DE REDUCCION DE MINERAL DE HIERRO

Con la finalidad de simular de modo efectivo un proceso de reducción de mineral de hierro se hace una revisión general de los mecanismos y modelos propuestos para explicar la cinética de reducción de mineral de hierro, dentro de ésta se hace un análisis de los fundamentos teóricos básicos que describen al fenómeno.

Con este análisis se encuentra que la mayoría de los modelos no consideran que la reducción de mineral de hierro se lleva a cabo en tres etapas, y que de acuerdo al potencial de reducción del gas, la reducción puede ser de una, dos o las tres etapas simultáneamente.

En un reactor normal, el potencial de reducción del gas varía con la posición dentro del reactor, porque, por un lado el mineral reduciéndose está disminuyendo el potencial reductor del gas al oxidarlo y, por otra parte la temperatura cambia (debido a pérdidas y reacciones) modificando las condiciones de equilibrio.

Tradicionalmente, en el alto horno se toman en cuenta las tres etapas de reducción pero

se supone que no ocurren simultáneamente, es decir, que cuando se inicia una etapa de reducción es porque la inmediata anterior ha sido concluida.

Cuando se modela el alto horno existen algunos factores que hacen esta hipótesis aceptable, en primer lugar: la temperatura en que la reducción se lleva a cabo es alta y por lo tanto las reacciones tienden al equilibrio y, en segundo lugar la reducción se efectúa con carbón el cual es termodinámicamente más adecuado para la reducción en esas condiciones. En estas situaciones la simulación viene a ser desarrollada en gran medida mediante balances de energía.

En cambio, en el proceso de reducción directa la temperatura no es tan alta y los balances de energía son insuficientes para describir el fenómeno global, por lo que el aspecto cinético interviene de una manera importante.

Los modelos para la cinética de reducción de mineral de hierro, en general, consideran a la reducción desde un punto de vista global, y toman una sola forma de reducción, se determinan constantes que reproduzcan los datos experimentales, pero éstas no son extrapolables a condiciones generales de reducción, porque los modelos aceptan hipótesis que no se tienen en un reactor.

Las hipótesis que la mayoría de los modelos aceptan (al menos una) son:

Reducción en una sola etapa (desde óxido hasta hierro metálico)

Proceso isotérmico

Composición del gas constante

Lo más importante que debe ser considerado en un modelo de reducción es; que las constantes que se encuentren estén relacionadas directamente con parámetros físicos del mineral, de manera que las pruebas que se realicen en el laboratorio de reducibilidad proporcionen información para simular el proceso en planta.

Prácticamente cualquier modelo de reducción puede ser integrado a un modelo térmico, pero debido a que la cinética es función del grado de desequilibrio, y si se considera a la reacción desde un punto de vista global se desconoce cual es esa condición de equilibrio, entonces la simulación podría sea útil únicamente para condiciones similares a las de la experimentación.

El modelo que se describe en este trabajo utilizó en su validación mineral de baja ganga, proponiendo que el efecto de la misma queda incluida en las constantes que se van a aplicar a un tipo de pelet específico, por otra parte se considera que la reducción es topoquímica, es decir presenta interfases de reacción entre cada uno de los óxidos (se consideran los tres estados de oxidación). Este modelo está basado en las hipótesis siguientes:

- Influencia nula de la ganga (considerada como característica del pelet).
- _ La reducción se lleva a cabo en tres etapas simultáneas.
- _ Se considera la componente de transporte de reductor.

Se considera una esfera de hematita de radio r_0 dentro de una atmósfera reductora en la cual la concentración del reductor es C_1^0 y la concentración de reductor oxidado es C_2^0 , es decir que si el reductor es hidrógeno, el reductor oxidado será agua. (Figura 1). Se supone que el agente reductor reduce de afuera hacia el centro, reduciendo la hematita

a magnetita, ésta a wustita y finalmente a hierro metálico. Para lograr su objetivo el agente debe pasar a través de las especies ya reducidas empezando por el hierro en el exterior.

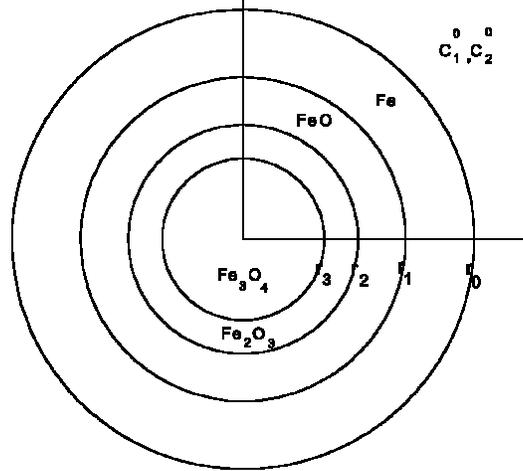


Figura 1. Esquema de los diferentes frentes de reducción de un pelet esférico (r_0 es el radio del pelet, r_1 , r_2 y r_3 son respectivamente los frentes de reducción de wustita a hierro, magnetita a wustita y hematita a magnetita, C_1^0 y C_2^0 son las concentraciones del agente reductor y su compuesto con oxígeno.

El análisis para las capas de hierro y de wustita es:

En el hierro: $\nabla^2 C = 0$

En la zona de reacción: $D_1^F \nabla^2 C_1 = k_F (C_1 - x^F C_2) = -D_2^F \nabla^2 C_2$

Con condición frontera: $D_1^F \frac{\partial C_1}{\partial r} = h_1 (C_1^0 - C_1) = -D_2^F \frac{\partial C_2}{\partial r} = -h_2 (C_2^0 - C_2)$ en $r = r_0$

En donde D_1^F y D_2^F son los coeficientes de difusión de los agentes reductor y oxidado respectivamente en el hierro, C_1^0 y C_2^0 son las concentraciones de los agentes reductor oxidado, h_1 es el coeficiente de adsorción del reductor, h_2 es el coeficiente de desorción del reductor, k_F es la constante de reacción FeO a Fe y x^F es la constante de equilibrio Fe/FeO.

$$\text{Entonces para el Fe: } C_1 = C_1^0 - \frac{A}{D_1^F} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}}{\frac{1}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_0}} \text{ y } C_2 = C_2^0 + \frac{A}{D_2^F} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}}{\frac{1}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_0}}$$

Y para la zona de reacción Fe/FeO:

$$C_1 = x^F \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} + \frac{A}{D_1^F \lambda_1 \cos(\lambda_1 r_1) (1 - \frac{g_1 r_1}{r_0})} \frac{\text{senh}(\lambda_1 r)}{r}$$

$$C_2 = \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} + \frac{A}{D_1^F \lambda_1 \cos(\lambda_1 r_1) (1 - \frac{g_1 r_1}{r_0})} \frac{\sinh(\lambda_1 r_1)}{r}$$

$$\text{con: } \lambda_1^2 = k_F \left(\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F} \right), \quad g_1 = 1 - \frac{\tanh(\lambda_1 r_1)}{\lambda_1 r_1} \quad \text{y} \quad r_0 = \frac{r_0}{1 - \frac{D_1^F}{h_1 r_0}}$$

$$\text{Con lo que resulta que: } A = \frac{C_1^0 - x^F C_2^0}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}}$$

Para las esferas de wustita y magnetita el análisis es similar al del hierro - wustita, pero ahora la condición a la frontera corresponde a r_1 .

En la wustita: $\nabla^2 C = 0$

En la zona de reacción: $D_1^W \nabla^2 C_1 = k_W (C_1 - x^W C_2) = -D_2^W \nabla^2 C_2$

$$\text{Con condición a la frontera: } C_1 = x^F C_2(r_1) \quad \text{y} \quad C_2(r_1) = \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad \text{en } r = r_1$$

En donde D_1^W es el coeficiente de difusión del reductor en la wustita, D_2^W es el coeficiente de difusión del reductor oxidado en la wustita, k_W es la constante de reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ y x^W es la constante de equilibrio para la reacción $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

$$\text{Entonces para el FeO: } C_1 = x^F C_2(r_1) - \frac{B}{D_1^W} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}}{\frac{1}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}} \quad \text{y} \quad C_1 = C_2(r_1) + \frac{B}{D_2^W} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}}{\frac{1}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}}$$

Y para la zona de reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$:

$$C_1 = x^F C_2(r_2) + \frac{B}{D_1^W \lambda_2 \cosh(\lambda_2 r_2) (1 - \frac{g_2 r_2}{r_1})} \frac{\sinh(\lambda_2 r)}{r}$$

y

$$C_2 = C_2(r_2) - \frac{B}{D_2^W \lambda_2 \cosh(\lambda_2 r_2) (1 - \frac{g_2 r_2}{r_1})} \frac{\sinh(\lambda_2 r)}{r}$$

$$\text{con: } \lambda_2^2 = k_W \left(\frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \right) \quad \text{y} \quad g_2 = 1 - \frac{\tanh(\lambda_2 r_2)}{\lambda_2 r_2}$$

$$\text{Dando: } B = \frac{x^F - x^W \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}}$$

El análisis para las esferas de magnetita y hematita y es similar al anterior, pero ahora la condición a la frontera que corresponde a r_2 .

En la magnetita: $\nabla^2 C = 0$

En la zona de reacción: $D_1^M \nabla^2 C_1 = k_M (C_1 - x^M C_2) = -D_2^M \nabla^2 C_2$

$$\text{Con la condición a la frontera: } C_1 = x^W C_2(r_2) \text{ y } C_2(r_2) = \frac{\frac{1}{D_1^W} + \frac{x^F}{D_2^W} \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \text{ en } r = r_2$$

En donde D_1^M es el coeficiente de difusión del reductor en la magnetita, D_2^M es el coeficiente de difusión del reductor oxidado en la magnetita, k_M es la constante de reacción $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ y x^M es la constante de equilibrio para la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$\text{Entonces para el } \text{Fe}_3\text{O}_4: C_1 = x^W C_2(r_2) - \frac{F}{D_1^M} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}}{g_3 r_3} \text{ y } C_1 = C_2(r_2) + \frac{F}{D_2^M} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}}{g_3 r_3}$$

Y para la zona de reacción $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$:

$$C_1 = x^M C_2(r_3) + \frac{F}{D_1^M \lambda_3 \cosh(\lambda_3 r_3) (1 - \frac{g_3 r_3}{r_2})} \frac{\sinh(\lambda_3 r)}{r}$$

$$C_2 = C_2(r_3) - \frac{F}{D_2^M \lambda_3 \cosh(\lambda_3 r_3) (1 - \frac{g_3 r_3}{r_2})} \frac{\sinh(\lambda_3 r)}{r} \text{ y } C_2(r_3) = \frac{\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^W}{D_2^M} \frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}}$$

$$\text{con } \lambda_3^2 = k_M \left(\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \right) \text{ y } g_3 = 1 - \frac{\tanh(\lambda_3 r_3)}{\lambda_3 r_3}$$

$$\text{Y la constante es: } F = \frac{x^W - x^M \frac{1}{D_1^W} + \frac{x^F}{D_2^W} \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}}$$

De la solución de las ecuaciones han surgido tres constantes que en realidad se encuentran relacionadas con parámetros físicos del sistema. Las constantes A, B y F tienen el carácter desde el punto de vista global de aparentes, pero contienen parámetros físicos.

Ahora, si adicionalmente se acepta que: $C = C_1^0 + C_2^0$. Entonces en atmósferas binarias los coeficientes de difusión de reductor y de reductor oxidado para cada óxido serán iguales. El análisis anterior sólo ha proporcionado un perfil de concentración del reductor y del reductor oxidado en la esfera, pero al manejar flujos, se conoce la rapidez de avance de las interfases r_1 , r_2 y r_3 mediante las tres ecuaciones diferenciales acopladas siguientes:

$$\frac{\frac{A}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_0}}{\frac{B}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}} = -\rho_1 r_1^2 \frac{\partial r_1}{\partial t}, \quad \frac{\frac{B}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}}{\frac{F}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2}} = -\rho_2 r_2^2 \frac{\partial r_2}{\partial t} \quad \text{y} \quad \frac{F}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2} = -\rho_3 r_3^2 \frac{\partial r_3}{\partial t}$$

En donde ρ es la concentración de oxígeno en el pelet para cada óxido y depende de la composición química del pelet y la relación entre las posiciones de las interfases y el grado de reducción está dada por la estequiometría de cada óxido a través de la expresión:

$$R = 1 - 0.7039775 \left(\frac{r_1}{r_0} \right)^3 - 0.1849114 \left(\frac{r_2}{r_0} \right)^3 - 0.1111111 \left(\frac{r_3}{r_0} \right)^3$$

Entonces se tiene que la cinética de reacción se conoce cuando se conocen las siete constantes aparentes; A, B, F, λ_1 , λ_2 , λ_3 y D_1^F/h_1 .

La cinética de reducción con ésto se encuentra completamente definida. Se conocen x^F , x^W , x^M , C_1^0 y C_2^0 por lo que las incógnitas son los coeficientes de difusión, las constantes de reacción y el coeficiente de adsorción. Se aprecia que son muchas las constantes que involucra el proceso, pero mediante la agrupación de las variables y llevando a cabo pruebas separadas de reducibilidad para cada una de las etapas de reducción se puede obtener el valor de las constantes.

La ventaja que tiene este tratamiento es que permite seguir la reducción (una vez caracterizado el pelet) de cualquier condición reductora, y además puede ser integrado a un lecho de reducción formado por muchos pelets, incluyendo la descripción térmica del proceso. La validación de este modelo requiere la realización de pruebas de reducibilidad en que el pelet se somete a condiciones reductoras diferentes con la finalidad de obtener los parámetros experimentales que el modelo requiere.

REDUCIBILIDAD

La propiedad que tiene un óxido de perder su oxígeno, o de reducirse frente a un agente reductor se conoce como reducibilidad, y está influida por el tamaño de partícula, la forma, la distribución de fases, la densidad, la porosidad y la microestructura cristalina. La reducibilidad de un mineral usualmente se obtiene mediante experimentos que consisten en hacer pasar un gas reductor de prueba a través de un lecho de mineral, y se grafica la pérdida en peso contra el tiempo. Como se conoce cual es la masa de oxígeno removible se pueden presentar los resultados en términos de grado de reducción. Los resultados se presentan en forma de gráficas en la que se muestra el grado de reducción contra el tiempo para una atmósfera dada como la de la figura 2, la cual corresponde a un proceso llevado hasta hierro metálico, pero lo mismo se puede hacer para cada una de las tres etapas de reducción utilizando diferentes condiciones de reducción.

**Pruebas de reducibilidad
Investigación y Desarrollo**

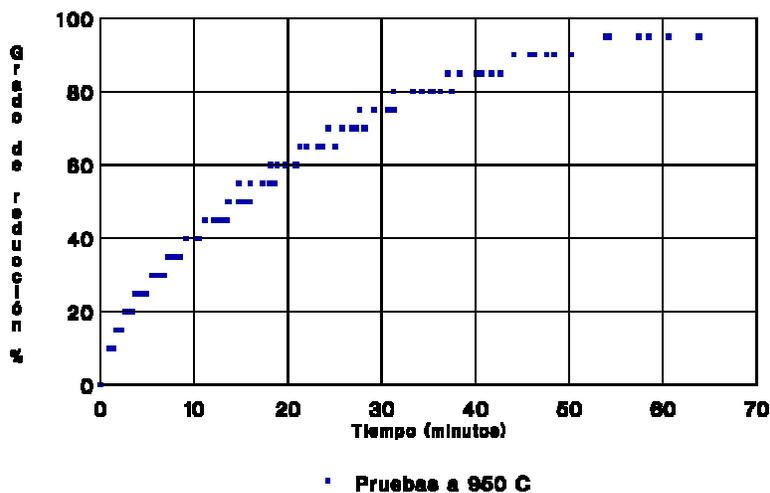


Figura 2. Prueba de reducción de 500 gr. de pelet proveniente de la mina de Alzada a 950°C con una mezcla 55% H₂, 21% CO, 14% CO₂ y 10% N₂ a 55 litros/minuto.

El equipo experimental que se requiere consiste en un horno, reactores para colocar el mineral instrumentación y control. Debe ser posible variar la temperatura, el tipo de atmósfera, el flujo de gas, la presión del gas y simular cargas (Figura 3). La rutina normalmente consiste en pesar los pelets y colocarlos dentro de un reactor como el que se muestra a la derecha de la figura 3 y luego colocarlo dentro de un horno. Durante la prueba este reactor está suspendido por una balanza para registrar el cambio en peso.

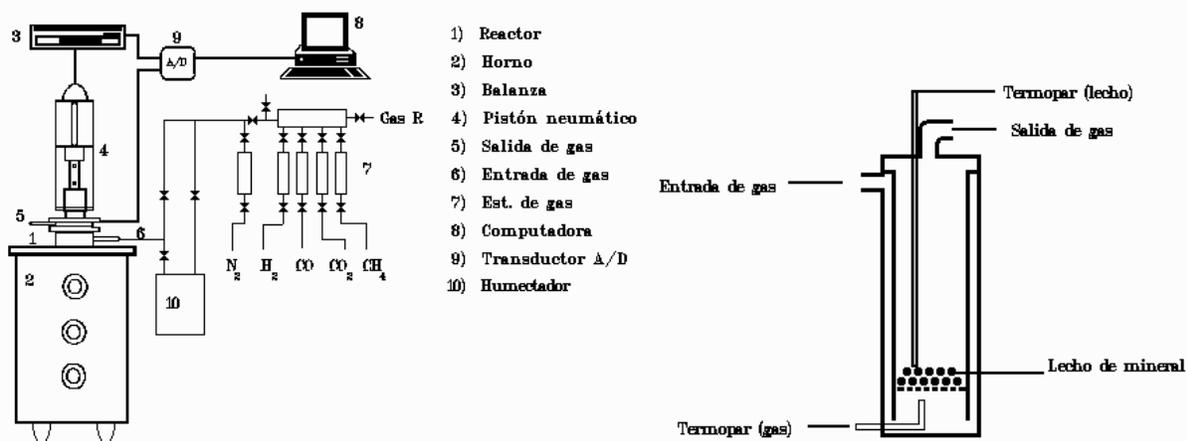


Figura 3. Esquema del equipo para la prueba de reducibilidad, a la izquierda se observa la posición del lecho de pelet dentro del reactor.

DETERMINACION DE LAS CONSTANTES EN UN LECHO

La prueba de reducibilidad resulta muy útil cuando se buscan parámetros de comparación entre un mineral y otro, pero lo que realmente ocurre dentro de un reactor es que en la entrada el gas tiene un potencial reductor alto que permite reducir el mineral hasta hierro,

pero conforme la temperatura disminuye, tanto por las reacciones endotérmicas como por la transferencia de calor del gas al pelet, el potencial reductor del gas sólo permite obtener wustita (si se encuentra en el rango de temperatura), después magnetita.

Ningún proceso que utilice un lecho para reducir podrá evitar que lo anterior ocurra, entonces para poder inferir el comportamiento del mineral dentro del reactor partiendo de pruebas de reducibilidad es necesario que éstas sean fraccionadas, es decir, que las pruebas sigan las etapas que se tienen en un reactor. Si se supone que la composición del agente reductor y la temperatura no cambian durante la prueba y se hacen pruebas individualizadas de reducción, es decir si se utiliza una atmósfera que sea capaz de reducir únicamente hasta magnetita, o hasta wustita partiendo de magnetita o hasta hierro partiendo de wustita se tendría que para cada etapa la expresión:

$$\frac{\text{Constante}}{\frac{1}{g_i r_i} - \frac{1}{r_{i-1}}} = -\rho_i r_i^2 \frac{\partial r_i}{\partial t} \text{ en donde: } \text{Constante} = \frac{C_1^0 - x^j C_2^0}{\frac{1}{D_1^j} + \frac{x^j}{D_2^j}}$$

El subíndice i corresponde a cada una de las interfases (1, 2 ó 3) mientras que j corresponde a cada una de las reacciones (F, W ó M), así que el sistema de ecuaciones acopladas se reduce a una sola ecuación para cada etapa. Una ventaja de esto es que la ecuación diferencial para una sola etapa si tiene una solución analítica, por lo que las constantes (A, B y F) pueden ser calculadas sobre la base de datos experimentales. Los valores de λ_i que proporciona g_i se calculan mediante ajuste.

Basándose en lo anterior resulta relativamente sencillo obtener las constantes cinéticas, sin embargo mantener la temperatura de la muestra es difícil ya que la reducción es un proceso fundamentalmente endotérmico y dadas las condiciones de transferencia de calor no es posible suministrar la energía necesaria para compensarlo. Esto se puede apreciar mejor en la figura 4. Estas gráficas se leen de derecha a izquierda, mostrando la temperatura del lecho de pellets mientras se lleva a cabo la reducción, el caso de la izquierda es con hidrógeno, mientras que el de la derecha es con monóxido de carbono. La M indica el paso a magnetita, luego la W corresponde a wustita y finalmente la F indica la reducción a hierro. Nótese la gran disminución de temperatura que se tiene durante la reducción de wustita con hidrógeno en tanto con monóxido no hay tal disminución. Así el tipo de gases que se utilice tiene gran influencia sobre que tan constante es la temperatura.

Las variables A, B y F están afectadas por la temperatura debido a su relación con los coeficientes de difusión y las constantes de equilibrio y ya que no es posible mantener la temperatura constante la única manera de considerar el efecto es integrar el modelo

$$\frac{\text{Constante}}{\frac{1}{g_i r_i} - \frac{1}{r_{i-1}}} = -\rho_i r_i^2 \frac{\partial r_i}{\partial t}$$

a un modelo térmico, de manera que se tenga un sistema acoplado.

Una dificultad es que en este caso es que las constantes deben ser evaluadas a través de un método numérico, y que por lo tanto los parámetros relativos a la transferencia de calor deben ser bien conocidos con la finalidad de no introducir nuevas variables al sistema.

De cualquier modo, dado que el modelo se basa en parámetros físicos, el valor de arranque para el método numérico puede ser tomado de el cálculo a temperatura

constante y necesariamente los valores que se obtengan deben corresponden con la relación que estos parámetros tienen con los coeficientes de difusión y las constantes de equilibrio a través de:

$$\text{Constante} = \frac{C_1^0 - x^j C_2^0}{\frac{1}{D_1^j} + \frac{x^j}{D_2^j}}$$

Es decir que si se utilizan valores típicos para los coeficientes de difusión, las constantes de equilibrio y la concentración de agente reductor, los valores obtenidos deben estar en el orden de los que se obtengan mediante el método numérico.

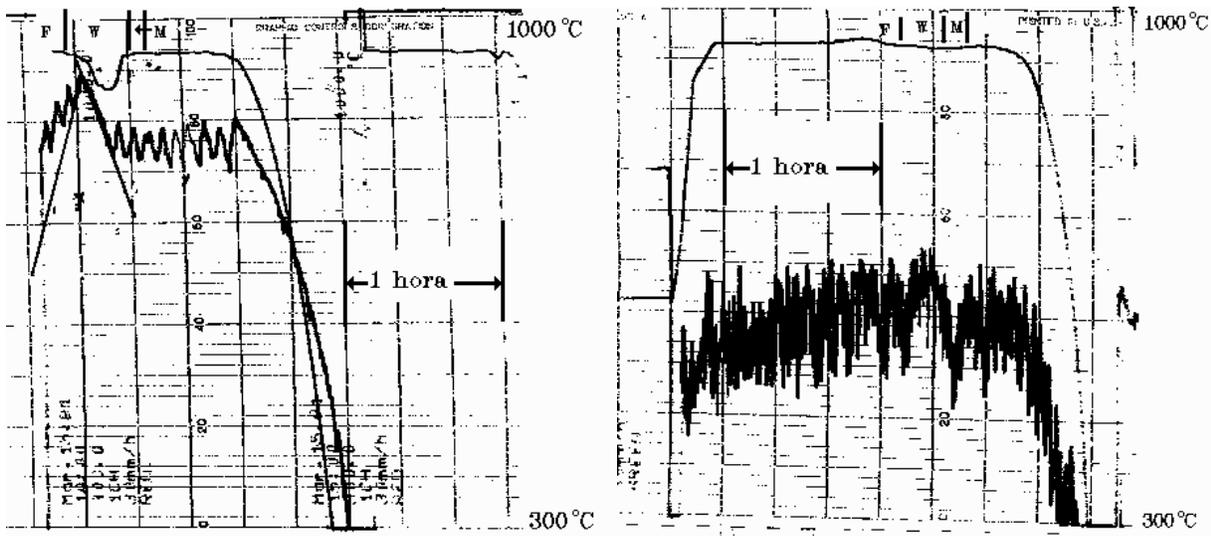


Figura 4. Gráfica de temperatura contra tiempo para dos tipos de prueba, a la izquierda con hidrógeno y a la derecha con monóxido de carbono. Léanse de derecha a izquierda.

La figura 5 muestra un pelet real reducido en las condiciones de la figura 2. La parte oscura es wustita y la blanca es hierro metálico, compárese la posición de la interfase wustita/hierro con el valor r_1 que se muestra en la figura 6.



Figura 5. Pelet real reducido con las condiciones de la figura 2. El centro negro es wustita mientras que la parte blanca es hierro metálico.

La figura 6 muestra las posiciones relativas de las interfases de reacción para las condiciones de la figura 2 y calculadas a partir de los valores obtenidos en experimentos de una sola etapa.

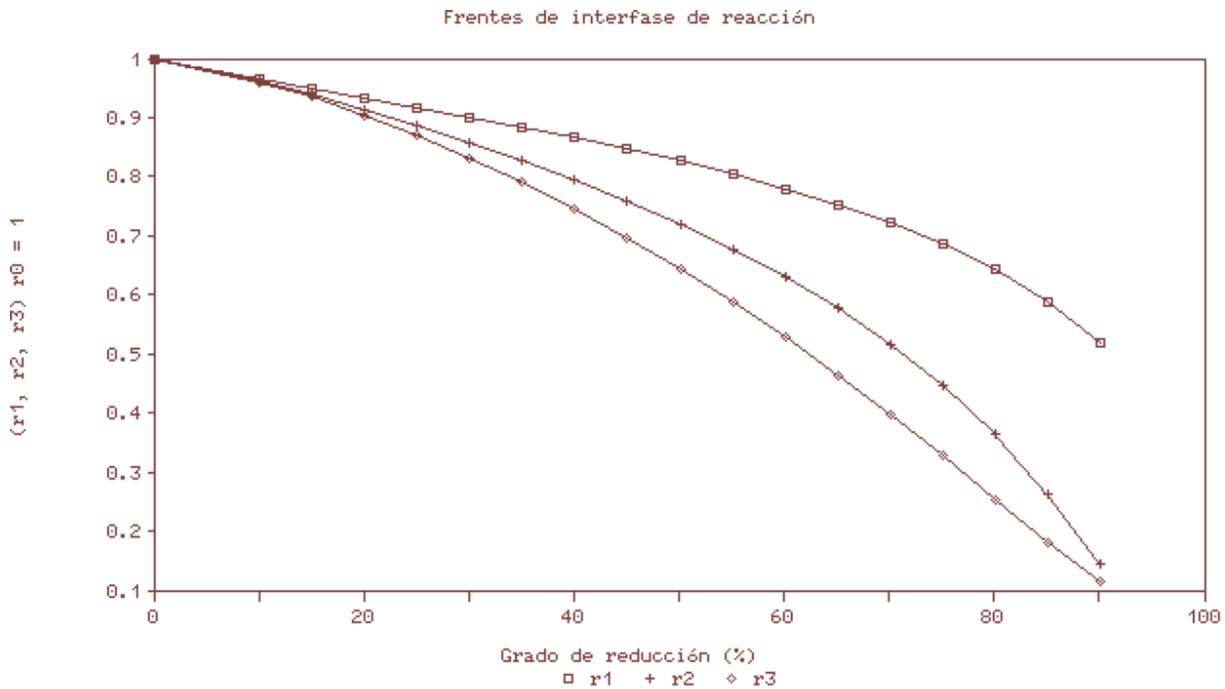


Figura 6. Posiciones relativas de las interfases calculadas a partir de las pruebas de una sola etapa para las condiciones de la figura 2.

COMENTARIOS FINALES

El modelo cinético presentado en este trabajo reproduce la reducción obtenida experimentalmente, además, con el análisis de los pelets reducidos se confirma la hipótesis que la reducción es topoquímica en etapas. Dentro de un proceso de reducción en lecho, como el que se ha descrito, el gas tiene la tarea de calentar y reducir el mineral por lo que varía su potencial de reducción (debido a que cambia su temperatura y composición) y en consecuencia dentro del lecho existe una región en que la reacción de reducción corresponde termodinámicamente a una etapa en particular, pero después, independientemente del tipo de lecho, fijo o móvil, el pelet que se encuentra en la región descrita pasa a otra donde el potencial de reducción pasa a la etapa siguiente, la cual se inicia mientras la anterior continúa en el caso de no haber sido concluida.

Ahora, en el mejor de los casos, cuando se tiene una atmósfera lo suficientemente rica para reducir a hierro, dentro del pelet los productos de reacción no tienen esta capacidad y entonces reducirán sólo hasta wustita, y los productos de esta reacción a su vez tendrán potencial para reducir únicamente hasta magnetita, por lo que siempre existirá un período en el que ocurren las tres etapas simultáneamente. Individualizar las pruebas es un punto ineludible para evaluar las constantes cinéticas, ya que las variables son analizadas de manera aislada por lo que el número de parámetros es menor y las ecuaciones pueden ser resueltas. Si se utilizaran las constantes termodinámicas de un proceso global se

tendría que una atmósfera que tiene el potencial para reducir de hematita a magnetita, es decir, que puede llegar al 11% de reducción, resultaría inútil mediante este análisis. La simulación de un lecho de reducción utilizando este modelo, hace posible la integración de los efectos térmicos y químicos del sistema gas - pelet - reactor y por lo tanto permiten que un modelo cinético como el que se ha descrito en a lo largo de este trabajo pueda ser útil para encontrar constantes a nivel laboratorio que puedan ser utilizadas para simular un proceso de planta piloto o industrial.

REFERENCIAS

- 1- Bogdandy (L.), Engell (H.J.).- The Reduction of Iron Ores.-New York: Springer-Verlag, 1971, p.576
- 2- Turkdogan (E.T.), Vinters (J.V.).- Reducibility of iron ore pellets and effect of additions. Canadian Metallurgical Quarterly, 1973, v. 12, n1 1
- 3- Seth (B.B.L), Ross (H.U.).- Application of a generalized rate equation to the gaseous reduction of iron oxide. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 5, n1 4, p. 315-328
- 4- Okura (A.).- A study of non isothermal reduction of iron ores. Tetsu-to-Hogane, 1975, v. 61, n1 9, p. 2151-2159
- 5- Seth (B.B.L.).- Kinetics of hydrogen reduction of ferric oxide briquettes. Journal of the Iron and Steel Institute, August 1969, p. 1104-1109
- 6- Lahiri (A.K.), Seshadri (V.).- Kinetics of reaction of porous solid with gas. Journal of the Iron and Steel Institute, November 1968, p. 1118-1123
- 7- McKewan (W.M.).- Kinetics of iron ore reduction. Transactions of the metallurgical society of AIME, December 1958, v. 212, p. 791-793
- 8- McKewan (W.M.).- Kinetics of iron ore reduction. Transactions of the metallurgical society of AIME, February 1960, v. 218, p. 2-6
- 9- Kawasaki (E.), Sancrainte (J.), Walsh (T.J.).- Kinetics of reduction of iron oxide with carbon monoxide and hydrogen. AIChE Journal, March 1962, v. 8, n1 48, p. 48-52
- 10- Smith (N.D.), McKewan (W.M.).- Blast furnace, coke oven and raw materials. Comm. Proc., 1961, v. 21, n1 3
- 11- Yagui (T.), Ono (Y.).- A method of analysis for reduction of iron oxide in mixed control kinetics. Iron and Steel Institute of Japan, 1968, p. 377-381
- 12- Trushenski (S.P.), Li (K.), Philbrook (W.O.).- Non-Topochemical reduction of iron oxides. Metallurgical Transactions, May 1974, v. 5, p. 1149-1158
- 13- Szekely (J.), Evans (J.).- . Metallurgical Transactions, 1971, v. 2
- 14- Yu (K.O.), Gillis (P.P.).- Mathematical simulation of direct reduction. Metallurgical Transactions B, March 1981, v. 12B, p. 111-120
- 15- Trushenski (S.P.).- .Ph. D. Thesis: Carnegie - Mellon University, PA., 1971
- 16- Tsay (Q.T.), Ray (W.H.), Szekely (J.).- The modeling of hematite reduction with hydrogen plus carbon monoxide mixtures: Part I: Behavior of Single Pellets. AIChE Journal, November 1976, v. 22, n1 6, p. 1064-1079
- 17- Tokuda (M.), Yoshikoshi (H.), Ohtani (M.).- Kinetics of the reduction of iron ore. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, May 1973, v. 13
- 18- Hara (Y.).- Mathematical model of the shaft furnace for reduction of iron ore pellet. Tetsu-to-Hogane, 1976, v. 62, n1 3, p. 315-323
- 19- Hara (Y.), Kondo (S.).- Kinetics of reduction of iron oxide pellets with hydrogen at low temperatures. J. Japan Institute Metals, 1967, p. 300-310
- 20- Yagui (J.), Omori (Y.).- Theoretical analysis of the reduction of iron oxide pellets in a stationary bed. Tetsu-to-Hogane, 1969, v. 55, n1 11
- 21- Okura (A.), Matsushita (Y.).- Reduction rate of the iron ores in the fluidized bed reactor. Tetsu-to-Hogane Overseas, September 1964, v. 4, n1 3, p. 275-279
- 22- McKewan (W.M.).- Reduction kinetics of magnetite in H₂-H₂O-N₂ mixtures. Transactions of the metallurgical society of AIME, February 1961, v. 221, p. 140-145
- 23- McKewan (W.M.).- Reduction kinetics of hematite in hydrogen- water vapor-nitrogen mixtures. Transactions of the metallurgical society of AIME, February 1962, v. 224, p. 2-5

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al CONACYT y a la empresa HYLSA SA de CV, en particular al Departamento de Investigación y Desarrollo en Reducción Directa por su apoyo en la realización de este trabajo.