

CINÉTICA DE REDUCCIÓN DE UNA CASCARILLA DE ÓXIDO DE HIERRO CON MEZCLA GASEOSA CO-H₂

A. Esguerra*, W. Barona**

Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia

E-mail: adriarce@univalle.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se reportan los resultados de la evaluación de la reducibilidad y cinética de reducción de una cascarilla de óxido de hierro compuesta de 73,71% de wustita y 26,29% de magnetita –subproducto de la fundición de lingotes de acero- para obtener polvo de hierro metálico, material que se puede utilizar como materia prima para la fabricación de piezas metálicas por medio de la metalurgia de polvos-. La cascarilla fue molida por 40 horas en un molino de bolas y caracterizada por medio de granulometría láser, difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido, y posteriormente fue sometida al proceso de reducción variando la temperatura, el tiempo y la atmósfera de reducción. Las temperaturas empleadas fueron 800 y 900 °C; los tiempos de 0.2, 1, 1.5, 2 y 3 horas y las atmósferas reductoras 35%H₂-15%CO-50%N₂ y 35%CO-15%H₂-50%N₂. Se presentan las ecuaciones cinéticas del proceso de reducción de la calamina procesada siguiendo los lineamientos propuestos por Gardner para las dos atmósferas de trabajo y en las condiciones experimentales desarrolladas. De igual manera se encontró que a mayor temperatura, tiempo y porcentaje de hidrógeno en la mezcla gaseosa se incrementa la cinética de reducción de la calamina, obteniéndose más hierro metálico en las muestras.

Tópico: Tópico 1: Metalurgia Extractiva

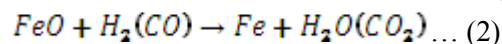
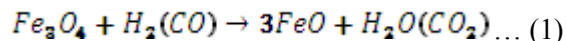
Palabras claves: cinética, reducción química, óxido de hierro

1. INTRODUCCIÓN

La cascarilla de óxido de hierro es una costra compuesta de varios de los óxidos del hierro, que se forma durante la laminación o el enfriamiento de lingotes fundidos de acero. Después de formarse sobre el acero caliente, se cuartea durante su enfriamiento y las fisuras resultantes provocan que la cascarilla se desprenda.

El proceso de reducción consiste en llevar el óxido a forma de polvo y posteriormente someterlo a reacciones termoquímicas con los gases reductores, teniendo en cuenta que el aumento de la temperatura favorece termodinámicamente a la espontaneidad de las reacciones.

Las reacciones involucradas son:



El proceso de reducción depende de la temperatura, el tiempo, la morfología de los óxidos y la naturaleza de la atmósfera reductora. Con respecto a la temperatura y al tiempo, lo que generalmente se ha observado es que el incremento en cualquiera de estos parámetros conlleva mayores tasas de reducción [1, 2]. Esto debido a que la temperatura aumenta la difusividad y el tiempo conlleva mayor exposición al gas reductor. Con respecto al gas reductor se ha encontrado que un mayor contenido de hidrógeno también conlleva aumento en la tasa de reducción [3, 4, 5]. Una de las causas de esto es que tanto el átomo como la molécula de hidrógeno son más pequeños que el átomo de carbono o la molécula de monóxido de carbono, por lo que también se ve favorecida su difusividad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La cascarilla recién llegada de la planta (**Figura 1**) es sometida a secado a una temperatura alrededor de 110°C por 2 horas. Posteriormente la cascarilla es sometida a molienda en un molino de bolas (90 cuerpos molidores pequeños y 10 cuerpos molidores grandes) por 40 horas. El polvo resultante se caracteriza por medio de Granulometría láser –para conocer su distribución granulométrica-, Difracción de Rayos X –para conocer su composición química- y Microscopía Electrónica de Barrido –para conocer su morfología-.



Figura 1. Cascarilla de óxido de hierro al llegar de la planta siderúrgica

En la **Figura 2** se muestra la curva de distribución granulométrica de la cascarilla molida. Como puede verse, 10% de las partículas poseen tamaños menores que 7 μm , 50% menor que 40 μm y 90% menor que 100 μm . El valor de área específica superficial es de 0,339 m^2/g .

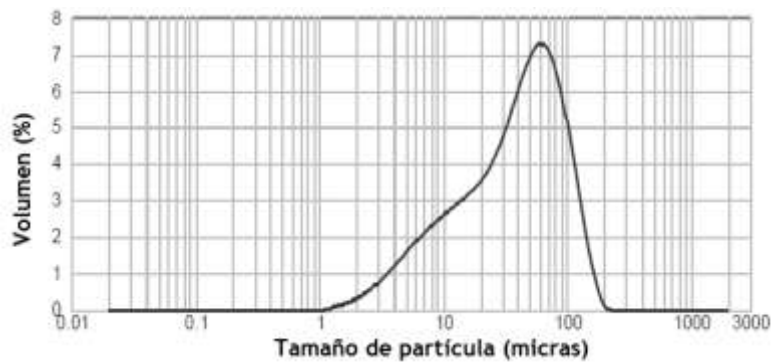


Figura 2. Distribución granulométrica de la muestra de calamina molida

Para evaluar la composición química de las muestras reducidas y del óxido puro se llevaron a cabo experimentos de Difracción de Rayos X en un difractómetro D8-Advance. El barrido se hizo de 20 a 80° en pasos de 0,02° y 3 segundos/paso y el refinamiento de los difractogramas se llevó a cabo con el Programa GSAS. En la **Figura 3** se muestra el difractograma de la cascarilla de óxido de hierro, cuya refinación muestra que la composición química de la misma es 73,71% de Wustita y 26,29% de Magnetita. La sonda EDS muestra también que la calamina tiene algunas impurezas, como Ca, Cr, Mn, Si y Cu.

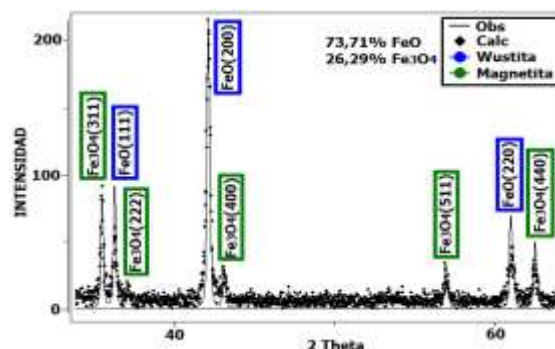


Figura 3. Difractograma del óxido puro

En la **Figura 4** se muestra la morfología de la calamina molida, en la cual se observa la estructura angulosa típica de la molienda de materiales frágiles.

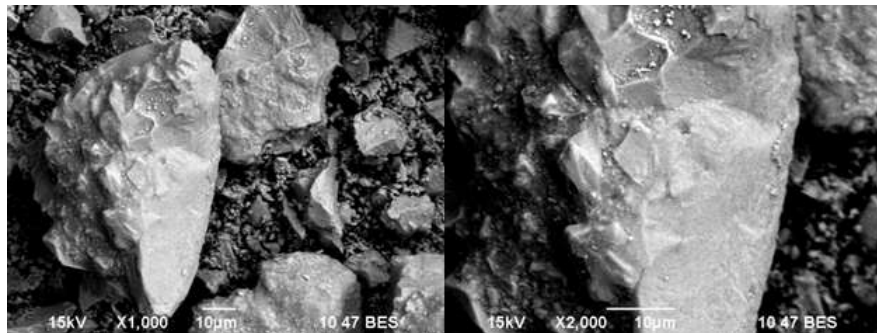


Figura 4. Morfología de la calamina molida

El proceso de reducción se llevó a cabo en un reactor (**Figura 5**) que consta de una cámara de pre-calentamiento de los gases de arrastre y reductores –los cuales se mueven por sus respectivos serpentines- y una cámara de reducción, que consta de una flautilla que dispersa el gas en toda la cámara. El proceso de reducción es en lecho fijo.

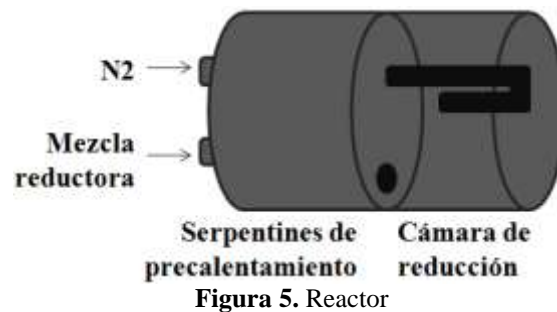


Figura 5. Reactor

La reducción de la calamina se llevó a cabo a temperaturas de 800 y 900 °C; tiempos de 0.2, 1, 1.5, 2 y 3 horas; a dos atmósferas diferentes: atm 1 (35% H_2 -15% CO -50% N_2) y atm 2 (35% CO -15% H_2 -50% N_2). El tiempo de homogenización a la temperatura de reducción –previo al proceso- fue de 1 hora. La rata de calentamiento fue, para alcanzar la temperatura de 800 °C: de 25 a 300 °C, a 50 °C/min; de 300 a 500 °C, a 25 °C/min; de 500 a 650 °C, a 10 °C/min; y de 650 a 800 °C, a 5 °C/min. Para alcanzar la temperatura de 900 °C: de 25 a 400 °C, a 50°C/min; de 400 a 550 °C, a 25 °C/min; de 550 a 750 °C, a 10 °C/min; y de 750 a 900 °C, a 5 °C/min.

El refinamiento de los difractogramas se llevó a cabo con el programa GSAS y la fuente de los patrones utilizados es el American Institute of Crystallography.

Para evaluar la cinética de reducción se aplicó el método propuesto por Gardner, que consiste primero en graficar x (% de hierro en la muestra reducida) versus t (el tiempo de proceso), y por el método de mínimos cuadrados calcular el valor de m –la pendiente-. Dependiendo del valor de m se ubicó el mecanismo de reacción y se halló la relación algebraica que lo representa. Posteriormente se calcularon los valores de rata de reducción k , el factor pre-exponencial k_0 y la energía de activación para escribir las ecuaciones de cinética de reducción [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Figura 6** se muestran la gráficas de Temperatura versus tiempo para las muestras tratadas en la atmósfera 1 y atmósfera 2, respectivamente.

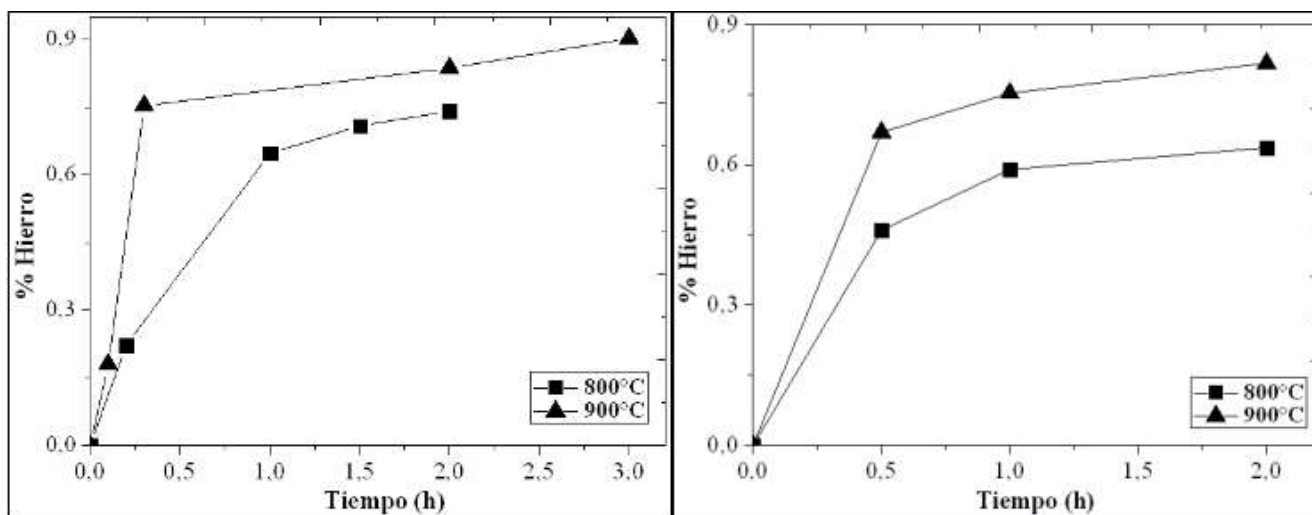


Figura 6. Temperatura versus tiempo de las muestras tratadas en la atm 1(der.) y atm 2 (izq.)

En estas gráficas puede observarse el efecto de la temperatura, el tiempo y la atmósfera de reducción en la reducibilidad de los óxidos del hierro.

Tanto en las muestras tratadas en la atmósfera 1 como en la atmósfera 2 puede observarse que a medida que se incrementa el tiempo de proceso aumenta la cantidad de hierro metálico en las muestras reducidas, a expensas de los óxidos. Por lo que se concluye que a mayor tiempo de reducción mayor contenido de hierro en las muestras y menor cantidad de óxidos. Esto se muestra en la **Figura 7**, donde se observa la evolución de las muestras tratadas en la atmósfera 1 a 800°C, según la microscopía óptica (la matriz –fase negra- es resina; la parte más clara es el hierro –que se encuentra en la periferia de las partículas-; y la parte más oscura es el óxido remanente). Esto es debido a que a mayor tiempo de reducción, las partículas de óxido de hierro se ven expuestas en mayor medida a los agentes reductores –Hidrógeno y Monóxido de Carbono-. Las investigaciones precedentes muestran que la reducción es inicialmente un proceso controlado por la superficie, pero después de que una delgada capa de óxido de hierro menor o hierro mismo se forma en la superficie de la partícula, el mecanismo pasa a ser difusivo. El estado inicial del proceso de reducción conlleva la nucleación bidimensional y el crecimiento de estos núcleos en la interfase gas-óxido de hierro (transformación de la red cristalográfica del óxido de Hierro en la red cristalográfica del Hierro) [1]. En la **Figura 7** también se observa que a medida que el gas reacciona para formar metal puro, la interfase del óxido se hace más profunda y, consecuentemente, el gas debe penetrar más profundamente al interior de la partícula para continuar con la reducción del óxido, haciéndose el tiempo una variable importante en la cinética de reducción. Por lo que se concluye que los eventos siguen un comportamiento tipo Arrhenius.

Con respecto a la temperatura, en general se puede afirmar que a mayor temperatura, para iguales tiempos de reducción, se obtiene más cantidad de hierro. Es así como se muestra en la **Figura 6**. En estas condiciones la frecuencia de vibración de los átomos de la red cristalina del óxido es mayor, por lo que la movilidad de los átomos reductores al interior de las partículas es mayor, promoviendo tasas de reducción más elevadas.

Con respecto a la atmósfera de reducción, tal como se reporta en la literatura [3, 4, 5] la cinética de reducción de las muestras tratadas en la atmósfera 1, la cual es más rica en Hidrógeno, es mayor que aquella de las muestras tratadas en la atmósfera 2, que es más rica en Monóxido de Carbono. El mayor efecto en la cinética de reducción de la mezcla rica en H₂, comparado con el efecto de la mezcla más rica en CO, puede explicarse con base en el tamaño de dichas moléculas, ya que tanto el tamaño atómico como molecular favorece la difusión del Hidrógeno hacia el interior de las partículas sólidas. Además, como reporta la literatura, el Hidrógeno puede consumir el oxígeno adsorbido en la superficie de la partícula –el resultante de la descomposición de la molécula de CO adsorbida en la superficie-, aumentando así la tasa de disociación del Monóxido de Carbono y, debido a la formación del complejo activado COH, de nuevo gracias a la presencia del Hidrógeno, se ve favorecida la tasa de adsorción del Monóxido de Carbono.

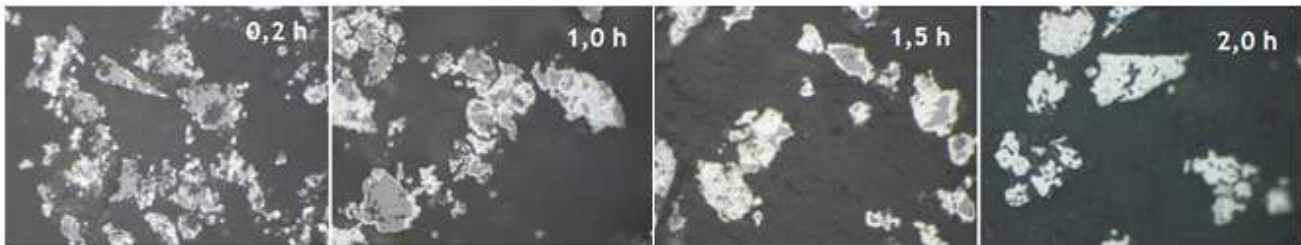


Figura 7. Evolución de las muestras tratadas en la atmósfera 1 a 800°C

Llevando a cabo el análisis de curvas propuesto por Gardner se obtienen los siguientes resultados, representados en la Figura 8.

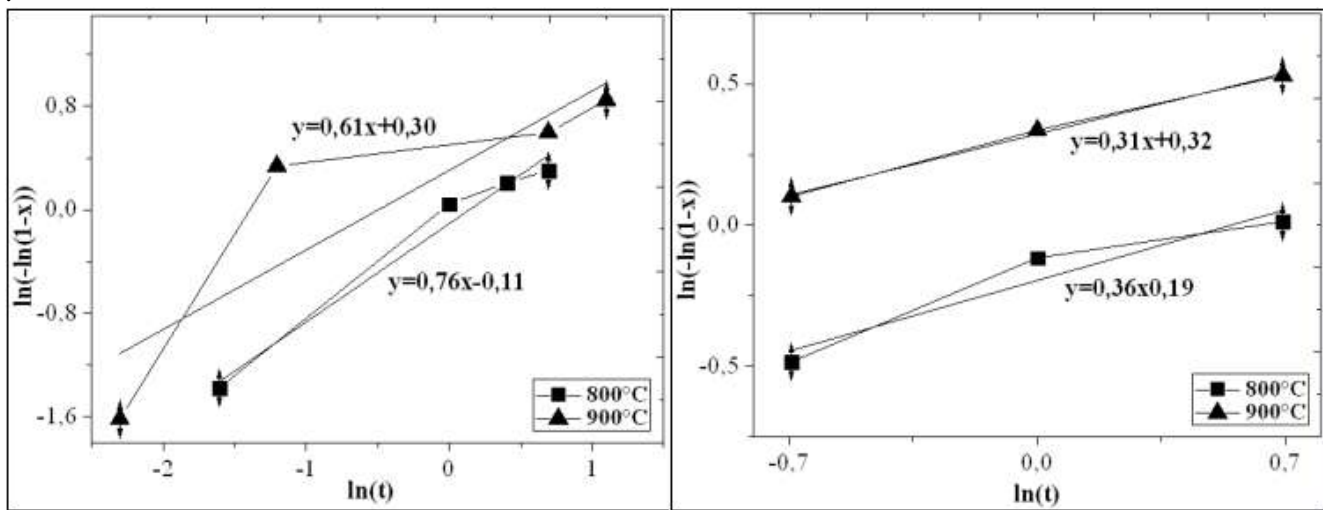


Figura 8. Análisis de Curvas propuesto por Gardner para las muestras tratadas en las atmósferas 1 y 2

Así, comparando los valores de las pendientes, m, obtenidos de las líneas de tendencias, con los valores de la literatura [6], se obtiene (Tabla 1):

Tabla 1. Mecanismo de reacción de la reducción de las muestras

Muestras	m	Mecanismo de reacción	Forma Integrada
Atm1/800°C	0,76	Difusión bi-dimensional	$(1-x)\ln(1-x) = kt$
Atm1/900°C	0,61	Difusión uni-dimensional	$x^2 = kt$
Atm2/800°C	0,31	Difusión tri-dimensional-1	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = kt$
Atm2/900°C	0,36	Difusión tri-dimensional-1	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = kt$

Ahora, aplicando el método de mínimos cuadrados para calcular la constante de rata de reducción k según cada ecuación y teniendo en cuenta que para cada temperatura hay una constante de rata de reducción, se calcula, de nuevo por el método de mínimos cuadrados, la Energía de Activación –la energía mínima necesaria para que se lleve a cabo la reacción química- y el valor del factor pre-exponencial, para cada proceso según la atmósfera trabajada. Esto se hace calculando la pendiente de la gráfica de ln(k) vs 1/T, según la ecuación (3). De esta manera se calculan las ecuaciones respectivas de cada mecanismo de reacción.

$$\frac{dx}{dt} = kf(x), k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots (3)$$

Aunque el valor de la pendiente ubica a las muestras tratadas en la atm1 y a 800°C entre 0,62 y 1,00, entre los mecanismos de “difusión uni-dimensional” y “reacción de primer orden”, debido a cálculos realizados y al aporte del análisis morfológico, donde se muestra un crecimiento de núcleos tipo película, estas muestras son tratadas como de pendiente 0,57 correspondiente al mecanismo de “difusión bi-dimensional” (**Figura 9**). La ecuación que representa estos procesos es:

$$(1 - x)\ln(1 - x) = 25,89e^{-\frac{29781,4}{RT}} t \dots (4)$$

La línea de progresión del análisis de Gardner para la muestra tratada en la atmósfera 2 a 900°C es de 0,61, lo cual lo ubica en el mecanismo de reducción por medio de “difusión uni-dimensional”. La ecuación que representa este proceso es:

$$x^2 = 25,89e^{-\frac{29781,4}{RT}} t \dots (5)$$

Las muestras tratadas en la atmósfera 2, a 800 y 900°C, experimentaron la reducción por medio de un mecanismo de reacción de difusión tridimensional, lo que indica que los núcleos crecieron tanto en el plano de las partículas, como en la dirección perpendicular al mismo, dando una apariencia final de tipo *whisker* (**Figura 10**). La ecuación que representa estos procesos es:

$$[1 - (1 - x)^{1/3}]^2 = 1,46e^{-\frac{3118,8}{RT}} t \dots (6)$$

Según esto, la energía de activación E_a para los procesos llevados a cabo en la atmósfera 1 es de 29,78 kJ/mol y en la atmósfera 2 de 3,11 kJ/mol. Comparando con los valores de la literatura [7] –en general los valores de E_a para procesos de reducción de óxidos de hierro con CO están alrededor de 15 kJ/mol, mientras que los valores realizados con H_2 tienen valores que rondan los 90 kJ/mol- puede decirse que el CO le disminuye la Energía de activación a los procesos llevados a cabo con H_2 , y que el hidrógeno, a su vez, le aumenta la energía de activación a los procesos realizados con CO.

En lo que respecta a la morfología de reducción lo que la define es la temperatura y el potencial de reducción de las superficies de los óxidos –el potencial es la relación CO/CO_2 y H_2/H_2O -. Con la temperatura se controla la movilidad de los iones en la red del óxido metálico; y con el potencial de reducción se controla la velocidad de descomposición del oxígeno en la superficie del óxido [8].

En la **Figura 9** se muestra el seguimiento de la morfología de reducción de la cascarilla de óxido de hierro llevada a cabo en las atmósfera 1 (35% H_2 -15%CO-50% N_2) a 800 y 900°C. Para el proceso llevado a cabo a 800°C puede observarse una morfología de tipo película densa, la cual es típica de procesos llevados a cabo a temperaturas bajas y altos potenciales de reducción. La morfología resultante es debido a las bajas velocidades de difusión, lo que obliga a los núcleos a crecer como películas densas. Para el proceso llevado a cabo a 900°C puede observarse una morfología más de tipo *whisker* que de película plana. Esto es debido a que la velocidad de difusión se ha incrementado con el aumento de la temperatura. Y aunque el potencial químico también se incrementa con la temperatura, no lo hace tanto como la difusividad.

En lo que respecta a la utilidad de la morfología para la metalurgia de polvos, la forma idónea es la esférica debido a que mejora el empaquetamiento –cuando se trata de una buena distribución granulométrica- de las muestras a ser prensadas. Por lo que es recomendable, según los datos observados, trabajar a temperaturas intermedias. Temperaturas muy bajas -600-800 °C- proporcionan morfologías de películas densas, por lo que la difusión posterior al interior de las partículas, para continuar con la reducción, se dificulta. Y trabajar con temperaturas superiores -900°C-, proporciona estructuras más de tipo *whisker*, que disminuye la compactabilidad de los polvos en verde –lo que compromete las propiedades mecánicas posteriores de las piezas fabricadas con dichos polvos-.

En la **Figura 10** se hace una comparación de las muestras tratadas por 1 hora a 800°C a las dos diferentes atmósferas. Puede observarse que las muestras tratadas en la atmósfera 1 –más rica en H_2 : 35% H_2 -15%CO-50% N_2 - poseen menos *whiskers* –menos protuberancias- que aquellas tratadas en la atmósfera 2 -más rica en CO: 15% H_2 -35%CO-50% N_2 -. Esto es debido a que los procesos llevados a cabo en atmósferas ricas en CO son controlados por procesos difusivos, mientras que los procesos llevados a cabo en atmósferas ricas en H_2 son controlados por la reacción química.

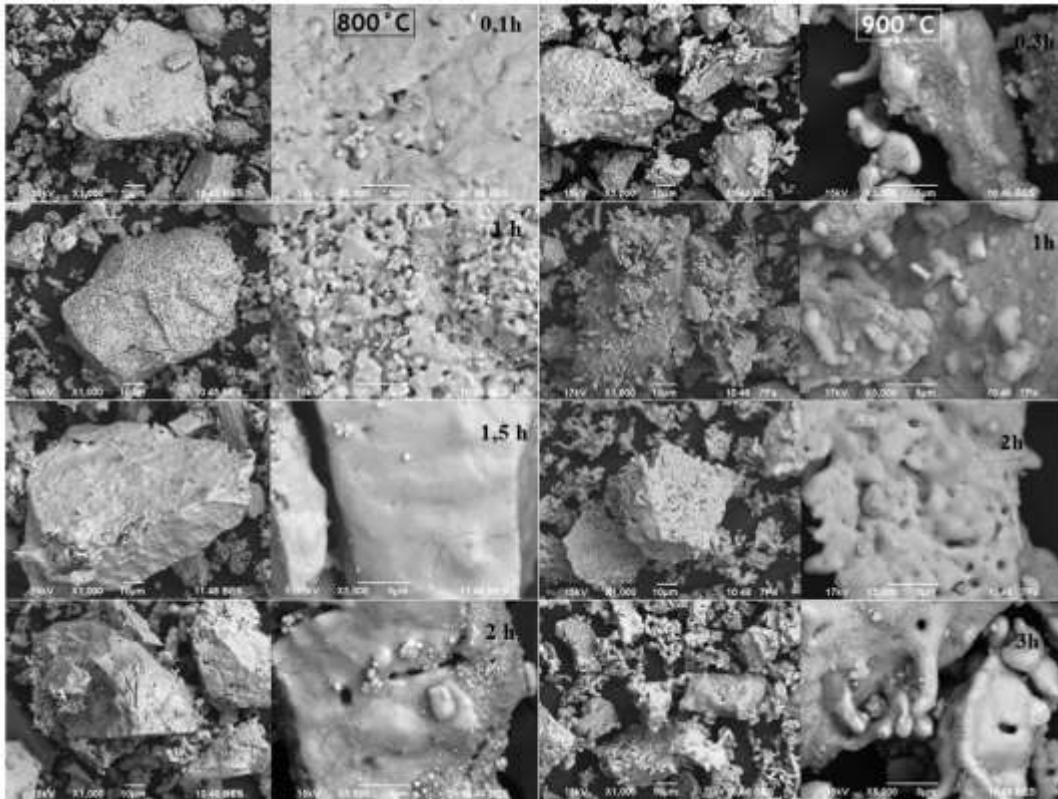


Figura 9. Seguimiento de la morfología de reducción de las muestras tratadas en la atmósfera 1 a 800 y 900°C

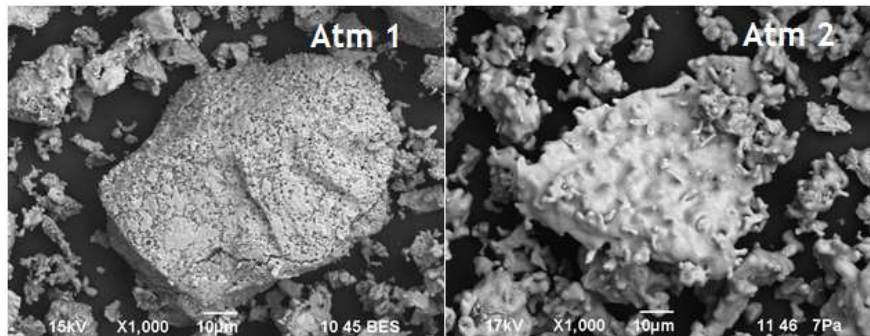


Figura 10. Comparación de las muestras tratadas por 1 hora a 800°C a las dos diferentes atmósferas

4. CONCLUSIONES

- Se presentan las ecuaciones cinéticas del proceso de reducción de la calamina procesada siguiendo los lineamientos propuestos por Gardner para las dos atmósferas de trabajo y en las condiciones experimentales desarrolladas. En la atmósfera 1, a la temperatura de 800°C, se presenta un mecanismo de reacción que corresponde a difusión bidimensional de núcleos; a 900°C la reducción corresponde a una cinética de difusión unidimensional. En la atmósfera 2, a las temperaturas de 800°C y 900°C, la reducción corresponde a una cinética de difusión tridimensional
- La energía de activación para los procesos llevados a cabo en la atmósfera 1 –según los rangos de temperatura y tiempo trabajados en esta investigación- es 29,78 kJ/mol y para la atmósfera 2 de 3,11 kJ/mol. Se deduce que al usar mezclas CO+H₂ para los procesos de reducción de óxidos de hierro la energía de activación varía, haciéndose mayor que cuando se utiliza el CO solo, o menor que cuando se utiliza el H₂ solo

- La temperatura del proceso de reducción y el potencial de reducción CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ afectan considerablemente la morfología del producto de reducción: Con la atmósfera 1 (más rica en H_2) y a 800°C se observa una morfología de tipo película densa, la cual es típica de una reducción a temperaturas baja y altos potenciales de reducción; a 900°C , debido al aumento de la difusividad, el material reducido presenta una morfología más de tipo *whisker* que de película plana; en la atmósfera 2 las morfologías son también de tipo *whisker*, debido al bajo potencial de reducción que presentan
- Los parámetros recomendados para reducir la cascarilla de óxido de hierro son: temperatura de 800°C y atmósfera de reducción rica en H_2 , con el fin de garantizar baja temperatura y alto potencial de reducción. Esto con el fin de evitar una morfología tipo *whisker*, ya que tienden a disminuir la compactabilidad de los polvos en procesos posteriores de la metalurgia de polvos

REFERENCIAS

1. K. Piotrowski and K. Mondal, "Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process", International journal of Hydrogen Energy, 30 (2005), Pp. 1543-1554. (*paper*)
2. M. Valipour, M. Motamed and Y. Saboohi, "Mathematical modeling of the reaction in an iron ore pellet using a mixture of hydrogen, water vapor, carbon monoxide and carbon dioxide: an isothermal study", Advanced Powder Technol., Vol. 17 (2006), No. 3, Pp. 277-295. (*paper*)
3. A. Bonalde, A. Henriquez y M. Manrique, "Kinetics analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent", ISIJ International, Vol. 45 (2005), No. 9, pp. 1255-1260. (*paper*)
4. A. Habermann, F. Winter, H. Hofbauer, J. Zirngast and H. Schenk, "An experimental study on the kinetics of fluidized bed iron ore reduction", ISIJ International, Vol. 40 (2000), No. 10, Pp. 935-942. (*paper*)
5. H. Ono-Nakazato, Y. Tsubone and T. Usiu, "Gaseous reduction behavior of powdered iron ore sinter and analysis on the basis of rist model for fixed bed", ISIJ International, Vol. 42 (2002), n.5, Pp. 482-488. (*paper*)
6. G. Kang, S. Sung and K. Sang, "Reactions kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production" International journal of hydrogen energy, Vol. 33 (2008), Pp. 5986-5995. (*paper*)
7. K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowsk and S. Lalvani, "Reduction of Iron oxide in carbon monoxide atmosphere-reaction controlled kinetics", Fuel Processing Technology, Vol. 86 (2004), Pp. 33- 47. (*paper*)
8. H. Gudenau, D. Senk, S. Wang, K. Martins and C. Stephany, "Research in the reduction of iron ore agglomerates including coal and C-containing dust", ISIJ International, Vol. 45 (2005), n.4, Pp. 603-608. (*paper*)