

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA**



**ESTUDIO COMPARATIVO DE REDUCCION
CARBOTERMICA DE MINERAL DE HIERRO
UTILIZANDO MICROONDAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

P R E S E N T A :

MARIA IDALIA DEL CONSUELO GOMEZ DE LA FUENTE

MONTERREY, N. L.

NOVIEMBRE DE 1994

TM

25853

.M2

FIME

1994

G6



1020070674

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

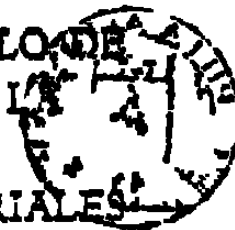
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA**



**ESTUDIO COMPARATIVO DE REDUCCION
CARBOTERMICA DE MINERAL DE HIERRO
UTILIZANDO MICROONDAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**



FONDO TESIS

P R E S E N T A :

MARIA IDALIA DEL CONSUELO GOMEZ DE LA FUENTE

MONTERREY, N. L.

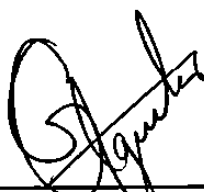
NOVIEMBRE DE 1994

TM
25803
.M2
FINE
1994
76



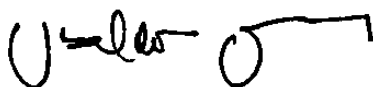
FONDO TESIS

166788



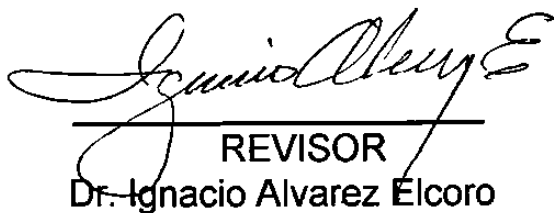
ASESOR

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib



REVISOR

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez



REVISOR

Dr. Ignacio Alvarez Elcoro

*Doy gracias a Dios por llegar a esta
etapa y con todo mi amor dedico este
trabajo a mi familia*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes instituciones por el apoyo que recibí de ellas para la elaboración del presente trabajo.

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo económico.
- A la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Un especial agradecimiento para las siguientes personas que de una u otra manera contribuyeron para que llegara a esta etapa:

- Al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib.
- Al Dr. Ubaldo Ortiz Méndez.
- Al Dr. Ignacio Alvarez Elcoro.
- Al Ing. Ricardo Homa por su apoyo en el análisis de muestras.
- Al Ing. Jorge Luis Carbajal Aldape por su apoyo en el análisis de muestras.
- Al Dr. Abraham Velazco Téllez porque siempre y en todo momento me brindó su apoyo y amistad, gracias.
- A Elva Nelly Gámez quien siempre me brindó su ayuda y amistad, gracias.
- A José Antonio por todos los momentos vividos y por los consejos que siempre me ha brindado, gracias.
- A mi equipo favorito: Ireri, Ana María, Carlos, Julio y Raúl quienes siempre me cuestionaron y animaron para terminar, gracias.
- A mis profesores y compañeros del DIMAT.
- A mi hermana por soportarme diariamente, gracias.

INDICE

RESUMEN	1
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO II. ANTECEDENTES	4
2.1 Introducción	4
2.2 Ingeniería de microondas	5
2.3 Aplicaciones industriales de microondas	5
2.4 Hierro	6
2.5 El sistema Fe-O	8
2.6 Metalurgia del hierro	10
CAPITULO III. FUNDAMENTOS	13
3.1 Introducción	13
3.2 Termodinámica	14
3.3 Cinética	17
3.4 Interacción de las microondas con la materia	20
3.4.1 Introducción	20
3.4.2 Mecanismos de transferencia de energía de microondas	21
3.4.3 Disipación de potencia	25

CAPITULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
4.1 Introducción	27
4.2 Mineral	27
4.3 Preparación de la muestra	28
4.4 Descripción de la prueba	29
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION	32
5.1 Introducción	32
5.2 Grado de reducción contra tiempo	32
5.3 Determinación de la temperatura	38
5.4 Cambio de morfología	41
5.5 Factores que controlan la rapidez de reducción	43
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	51
REFERENCIAS	53

RESUMEN

Se estudia la utilización de microondas como fuente de energía para la reducción de óxidos metálicos, en particular se logra la reducción de pelet de mineral de hierro expuesto al campo de microondas por períodos de hasta 17 minutos. Se analiza la evolución del grado de reducción como función del tiempo. Se observa que el grado de reducción máximo es del orden del 45%, siendo éste el límite debido a la inhibición provocada por la aparición de hierro metálico fundido así como de un ortosilicato de hierro (Fe_2SiO_4), quienes disminuyen el número de caminos posibles para la difusión del agente reductor (CO), lo cual se muestra tanto en las curvas cinéticas de grado de reducción y del análisis por microscopía electrónica.

Las pruebas fueron realizadas en un horno de microondas convencional (GOLDSTAR, $f=2450$ Mhz, $P=800\text{W}$), adicionalmente a las observaciones de microscopía electrónica, se determinó el grado de reducción de las muestras mediante análisis químico.

Se demuestra que las microondas pueden ser utilizadas como fuente de energía aún en el caso de óxidos metálicos y que los aspectos geométricos deben ser tomados en cuenta en la reducción global de un mineral.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El arte de extraer metales a partir de sus menas data desde el inicio de la civilización humana. Los primeros metales utilizados por el hombre fueron el oro y el cobre, ya que estos se encuentran en la naturaleza como metales, sin embargo otros, como el hierro, estaño, zinc, cromo y plomo que se encuentran formando algún compuesto y requieren de algún medio reductor para obtenerlos como metal.

La obtención de un metal a partir de su óxido es un proceso de reducción y para que éste se lleve a cabo es necesario proporcionarle energía, lo más común es utilizar fuego (pirometalurgia) o electricidad en soluciones generalmente acuosas (hidrometalurgia).

Desde hace dos décadas, surge un interés sobre la posible aplicación de radiación con microondas como una fuente de energía alternativa para procesar materiales no metálicos.

Comparado a los procesos pirometalúrgicos el calentamiento con microondas es una técnica fundamentalmente nueva, pero tiene una limitante, y es que sólo ciertos materiales absorben la energía proveniente de las microondas. Existen amplias investigaciones respecto a la utilización de la energía de microondas en diferentes aplicaciones tales como en la industria

de los alimentos, en la industria de los plásticos (polimerización, fusión, consolidación) y en el sinterizado de cerámicos.

Tradicionalmente, debido a la naturaleza reflejante de los metales, no se asocia proveer la energía para que un proceso, y en particular la reducción se lleve a cabo mediante microondas.

El objetivo de este trabajo es demostrar que el mineral de hierro tiene la capacidad de absorber la energía de las microondas y por lo tanto, puede tener lugar el proceso de reducción utilizando microondas como fuente de energía. Se selecciona el hierro debido a que se cuenta con una amplia experiencia en su procesado convencional, y esto permite que la hipótesis de que el calor puede suministrarse por microondas sea validada objetivamente.

La transferencia de calor en un sistema de microondas se manifiesta en forma de calor propio del material y por la naturaleza del fenómeno de absorción de microondas el calentamiento de los materiales es totalmente diferente de los mecanismos convencionales ya que la energía de microondas se deposita a través de todo el volumen del material más que por conducción térmica que se lleva a cabo desde la superficie hacia el interior.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 INTRODUCCIÓN

Dentro del espectro electromagnético, a las ondas cuya frecuencia se encuentran entre los 300 Mhz y los 300 Ghz se les denomina microondas.

El calentamiento con microondas como un proceso industrial es una técnica que se concibió originalmente hace cerca de cuarenta años. Su adopción vino a competir con los métodos de calentamiento convencionales, lo cual provocó el interés de algunos investigadores para implementar la técnica de calentamiento con microondas en diversas aplicaciones industriales.

Recientemente, el área metalúrgica se ha interesado en esta forma de energía aplicada a la reducción de óxidos metálicos. Como la parte fundamental de este trabajo es la reducción carbotérmica de mineral de hierro utilizando microondas, consideramos necesario hablar generalidades tanto de la ingeniería de microondas como del hierro y su industria.

2.2 INGENIERIA DE MICROONDAS

El campo de la ingeniería de microondas se identifica como una disciplina madura debido a que los conceptos fundamentales de electromagnetismo se establecieron por James Clerck Maxwell en 1873, y se puede apreciar que sus aplicaciones se han desarrollado desde la segunda guerra mundial. El radar es la primer aplicación práctica de tales teorías.

Las microondas como fuente de energía de calentamiento se inició en 1945 y se utiliza actualmente en hornos de cocina en todo el mundo, así como en diversas aplicaciones en la industria.

2.3 APLICACIONES INDUSTRIALES DE MICROONDAS

Muchos procesos industriales involucran una o más fases de secado de productos, lo cual a menudo eleva el costo de producción. Las microondas ofrecen una de las alternativas más viables en términos de ahorro de energía^[1].

Otro proceso en el que existen grandes aplicaciones de microondas es en la vulcanización de elastómeros, debido a que los elastómeros son de baja conductividad térmica, requieren procedimientos de calentamiento complejos y costosos, las microondas pueden jugar un papel importante en este campo ya que el transporte de energía es independiente de las propiedades térmicas del material, y se ha encontrado^[2] que se obtienen diferentes ventajas: como un

rápido calentamiento en el volumen, evitar zonas de sobrecalentamiento y disminución de costos de operación y de energía.

Así como los procesos industriales anteriormente mencionados existen muchos otros^[3,4] en los cuales la aplicación está en diferentes fases de desarrollo y se encuentran en un nivel inferior en la escena de producción industrial.

Uno de estos es la metalurgia, específicamente en la reducción de mineral de hierro, que en este trabajo se utiliza para demostrar que es posible utilizar microondas en el procesado de óxidos metálicos, existen trabajos^[5] en los que se explora la relación entre energía de microondas y reducción carbotérmica de mineral de hierro por medio de experimentación y muestran que la reducción carbotérmica de finos de concentrados de magnetita y hematita pueden reducirse satisfactoriamente. En otros trabajos^[6] se llega a mencionar incluso que la reducción de mineral de hierro utilizando microondas puede ser una técnica que compita con las rutas convencionales.

2.4 HIERRO

El hierro ocupa el cuarto lugar en abundancia sobre la corteza terrestre; tiene grandes aplicaciones por sus propiedades y relativa facilidad de obtención. Utilizándose el carbón vegetal como el primer reductor y suministro de calor; aunque más tarde fue sustituido por el coque.

Los métodos para fundir hierro se suponen originarios del extremo Oriente. Los romanos desarrollaron una industria siderúrgica en España. Las fraguas se introdujeron en Alemania a mediados del siglo XIV y en Inglaterra hacia el año 1500.

Sus minerales más importantes son los óxidos y los carbonatos. El óxido férrico, Fe_2O_3 , conocido como hematita roja, el óxido férrico hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde n representa una cantidad variable de agua, forma la hematita parda y limonita. La magnetita Fe_3O_4 se llama piedra imán u óxido de hierro magnético.

El carbonato de hierro (FeCO_3), que se presenta como siderita y las piritas (FeS_2) son otra forma de mineral de hierro.

El hierro puro se presenta en varias formas, siendo las más importantes, el hierro α , blando, dúctil de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo que deja de ser magnético a los 768°C conservando la misma estructura cristalina que el hierro α . El hierro γ es estable por encima de los 900°C , es más denso, ligeramente magnético con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (con átomos de hierro en los vértices y en el centro de cada cara), a los 1400°C toma nuevamente la estructura cúbica de cuerpo centrado a la cual se le denomina hierro δ .

Las propiedades generales del hierro son:

- Peso atómico: 55.85 gr./mol
- No. atómico: 26

- Densidad: 7.86 gr/cm³
- Punto de fusión: 1535°C
- Valencias: +2 y +3

2.5 EL SISTEMA Fe-O

En el diagrama binario Fe-O (fig. 2.5.1^[7]) podemos encontrar una visión generalizada de las fases termodinámicamente estables que se presentan entre 400 - 1400°C. En él, aparecen diez regiones, óxido líquido (1), magnetita y óxido líquido (2), magnetita (3), hierro γ y wustita (4), wustita (5), wustita y magnetita (6), magnetita y hematita (7), hematita y oxígeno (8), hierro α y wustita (9) y hierro α y magnetita (10).

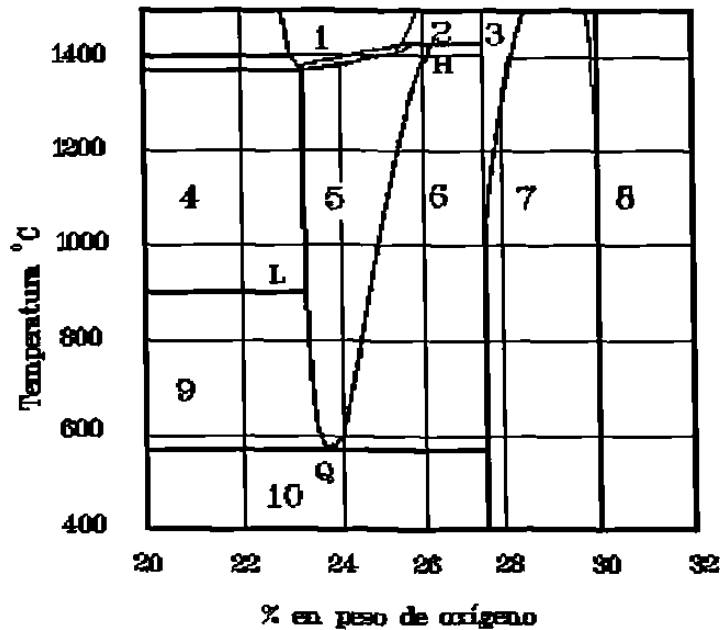


Fig. 2.5.1 Diagrama binario Fe-O

Así, podemos decir que el hierro forma con el oxígeno tres compuestos sólidos estables: FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

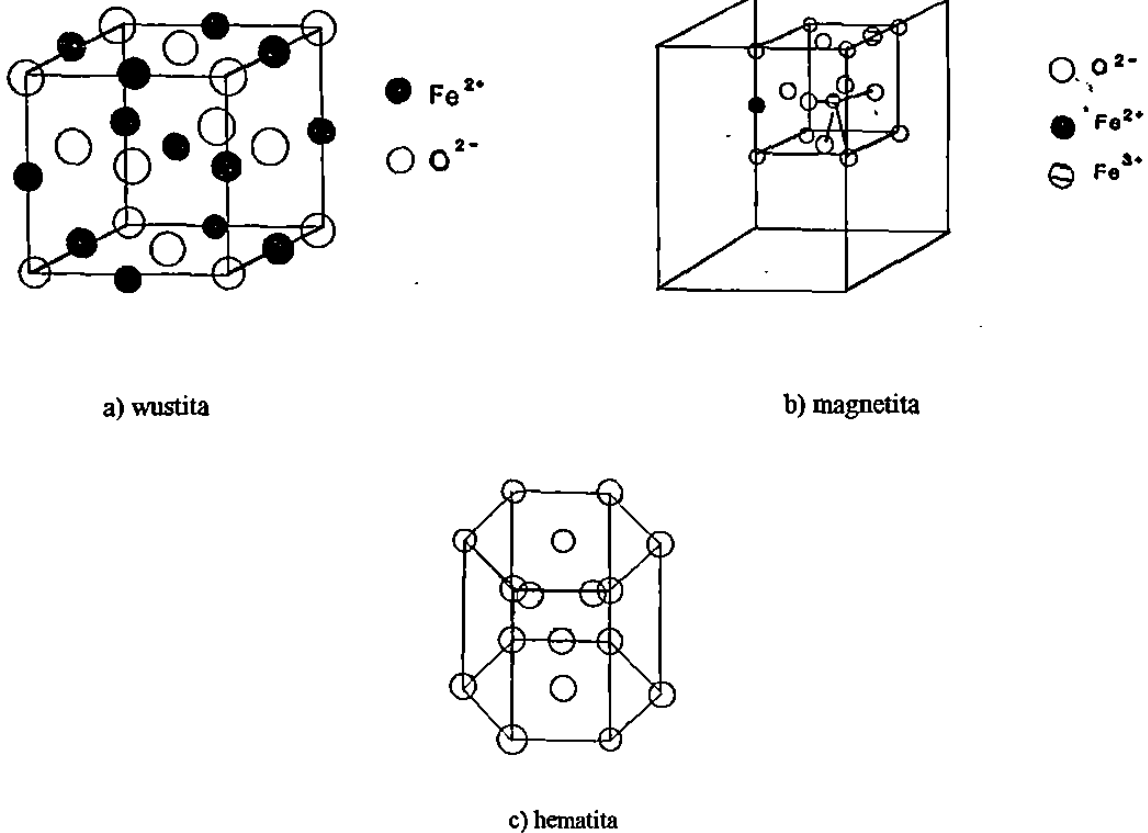


Fig. 2.5.2 Arreglo cristalográfico de: a)wustita, b)magnetita, c)hematita.

La wustita (FeO) puede contener entre 23.1 y 25.6% en peso de oxígeno, tiene un arreglo cristalográfico cúbico tipo NaCl formado por grandes iones de oxígeno con pequeños iones de Fe en sitios intersticiales como se muestra en la figura 2.5.2a^[8]. Aunque en muchas partes la fórmula de la wustita se escribe FeO , mostrando que la relación es un átomo de hierro por uno de oxígeno, en realidad siempre existe una deficiencia en hierro, la fórmula que debe utilizarse en rigor es Fe_xO , en la cual x tiene un valor que puede ser leído del diagrama hierro-oxígeno. Para el punto L en la figura 2.5.1, el valor de x es 0.954, para el punto H, x es 0.833, y para el punto Q el valor

de x es 0.945. El parámetro de la red de la wustita varía linealmente con el contenido de vacancias^[7]. Abajo de 570°C la FeO es inestable y puede descomponerse mediante una reacción eutectoide en Fe y Fe₃O₄.

La magnetita (Fe₃O₄) tiene un arreglo cristalográfico en forma de espinel inversa, en la red, el oxígeno forma un cubo, como se aprecia en la figura 2.5.2b^[8], conteniendo 32 iones de O, los cuales encierran 64 vacancias tetraédricas de la red y 32 octaédricas que son ocupadas por iones de Fe. La magnetita es ferrimagnética con una temperatura de Curie de 627°C y contiene el 72.4% de Fe cuando es puro.

La hematita (Fe₂O₃) contiene aproximadamente el 70% de Fe cuando es puro; cristaliza en el sistema romboedral (fig. 2.5.2c^[8]), la celda unitaria contiene 18 iones oxígeno (formando la hexagonal compacta) y 12 iones Fe (colocados en los intersticios).

2.6 METALURGIA DEL 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.

Así, tenemos la que proviene de máquinas quebradoras denominada “trozo”, esta presentación es prácticamente exclusiva de minas con alta ley. Otra presentación es denominada “sinter” debido a 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 convertirlos en esferas mediante boleo, ya sea en discos o dentro de un tambor, donde el aglutinante se presenta como ganga.

A partir de la segunda mitad de este siglo se definieron perfectamente las bases de las dos rutas actuales de obtención de hierro, alto horno y reducción directa.

El procesamiento de hierro líquido involucra un alto horno (fig. 2.6.1a), el cual es un intercambiador de calor a contraflujo; el óxido de hierro, coque y el carbonato de calcio se cargan sucesivamente a través de la parte superior del horno, la carga desciende lentamente a través del eje y se calienta gradualmente por los gases calientes que ascienden (CO , CO_2 , N_2 , H_2 , H_2O), cerca del 60 - 70% de reducción se da como un resultado de transferencia de calor y masa de los gases hacia el óxido de hierro. La generación de calor y el gas reductor ocurren en la parte baja del horno.

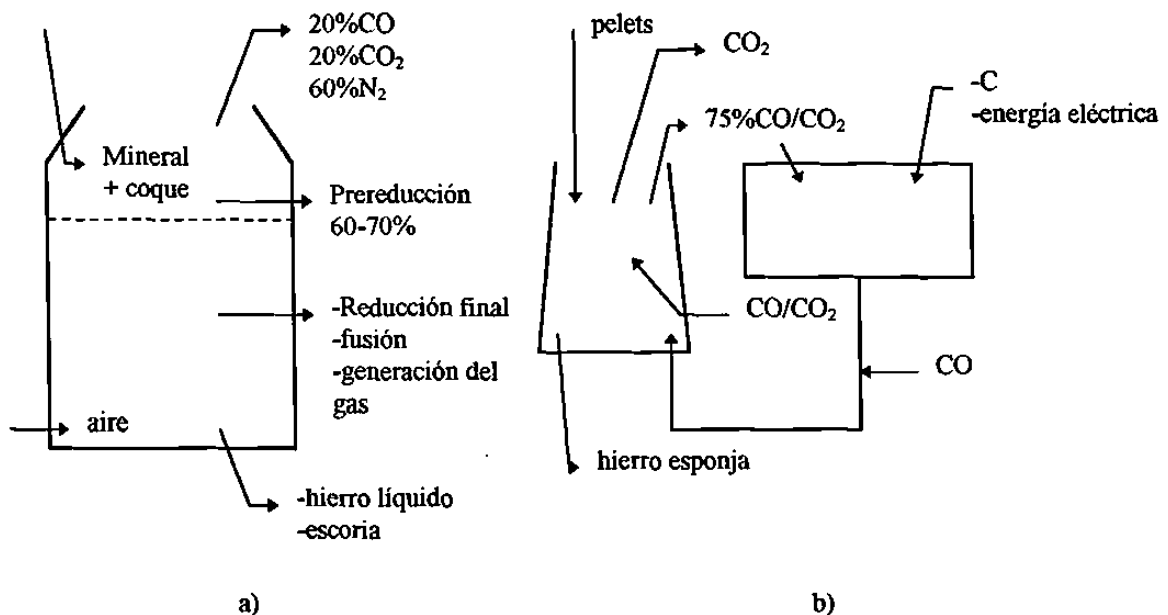


Fig. 2.6.1 Presentación esquemática de los procesos de reducción de mineral de hierro, a) alto horno, b) Wiberg.

La reducción directa, como se denomina a la reacción en estado sólido de carbono y óxidos de hierro es posible a temperaturas mayores de 710°C, obteniendo hierro sólido de bajo contenido de carbono, contrario al hierro obtenido en alto horno que por reducirse con coque tiene un alto contenido de carbono.

Uno de los procesos representativos del sistema de reducción directa se presenta en la figura 2.6.1b., donde el proceso Wiberg fue la primer alternativa para el alto horno desarrollado en 1916. Utilizando reducción gaseosa, opera el horno para emitir solamente CO₂ reciclando el 75% del gas a través de un reformador de gas, los procesos MIDREX, HyL, Purofer y Nippon Steel se derivan del proceso básico de Wiberg^[9], pero cada uno muestra diferencias tecnológicas en cuanto al gas reformado, generación de calor y el reemplazo de coque por combustibles gaseosos.

CAPITULO III

FUNDAMENTOS

3.1 INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que un gran número de metales se producen a partir de sus óxidos^[10], así, tenemos el caso del Fe, Mn, Cr y Sn. Otros metales como el Pb y Zn se obtienen indirectamente de sus óxidos ya que parten inicialmente de un proceso de tostación de sulfuros para posteriormente reducir los óxidos obtenidos.

Solamente los óxidos de los metales más nobles pueden reducirse a metal por simple disociación térmica. Para los metales menos nobles se requieren agentes reductores para reducirlos.

Tenemos además que los agentes reductores comúnmente más utilizados para el hierro son el monóxido de Carbono (CO), Hidrógeno (H₂) o mezclas de ambos gases.

Como el presente trabajo se desarrollará utilizando carbón sólido como agente reductor para la reducción de mineral de hierro, determinaremos la termodinámica y cinética del proceso de reducción carbotérmica, así mismo plantearemos las bases de la teoría electromagnética para el calentamiento por microondas.

3.2 TERMODINÁMICA

La termodinámica de reducción de óxidos de hierro se relaciona con el equilibrio entre sus óxidos y los agentes reductores, nos dirá si una reacción toma lugar o no, aunque no nos indica la rapidez con la que se llevará a cabo la reacción, esto depende de las condiciones que gobiernen la cinética del proceso.

De acuerdo con la ley de acción de masas, la rapidez a la que se lleva a cabo una reacción química a temperatura constante, es proporcional a las actividades de las especies reactivas. Para un gas ideal la actividad es igual a su presión parcial, para un sólido o un líquido esta es proporcional a su concentración, y en el caso de ser especies puras su actividad es unitaria.

Conforme la reacción avanza, la concentración de las especies reactantes disminuye, mientras que la de los productos aumenta, haciendo que la rapidez de reacción en el primer sentido disminuya mientras que en el segundo se incrementa. En el momento que la rapidez en ambos sentidos es igual, se tiene un estado de equilibrio.

Convencionalmente la constante de equilibrio para una reacción dada está expresada como el producto de las actividades de los productos dividida por las actividades de los reactivos.

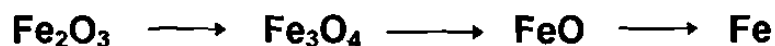
Partiendo de la expresión de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(k)$$

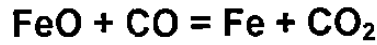
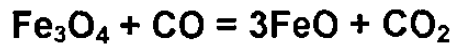
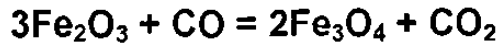
(donde **R** es la constante universal de los gases y **k** la constante de equilibrio), y de la bibliografía^[11] se obtienen los datos termodinámicos de las reacciones involucradas en el proceso de reducción de óxidos de hierro, calculando así las constantes de equilibrio.

La reducción directa de óxidos de hierro por carbón sólido como tal, puede visualizarse verdaderamente en un sistema evacuado, donde el monóxido de carbono producido es removido tan rápido como se forma. La reacción entre dos fases sólidas puede empezar solamente en los puntos de contacto entre el carbono y el óxido de hierro. El contacto se interrumpe en el momento en que aparece el hierro metálico como una fase intermedia entre las otras dos. Por lo tanto, la reducción solamente procederá por la difusión de átomos de carbono a través de la capa de hierro metálico hasta la interfase óxido-metal. Como en el presente trabajo, existe una mínima cantidad de reductor sólido en contacto directo con el óxido, tenemos entonces que el proceso de reducción se lleva a cabo vía Boudouard (es decir una mezcla de CO/CO₂), establecemos así que en pelets de mineral de hierro la difusión de la fase gaseosa procederá por medio de los poros.

Ahora bien, la reducción de óxidos de hierro por monóxido de carbono empieza con el óxido férrico, el óxido más estable^[12,13], llevándose a cabo el proceso de reducción a través de tres fases a temperaturas mayores de 570^oC, de acuerdo al diagrama Fe-O presentado en la sección 2.5.



las tres reacciones que se obtienen son:



El equilibrio entre FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ respectivamente con CO-CO₂ ocurrirá a la temperatura donde las curvas en el diagrama de Ellingham (fig. 3.2.1⁽¹⁰⁾) para las reacciones anteriores se intersectan.

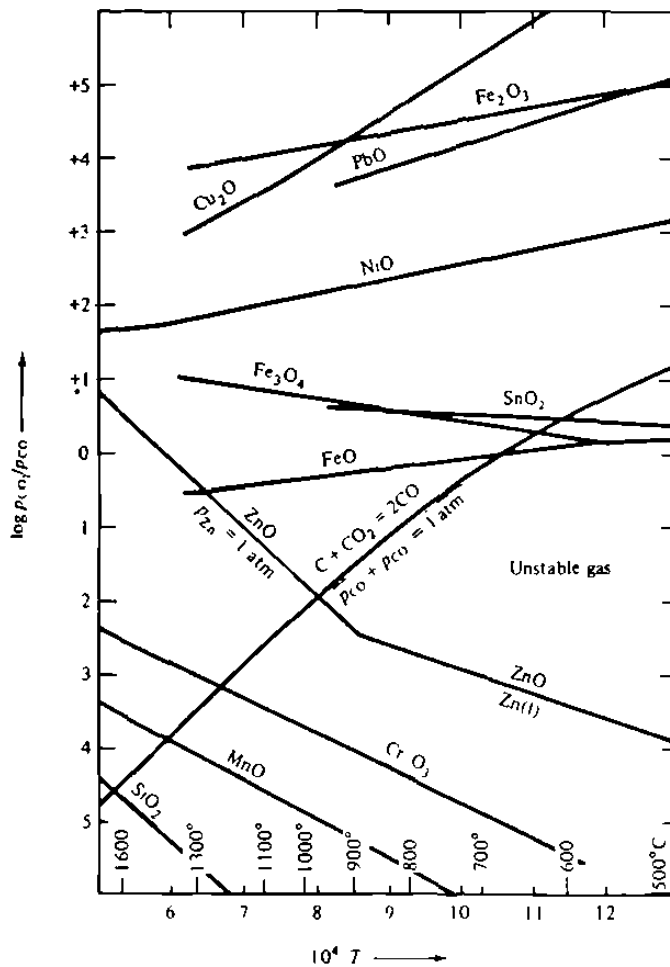


Fig 3 2 1 Diagrama de Ellingham, para la reduccion de diversos oxidos

Así, tenemos que Fe_3O_4 se reducirá a FeO a una temperatura superior a los 560°C y FeO a Fe sobre 700°C , mientras que la Fe_2O_3 teóricamente se puede reducir a temperaturas mucho menores de 500°C .

La entalpía para las diferentes reacciones en la figura 3.2.1 se deduce a partir de la pendiente de las curvas por la relación de Van't Hoff.

$$d \ln k / d (1/T) = -\Delta H^0/R$$

Así, vemos que la reducción de óxidos de metal relativamente nobles con CO es exotérmica, mientras que la reducción de óxidos de metal menos nobles es endotérmica, y que la reacción entre C y CO_2 es fuertemente endotérmica.

Sin embargo, la reducción de prácticamente todos los óxidos de metal es endotérmica y la entalpía de reducción aumenta linealmente con la estabilidad del óxido^[10].

3.3 CINÉTICA

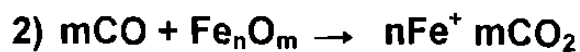
La termodinámica de la reducción de hierro trata con el equilibrio entre óxidos y los agentes reductores, así mismo nos dice si una reacción puede llevarse a cabo o no, es por esto que aquí analizamos los aspectos de la rapidez a que puede llevarse tal reacción ya que esto es campo de la cinética.

Ahora bien, sabemos que la rapidez de una reacción puede afectarse por diversas variables^[14,15], en los sistemas heterogéneos como lo es el caso

de reducción, los factores más importantes son: temperatura, composición de la atmósfera y de los reactivos así como la transmisión de calor.

La influencia de la temperatura puede ser evaluada siguiendo la teoría de colisión descrita por Arrhenius^[16], el efecto de la concentración puede ser descrito mejor por el orden de reacción química.

Podemos decir^[7] que a temperaturas mayores de 900°C, la reacción de reducción de óxidos de Fe, seguirá de acuerdo a:



donde la reacción de Boudouard (3) juega un papel importante.

El proceso de reducción se divide en dos partes^[15,12]:

a) Difusión del CO a través de la capa de Fe

b) Reacción química en la interfase metal/óxido

En algunos trabajos se ha mostrado^[17] que existe un control mixto de las dos partes, y que la difusión gaseosa en la capa porosa de productos es un

factor dominante a medida que la temperatura y presión del sistema de reducción aumenta, aunque algunos autores^[18] sugieren que la reacción de gasificación de carbono no es el paso controlante en los procesos de reducción, pero tomando en cuenta la aseveración hecha por algunos investigadores^[15] y la comparación con pruebas en que se utiliza CO gaseoso como agente reductor así como la evidencia mostrada en el presente trabajo respecto al decrecimiento marcado sobre la rapidez de reducción con el grado de reducción, consideraremos que la reacción de Boudouard es quien suministra el agente reductor partiendo de carbón.

Así, tenemos que la gasificación de carbono obedece una cinética de primer orden y puede aproximarse por:

$$\ln (1 - f) = - kt$$

donde f es la fracción de reacción completa, k es la constante de rapidez para una composición específica de gas y temperatura, t es el tiempo de reacción.

Ahora bien, la rapidez de gasificación del carbono por dióxido de carbono dependerá de la reactividad del carbono, de la temperatura y de la disponibilidad de calor para mantener la reacción a la temperatura de reacción^[13,19].

Se ha encontrado que a temperaturas por arriba de los 900°C la conversión de carbón a CO se lleva prácticamente al equilibrio, por lo tanto, la rapidez de gasificación del carbono no controla la rapidez de reducción.

En los casos en que el proceso de reducción esté controlado por la rapidez de gasificación, éstos serán controlados a su vez por la rapidez de transferencia de calor desde la fuente hacia los reactantes.

La rapidez de transferencia de calor se afectará por la conductividad térmica del material a través del cual el calor pasará, y por la distancia entre la fuente de calor y los sitios de reacción.

3.4 INTERACCIÓN DE LAS MICROONDAS CON LA MATERIA

3.4.1 Introducción

El término microondas se refiere a señales de corriente alterna con frecuencias entre 300 MHz (3×10^8 Hz) y 300 GHz (3×10^{11} Hz).

El período, $T = 1/f$, de una señal de microondas está en un rango de 3×10^{-9} - 3×10^{-12} seg. respectivamente, y los rangos de longitud de onda eléctricos son $\lambda = c/f = 1$ m a $\lambda = 1$ mm.

Existe un número de mecanismos físicos^[20] a través de los cuales la energía puede transmitirse desde una radiación de microondas a un material absorbente de ellas. Estos mecanismos son los de relajación de salto iónico, efectos de disminución de resistencia eléctrica y polarización.

3.4.2 Mecanismos de transferencia de energía de microondas

Salto iónico

Este tipo de mecanismo es el que más se provoca cuando se utiliza microondas como fuente de calentamiento para materiales cerámicos. Esta teoría establece que la relajación de salto iónico en un cerámico cristalino ocurre cuando un ión y una vacancia forman un par y este tiene un momento dipolar asociado. La vacancia es instada a saltar alrededor del ión para alinear el momento dipolar con el campo eléctrico.

Disminución de resistencia eléctrica

Este mecanismo involucra el flujo de corrientes conductoras, resultando en un tipo de disminución de resistencia donde la conductividad cerámica juega un rol primario, este mecanismo se genera en cerámicos semiconductores y a altas temperaturas en cerámicos aislantes.

Polarización

La interacción de un campo eléctrico con un dieléctrico tiene su origen en la respuesta de las partículas cargadas al campo aplicado creando dipolos que al moverse de sus posiciones de equilibrio liberan calor siguiendo un mecanismo que depende del rango de frecuencia utilizado. Este mecanismo es principalmente la rotación dipolar acompañada por fricción intermolecular e histéresis entre el campo aplicado y la respuesta eléctrica inducida.

El mecanismo de desplazamiento de cargas (polarización) depende del tipo de material dieléctrico y de la frecuencia del campo aplicado. Hay cuatro^[21,22,23] tipos principales de polarización dieléctrica.

La polarización de carga espacial, la cual ocurre cuando el material contiene electrones libres cuyos desplazamientos se restringen por obstáculos, tales como fronteras de grano. Cuando se aplica un campo eléctrico, los electrones se acumulan sobre el obstáculo y el resultado es una separación de cargas que polariza el material, y esto hace que regiones enteras de material se convierten en zonas positivas o negativas.

La polarización por orientación dipolar ocurre cuando aplicamos energía de alta frecuencia (microondas), y se produce en sólidos y líquidos que poseen moléculas asimétricas cuyos momentos dipolares permanentes pueden alinearse por el campo eléctrico, en la misma forma en que los momentos magnéticos son alineados por un campo magnético.

La polarización iónica se genera en frecuencias infrarrojas, y se debe al desplazamiento de iones adyacentes de signo opuesto.

La polarización electrónica prevalece en todos los dieléctricos, ya que se debe al desplazamiento de la nube negativa de electrones respecto a su núcleo.

De los anteriores mecanismos de polarización al menos dos siempre están presentes, uno es el de polarización electrónica, y a una frecuencia

particular del campo aplicado o temperatura, se puede generar, dependiendo del tipo de material, otro tipo de polarización. Es importante recalcar que, dependiendo del material del que se trate será el mecanismo que jugará un papel principal.

En nuestro caso decimos que cuando sometemos el mineral a un campo electromagnético provocamos en el mineral una polarización de carga espacial y polarización electrónica, pero a medida que logramos una reducción a hierro provocamos otro mecanismo que es el de disminución de resistencia eléctrica o aumento de conductividad, con lo cual se generan corrientes parásitas y por la relación de Joule^[24 25].

$$\mathbf{P} = \int_V \vec{\mathbf{E}} \cdot \vec{\mathbf{J}} dV \quad (\text{w})$$

obtenemos la potencia transferida del campo electromagnético (**P**) hacia el material (que en nuestro caso es el hierro), donde $\vec{\mathbf{E}}$ (V/m) es el vector campo eléctrico, $\vec{\mathbf{J}}$ (A/m²) es la densidad de corriente y dV es el diferencial de volumen.

El momento dipolar de un dipolo desplazado está dado por:

$$\mu = q x_i$$

donde q es la carga y x_i es la separación de la carga, como se muestra en la figura 3.4.1.

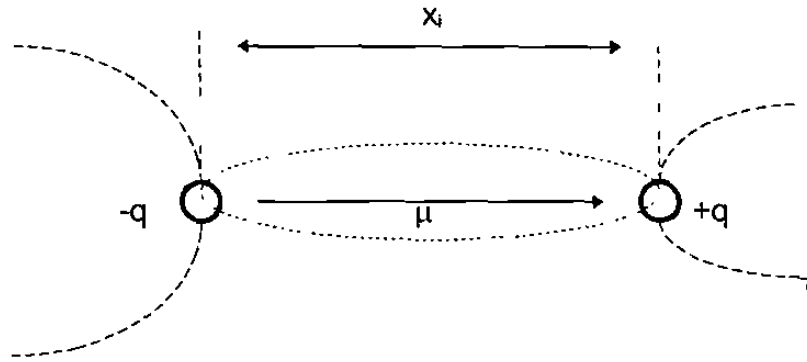


Fig. 3 4 1 Diagrama de un momento dipolar entre dos cargas de signo contrario

La suma de todos los momentos dipolares dentro de un volumen, dv , conteniendo N dipolos generan una densidad de carga denominado el campo de polarización \vec{P} , y está dado por:

$$\vec{P} = \sum q x_i \int dV$$

La carga total de el sistema está dado por el vector de densidad de carga eléctrica \vec{D} . Donde la diferencia entre los dos vectores genera las cargas libres remanentes del sistema las cuales se producen por el campo eléctrico aplicado.

Ahora bien, el conocimiento de las propiedades dieléctricas de los materiales a ser procesados en el régimen de microondas es esencial para el diseño propio de la aplicación, ya que con ellas se conoce el factor de pérdida efectiva, ϵ''_{eff} , quien controla junto con otros parámetros tales como el campo eléctrico y la frecuencia, la potencia que puede disiparse en el volumen de un material dado; alternativamente para una potencia de disipación dado, ϵ''_{eff} controla la rapidez de incremento en temperatura.

3.4.3 Disipación de Potencia

El calentamiento por microondas implica la conversión de energía electromagnética en energía térmica.

Así, el flujo de potencia a través de una superficie cerrada puede calcularse integrando el vector de Poynting

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \vec{E} \times \vec{H} \\ &= \int_{S'} \vec{E} \times \vec{H} \, dS'\end{aligned}$$

donde \vec{r} es el vector de Poynting, \vec{E} es el vector campo eléctrico y \vec{H} es el vector campo magnético.

Si aplicamos las leyes de Maxwell podemos llegar a la ecuación que nos describe la potencia disipada dentro de un material.

$$\frac{P}{V} = 55.6325 \times 10^{-12} f \epsilon_r'' \bar{E}_{loc}^2 \quad \frac{W}{m^3}$$

Donde f es la frecuencia, \bar{E}_{loc}^2 es el vector campo eléctrico en el material, ϵ_r'' es la constante dieléctrica del material, P es la potencia disipada y V es el volumen del material.

Para nuestro caso en particular los parámetros dieléctricos del mineral de hierro utilizado varían con la temperatura, del grado de reducción y la composición, por el momento solamente podemos hacer estimaciones a partir de los materiales reportados y compararlos con nuestros resultados. Algunos investigadores^[26] han utilizado microondas, en procesos de polimerización utilizando esta metodología con resultados satisfactorios.

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUCCIÓN

Como se mencionó anteriormente el objetivo de este trabajo es el de demostrar que es posible realizar procesos de reducción de metales utilizando microondas como fuente de energía, y lo realizamos mediante la comparación cinética de reducción carbotérmica de mineral de hierro por medio de microondas con respecto al método convencional en el cual se transfiere la energía por medio de conductividad térmica.

Para obtener esta evaluación cinética se hicieron experimentos de reducción carbotérmica, tanto dentro de un horno de microondas como en una mufla, la cual se mantuvo a una temperatura de 1100⁰C. Aunque en el horno de microondas no se puede mantener una temperatura constante, los datos proporcionados por los experimentos llevados a cabo en mufla nos sirven para hacer estimaciones respecto a la rapidez de reducción.

4.2. MINERAL

El mineral que se utiliza en este trabajo se obtiene de la mina Alzada ubicada en el estado de Colima, se caracteriza por tener una alta

reducibilidad. Se han desarrollado amplios estudios^[27] sobre este mineral de manera que los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo pueden compararse en forma válida.

Las características promedio de este mineral como pelet son:

Físicas:

- Granulometría.....+ 3/8 - 5/8 pulg.
- Densidad.....4.22 gr./cm³
- Densidad aparente.....2.2 gr./cm³

Químicas:

- Fe total.....66.5 %
- Fe⁺²..... 0.64%
- Ganga..... 5.3 %
 - CaO.....37%
 - MgO.....11%
 - SiO₂.....38%
 - Al₂O₃.....14%

4.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Se hicieron experimentos de reducción carbotérmica con un tipo de configuración de material, el cual fue óxido de hierro mas carbón grafito con una razón estequiométrica de C/Fe₂O₃ = 3.5.

El mineral de hierro se encuentra en forma de pelet, cuyas características promedio se señalaron anteriormente, con un radio promedio de 0.6 cm. y un peso de 3.7 grs. con una desviación estándar de 0.2 gr.

Los experimentos de reducción se hicieron en diferentes tiempos, de acuerdo al sistema empleado (microondas o mufla), los cuales se muestran en la tabla I.

TABLA I

	tiempo (min.)						
MW	5	6	7	9	10	11	15
Mufla (1100°C)	10	20	40	60	100	150	180

4.4 DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA

La prueba consistió en tomar un pelet, el cual previamente fue secado en una estufa a 300°C por un tiempo de tres horas, posteriormente se colocó en un crisol junto con carbón grafito, en las condiciones señaladas en el punto anterior.

Para las pruebas en microondas, el crisol se colocó dentro de un horno convencional de microondas (GOLDSTAR, f=2450 MHz, P=800W) y se dieron los tiempos especificados anteriormente.

La colocación del crisol dentro del horno de microondas fue de tal forma que se pudiera absorber la mayor parte de la energía proveniente de la abertura. La determinación de esta fue de acuerdo a la literatura^[21], ya que existen tres zonas de radiación entrente de una abertura, dependiendo de la aproximación que pueda hacerse, de acuerdo a la figura 4.3.1, teniendo entonces:

- a) La zona cercana o zona de Raleigh, en la cual la energía radiante esta confinada a un rayo tubular con la abertura como su base.
- b) La zona intermedia o zona de Fresnel, se caracteriza por que el rayo empieza a diverger a partir de una distancia $D^2/2\lambda$ para una distribución uniforme sobre la abertura.
- c) La zona lejana o zona de Fraunhofer, en la cual la energía se extiende en todas direcciones, existiendo una caída de potencia inversamente proporcional a R^2 (donde $R = 2D^2/\lambda$).

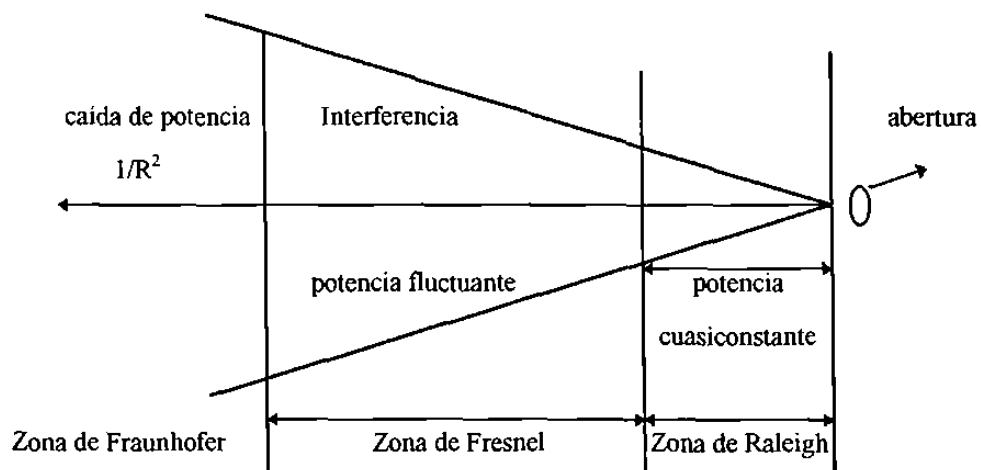


Fig 4.3.1 Zonas de radiación de una abertura ^[21]

De acuerdo a lo anterior se determinó que el crisol se colocaría dentro de la zona de Fresnel, donde ésta se encuentra a 5 cm y se extiende hasta 20 cm de la abertura del horno; considerando además la protección del magnetrón. En la figura 4.3.2 se muestra gráficamente el arreglo experimental seguido en el horno de microondas.

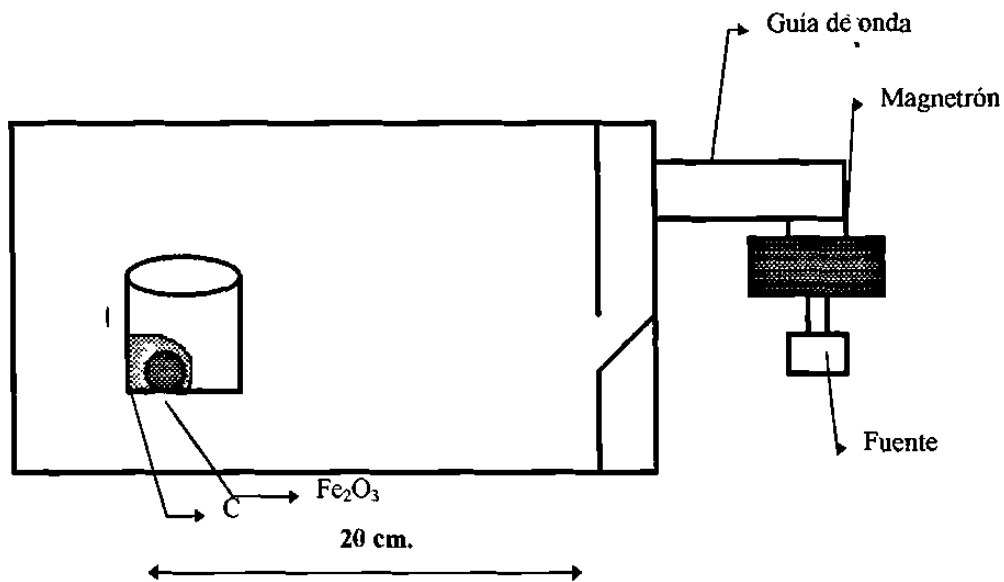


Fig 4.3.2 Configuración del arreglo experimental, mostrando los principales componentes del horno y de la muestra.

Para las pruebas en mufla, ésta se calentó previamente a la temperatura de 1100°C , para posteriormente introducir los crisoles que contenían los pelets más el carbón grafito y retirando estos en los tiempos señalados en la tabla I.

Los pelets reducidos se observaron posteriormente en un estereoscopio, así mismo, los pelets donde se mostraba una fusión incipiente se observaron más detalladamente en el microscopio electrónico de barrido, finalmente se hicieron análisis químicos para determinar el grado de reducción obtenido.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 INTRODUCCIÓN

Una vez realizadas las pruebas descritas en el capítulo anterior, se procedió a recopilar los datos proporcionados por análisis químico, mediante el cual fue posible construir curvas que presentan el grado de reducción contra el tiempo. Así mismo se hicieron observaciones tanto en estereoscopio como en microscopio electrónico de barrido, con las cuales fue posible explicar los resultados obtenidos, de acuerdo a los fundamentos dados con anterioridad, todo esto validado con los resultados generados de investigaciones anteriores realizadas sobre el mismo mineral^[27].

5.2 GRADO DE REDUCCIÓN CONTRA TIEMPO

Se obtuvieron los siguientes resultados del análisis químico que se realizó sobre las muestras utilizadas en los experimentos tanto en microondas (TABLA II), como en mufla (TABLA III), ordenados en forma ascendente por el tiempo y cuyos datos de hierro metálico (Fe met), hierro total (Fe total), wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃), carbono (C) y Azufre (S), se proporcionan en porciento en peso (%w) del total de la muestra.

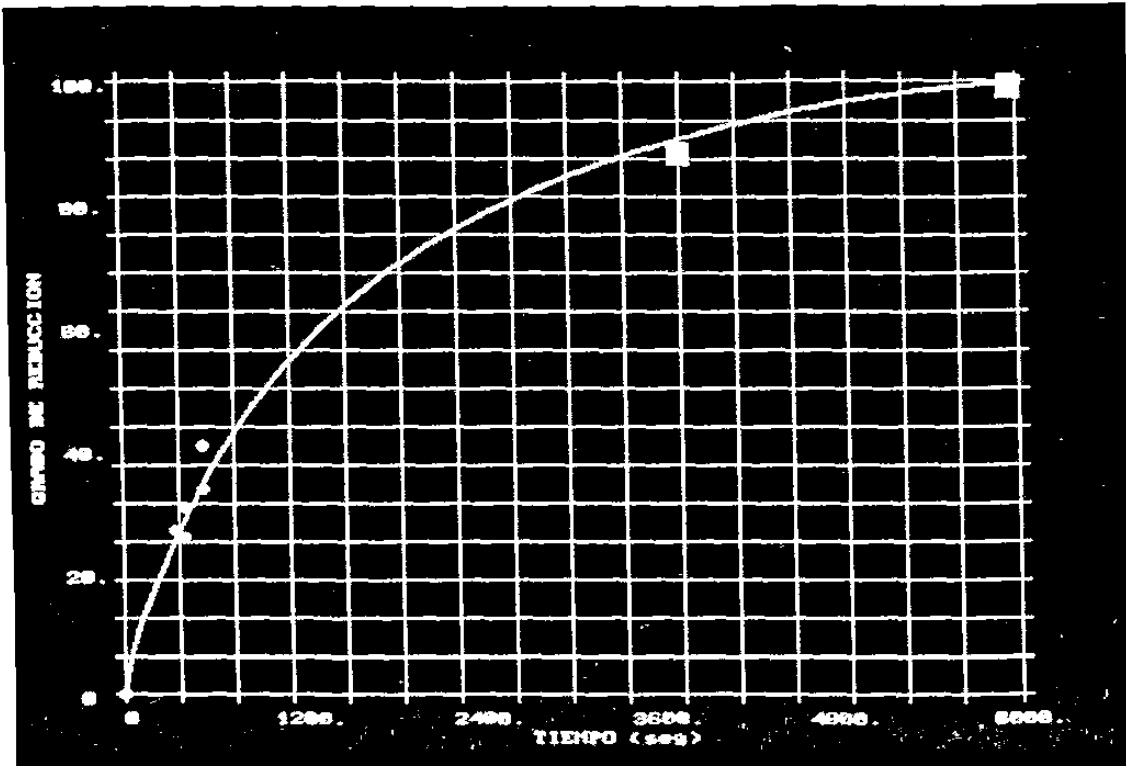
TABLA II

Iden.	Fe met (%w)	Fe total (%w)	FeO (%w)	Fe₂O₃ (%w)	C (%w)	S (%w)	% red.	tiempo (min.)
18	00.500	67.400	10.626	83.838	0.060	0.007	4.82	5
17	02.400	67.200	22.642	67.482	0.290	0.008	12.3	5
5	03.800	68.400	07.063	84.510	0.150	0.003	8.23	6
6	08.400	70.300	40.313	43.692	0.530	0.007	26.8	6
19	02.000	66.200	31.828	56.416	0.310	0.007	15.47	7
8	02.400	65.900	32.330	54.858	0.400	0.006	16.35	7
3	03.400	67.400	19.619	69.698	0.530	0.007	12.58	7
9	08.400	69.600	36.974	46.408	0.430	0.008	25.83	7
7	11.300	73.500	43.368	40.732	1.200	0.005	30.66	7
13	20.100	74.800	19.362	56.688	1.500	0.007	33.59	9
15	20.100	71.900	35.250	34.885	1.460	0.005	40.65	9
11	11.700	72.400	53.238	27.619	0.740	0.006	35.21	10
14	19.100	72.600	42.480	29.280	1.130	0.008	41.46	10
4	19.100	71.700	42.866	27.565	0.540	0.026	42.04	10
1	24.600	74.200	34.658	32.397	2.400	0.028	45.25	10

TABLA III

Iden.	Fe met. (%w)	Fe tot. (%w)	FeO (%w)	Fe ₂ O ₃ (%w)	C (%w)	S (%w)	% red.	tiempo (min.)
10	00.100	66.100	04.631	89.328	0.110	0.010	1.81	10
9	00.200	66.100	03.973	89.842	0.080	0.011	1.84	10
7	00.100	66.500	12.421	81.128	0.110	0.009	4.99	20
8	00.200	66.100	15.657	76.818	0.060	0.009	6.44	20
5	00.200	68.300	31.944	61.863	0.085	0.008	12.41	40
4	00.200	68.800	49.929	42.591	0.130	0.009	19.09	60
3	00.510	69.800	42.879	51.412	0.067	0.016	16.64	60
13	73.200	87.460	18.345	00.000	0.069	0.008	89.13	60
14	81.400	88.500	09.173	00.000	2.920	0.014	94.62	100
15	80.300	89.600	11.964	00.000	0.100	0.013	93.08	150
16	82.100	89.490	09.507	00.000	1.640	0.012	94.49	180

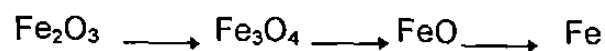
Con los puntos experimentales anteriores se obtuvo la gráfica de la figura 5.2.1, donde graficamos el grado de reducción contra el tiempo, mostrando algunos valores experimentales obtenidos tanto del régimen de microondas como los de mufla (1100°C), donde la curva mostrada es la curva estimada para los experimentos en mufla a 1500°C.



○ microondas □ mufla(1100°C) — modelo (1500°C)

Fig. 5.2.1 Gráfica de grado de reducción contra tiempo para los experimentos realizados bajo el régimen de microondas y de mufla.

De acuerdo a lo reportado en la literatura^[7,12,13,27], podemos decir que la reducción de hematita a wustita a temperaturas mayores de 570°C, cuando la wustita es estable, es una reacción topoquímica que tiene lugar a través de las fases:



Tal situación se reporta en trabajos de reducción sobre el mismo mineral, así como lo encontrado en nuestros propios experimentos en mufla (fig. 5.2.2).



fig. 5.2.2 Fotografía donde se muestra la reducción topoquímica en un pelet de mineral de hierro a una temperatura de 950°C en $55\%\text{H}_2$ $21\%\text{CO}$ $14\%\text{CO}_2$ y $10\%\text{N}_2$, donde la fase amarilla es hierro metálico y la fase gris es wustita.

Debido a lo anterior utilizamos un modelo cinético topoquímico para la reducción de mineral de hierro que involucra la determinación de constantes cinéticas considerando los tres estados de oxidación del hierro, el transporte del gas reductor y la rapidez de reacción de cada una de las etapas así como la calidad de la atmósfera reductora; para la determinación de curvas de grado de reducción que se tendrían a una temperatura de 1500°C con una atmósfera de $95\%\text{CO}$ y $5\%\text{CO}_2$ en mufla (fig. 5.2.1, curva estimada), debido a que las pruebas sometidas al campo de microondas presentaron una fusión incipiente del hierro obtenido y recordando que la temperatura de fusión del hierro es de 1537°C , entonces consideramos necesario observar lo que obtendríamos bajo el régimen de mufla a una temperatura semejante.

Con éste mismo modelo hicimos una estimación respecto a las temperaturas intermedias entre 1100 y 1500°C donde pudimos observar que los datos experimentales obtenidos en microondas se ajustan a estas curvas, así como que la diferencia entre ellas es casi nula, y esto es debido a que en este rango de temperaturas, la diferencia de temperaturas entre el centro y la superficie del pelet utilizando CO como agente reductor son mínimas, de acuerdo a lo reportado en la literatura^[7] :

- en el inicio del calentamiento (T~0°C) 3°C
- en el inicio de la reducción (T~400°C) 6°C
- hacia el final de la reducción (T~800°C) 1°C

Adicionalmente, Okura^[28] encontró que la diferencia máxima entre el centro y la periferia de un pelet, similar al que aquí utilizamos, durante la reducción mediante mezclas que contenían hidrógeno fundamentalmente era de 25° C, esto es aún cuando las reacciones con hidrógeno son fuertemente endotérmicas la diferencia para un pelet es poco significativa ($\Delta T=25^{\circ}\text{C}$) por lo que con CO deben ser aún menores, alrededor de 6° C.

Aunado a lo anterior, debe considerarse la diferencia entre la superficie y el frente de reducción es prácticamente nulo, ya que como se mostrará posteriormente, la reducción topoquímica de esferas hace que la mayor parte de la reducción corresponda a la parte cercana a la superficie del pelet.

Para analizar lo anterior es necesario recordar que existe un límite en cuanto al incremento en la cinética de reducción provocado por el aumento en temperatura, cuando el agente reductor es CO, y esto mismo lo pudimos constatar al observar la diferencia casi inexistente entre las curvas obtenidas bajo el régimen de mufla en el rango de temperaturas de 1100°C y 1500°C, podemos concluir que existe un límite en cuanto a la influencia de la temperatura sobre el incremento en la cinética de reducción en el proceso convencional (experimentos en mufla). Este límite corresponde precisamente al gobierno netamente cinético del proceso.

Así mismo, podemos decir que en nuestro caso a altas temperaturas tenemos un proceso gobernado por la difusión del agente reductor gaseoso y es válido utilizarlo para la comparación de los datos experimentales en microondas, los cuales se encontraban en este rango de temperaturas donde se observa un fenómeno similar en que el proceso de reducción se detiene. De éste último aspecto discutiremos más tarde.

5.3 DETERMINACION DE LA TEMPERATURA

El principal reto tecnológico en la utilización de un horno de microondas como fuente de calentamiento es la capacidad para medir verazmente la temperatura dentro del medio ambiente de microondas.

Durante el calentamiento por sistemas radiantes convencionales no es necesario medir la temperatura dentro de la cavidad de calentamiento, para

conocer la temperatura de cada componente que ha sido calentado, solo es necesario darle tiempo para alcanzar el equilibrio térmico.

Los termopares pueden utilizarse si se escudan por un tubo de metal, pero esto puede disturbar el patrón de campo de microondas en la cavidad, resultando en efectos indeseables. Además, para prevenir una descarga eléctrica entre la punta del termopar y la superficie del componente, se necesita introducir entre el termopar y la muestra una capa eléctricamente aislada o una región de aire. Cualquiera de los métodos anteriores reduce la sensibilidad y veracidad de medición de la temperatura.

La pirometría es el sistema de medición de temperatura más útil en aplicaciones industriales del microondas; ya que puede enfocarse dentro del cuerpo que va a calentarse y no afectarlo por la presencia del campo de microondas colocándolo fuera del campo. Sin embargo, recordemos que solo monitoreará temperaturas superficiales, de ahí su utilidad limitada; debido a que la naturaleza de transferencia de energía es como una potencia depositada dentro del material, por lo tanto la superficie permanece mas fría que el cuerpo, esto puede resultar en la creación de un perfil inverso de temperatura con respecto al tiempo es decir el interior está mas caliente que la superficie.

En el presente trabajo obtuvimos mediciones de temperatura por medio de un pirómetro óptico, quien nos dio una lectura de 980°C al término de siete minutos de exposición al campo de microondas, mas sin embargo considerando todo lo anteriormente mencionado estimamos que la temperatura del pelet fue alrededor de 1300°C por las razones que exponemos a continuación.

Una de las formas de estimar la temperatura es analizando las fases que aparecen en estado líquido al término de ciertas pruebas, como lo muestra la fotografía tomada en un microscopio electrónico de barrido (fig. 5.3.1), donde podemos observar hierro fundido (es la parte gris), así como fayalita (Fe_2SiO_4) fundida (gotas brillantes), donde las temperaturas de fusión son de 1537 y 1217 $^\circ\text{C}$ respectivamente, lo cual nos indica que la temperatura estimada dentro del sistema (pelet + carbón) se encuentra en este rango.

Adicionalmente nos apoyamos en los cálculos termodinámicos que establecen que la reacción se lleva a cabo en este rango de temperaturas. Estas temperaturas corresponden al dominio de la reducción directa.

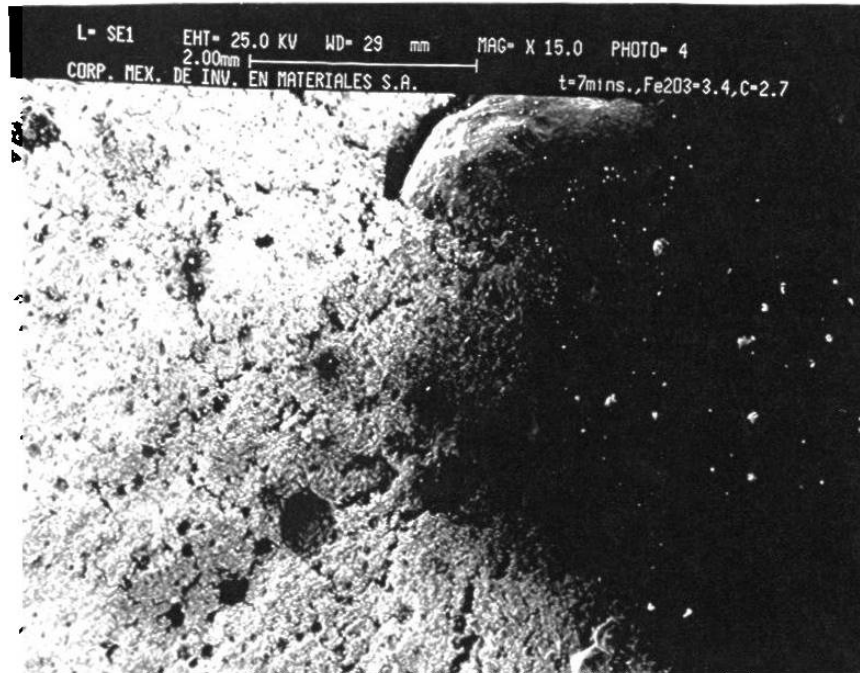


Fig. 5.3 1 Fotografía de SEM sobre una muestra radiada por microondas por siete minutos, en donde se observa la fayalita fundida (zonas brillantes) rodeada de hierro metálico (zona gris), todo esto en el lado derecho de la fotografía.

Es importante señalar que este fenómeno no se presenta en los experimentos realizados en mufla debido a que en el proceso convencional el calor se proporciona por mecanismos de transferencia de calor (conducción, radiación o convección), además que se tiene un control de temperatura y en el proceso con microondas esto es imposible debido a que existe generación de calor por el material mismo, de acuerdo al mecanismo que siga para absorber microondas, y con la aparición de hierro metálico, al interactuar este con el campo electromagnético genera inmediatamente un flujo de corriente y por lo tanto se calienta (efecto Joule) por lo que se eleva la temperatura hasta llegar a la fusión del hierro.

Como en el proceso convencional este fenómeno no se presenta, no obtenemos fusión del hierro, debido al control de temperatura que se tiene sobre la mufla.

5.4 CAMBIO DE MORFOLOGÍA

Las observaciones realizadas en estereoscopio sobre las muestras sometidas al proceso de reducción por medio de microondas indican el aumento en volumen que se da en las fases de reducción^[13], debido al reacomodo de los átomos de oxígeno. Esto tiende a abrir la estructura y facilita el cambio a las fases siguientes de reducción.

En una muestra expuesta a siete minutos al campo de microondas se observan cambios en morfología como lo muestra la fotografía en la fig. 5.4.1.



fig. 5.4.1 Fotografía en estereoscopio de una muestra expuesta a microondas por siete minutos, donde se observa el agrietamiento producto del cambio en morfología que experimenta el pelet.

Donde podemos concluir que tanto para lograr un cambio en morfología como para lograr un grado de reducción de al menos 25% bajo un sistema de microondas, se necesita que el tiempo de exposición sea al menos de 7 minutos.

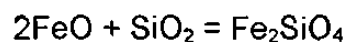
5.5 FACTORES QUE CONTROLAN LA RAPIDEZ DE REDUCCIÓN

Se ha mostrado que la difusión de CO en la capa porosa es un factor dominante a medida que la temperatura y presión del sistema de reducción aumenta según lo reportado en la literatura^[17] así como la evidencia mostrada en este trabajo.

Asumiendo que la difusión gaseosa es el paso controlante de la rapidez de reacción, la rapidez de difusión del gas reductor que entra tiene a su vez el cargo de controlar la rapidez de reacción, entonces, si tenemos que llegamos a hierro metálico casi instantáneamente, se logra con esto disminuir el grado de reducción, porque la formación de una cubierta de metal no poroso afecta grandemente la cinética de reducción ya que en este caso el intercambio de materia entre el óxido y el gas solo puede generarse a través de difusión en fase sólida a través de la capa metálica en crecimiento.

De acuerdo a las observaciones sobre una muestra donde el tiempo de exposición al campo de microondas fue de 6 y 7 minutos (fig. 5.4.1 y 5.4.2) podemos observar la aparición de SiO₂ y de fayalita (Fe₂SiO₄) fundida respectivamente.

La fusión de fayalita se logra a temperaturas cercanas a los 1217°C, con un calor de fusión de 22030 cal/mol, siendo una reacción endotérmica de +13630 cal/mol, mediante la reacción de:



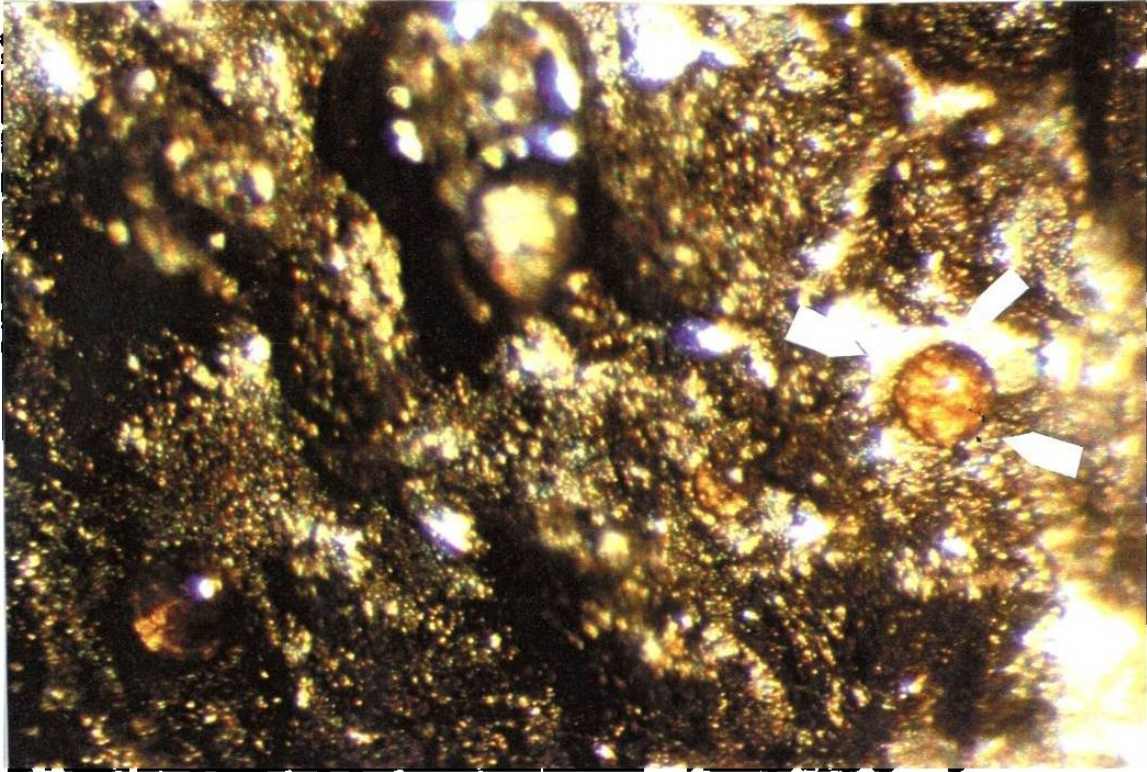


Fig. 5.4.1 Fotografía donde se muestra una gota de SiO₂, la cual posteriormente se unirá a la wustita para formar la fayalita.



Fig. 5 4.2 Fotografía en estereoscopio donde se muestra la fayalita.

De acuerdo a lo anterior podemos decir que a los 7 minutos de exposición al campo de microondas tenemos la aparición de FeO, es decir se produjo la reducción de hematita a wustita., y por la presencia de SiO₂ obtenemos fayalita. Esta aparición la podemos notar también en la fotografía mostrada en la sección 5.3 tomada en microscopio electrónico de barrido (fig. 5.3.1), en donde mediante un análisis dispersivo de rayos X se encontró hierro metálico (fig. 5.4.3), pero también gotas de fayalita fundida.

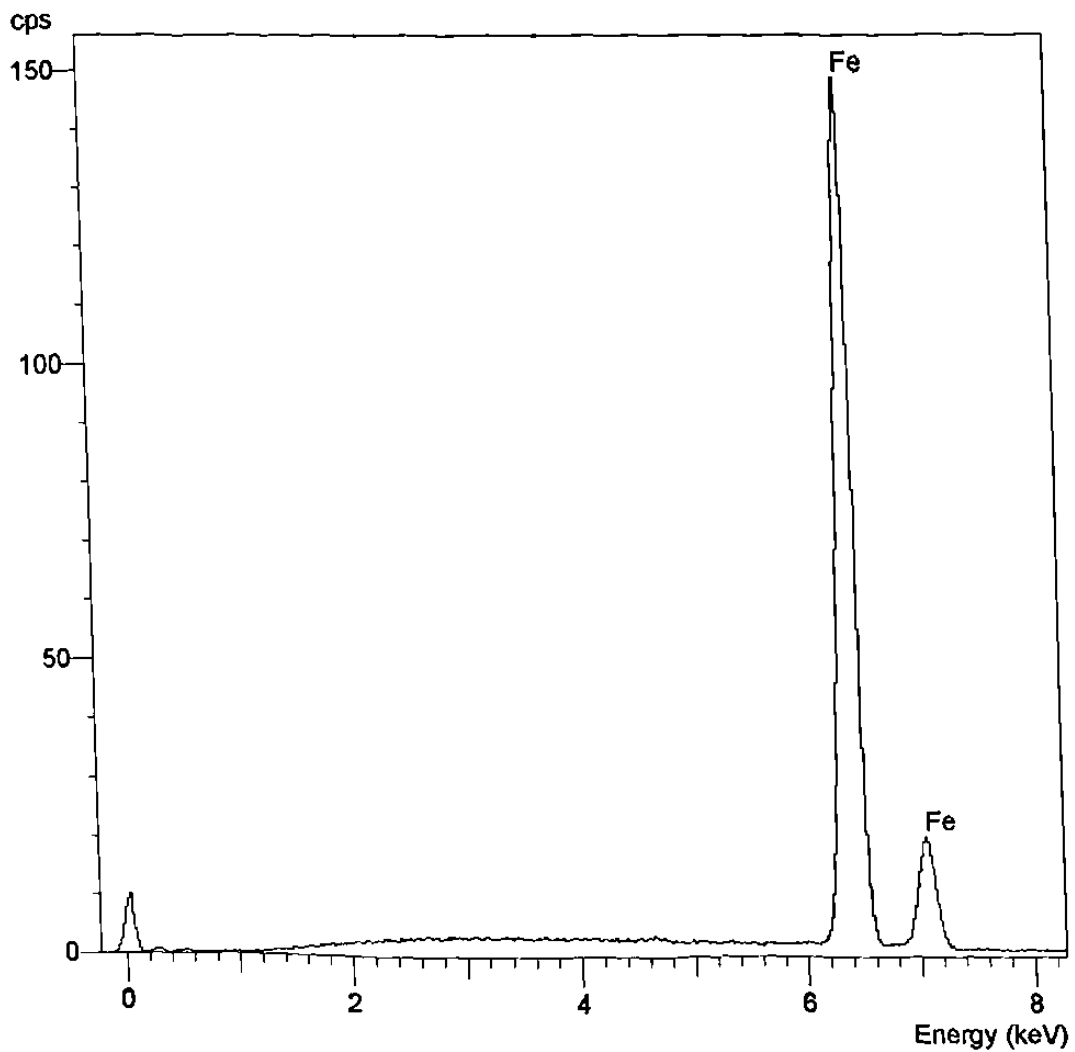


Fig. 5.4.3 Análisis cualitativo donde se muestra que lo encontrado en la fase metálica es hierro.

A lo cual, podemos decir que a los 7 minutos de exposición de la muestra a las microondas se provoca la reducción directa, más como el SiO_2 es hiperactivo a las microondas teniendo una constante dieléctrica de $\epsilon_{\text{eff}}=0.0026$, con lo cual según lo reportado en la literatura^[1] se encuentra dentro del rango de materiales activos a las microondas, este sigue absorbiendo la energía proveniente de las microondas por lo tanto se sigue aumentando la temperatura, provocando que la FeO obtenida hasta ese momento se una a la SiO_2 para formar la fayalita mediante la reacción anteriormente mencionada.

La fayalita forma parte activa de la inhibición del proceso de reducción. Aunque la formación de ésta es mínima por el bajo contenido de ganga que tiene el mineral utilizado en el presente trabajo.

En las fotos de las figuras 5.4.4, 5.4.5, 5.4.6, 5.4.7, 5.4.8, se muestran pelets sometidos al sistema de microondas por 9, 10, 11, 15, 16 y 17 minutos, tomadas en el SEM, donde podemos observar que se encuentran en común estado gotas de fayalita y hierro metálico, ambas reacciones (de fusión) son endotérmicas, la diferencia es que el calor de fusión del hierro es menor que el calor de fusión de la fayalita, es por esto que la fusión de fayalita se detiene.

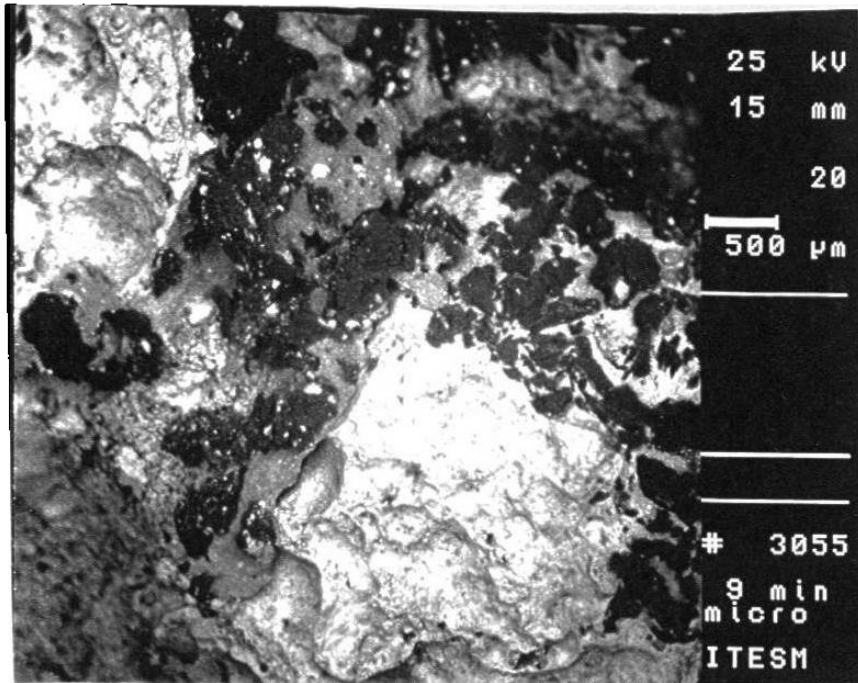


Fig. 5.4.4 Fotografía tomada en el SEM sobre una muestra sometida a microondas por 9 minutos, donde la fase brillante es hierro metálico y la oscura es carbón grafito.

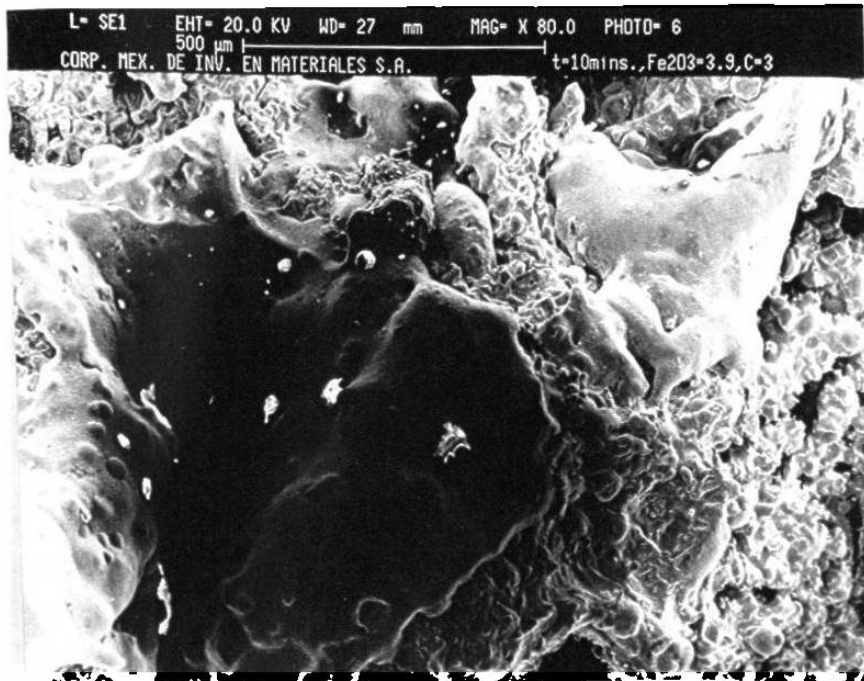


Fig. 5.4.5 Fotografía tomada en el SEM sobre una muestra a diez minutos, donde la donde la fase oscura es hierro metálico y las gotas brillantes es fayalita fundida.

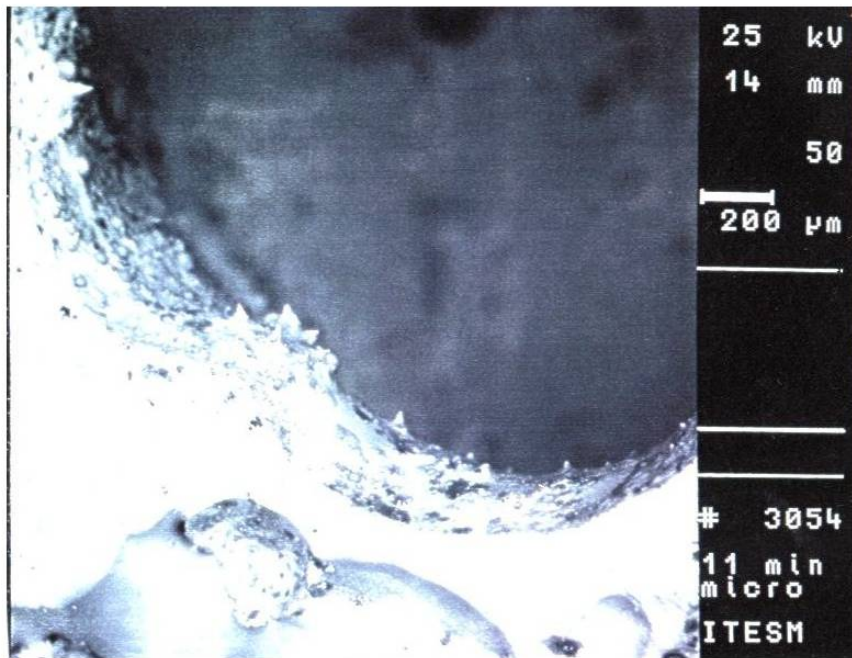


Fig. 5.4.6 Fotografía tomada en el SEM sobre una muestra a once minutos, donde se muestra la fase brillante formando una capa muy delgada de hierro metálico.

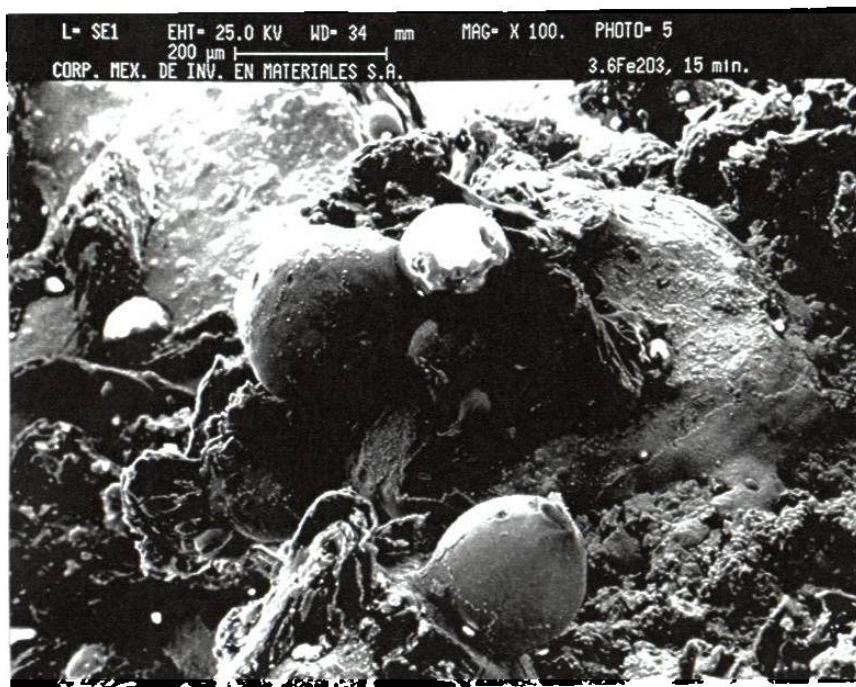


Fig. 5.4.7 Fotografía tomada en el SEM sobre una muestra a quince minutos, donde se muestran claramente las gotas de fayalita (fase brillante) junto a las de hierro metálico (fase gris).



Fig. 5.4.8 Fotografía tomada en el SEM sobre una muestra a 16 minutos, donde observamos hierro metálico junto a una estructura laminar (carbón grafito).

Recordando la curva cinética obtenida en el punto 5.2 (fig. 5.2.1), podemos observar como esta tiende a inclinarse, es decir como la reducción se detiene bajo determinadas consideraciones. Esto nos confirma lo anteriormente mencionado ya que la aparición de hierro metálico, inhibe el proceso de reducción, sellando todos los poros, los cuales son el medio por donde difunde el CO para lograr la reducción del mineral; aunque la aparición misma de fayalita puede inhibir el proceso de reducción ^[13], así mismo no hay que olvidar que el material que se está manejando es heterogéneo y a su vez se generan diferentes fases que tienen propiedades dieléctricas distintas y no reaccionan igual al campo de microondas que el material de inicio.

Analizando todo lo anterior se puede decir que se logra una reducción directa, el hierro obtenido es mínimo y por sus características de espesor tan pequeñas se generan en su superficie corrientes las cuales a su vez por efecto Joule, calienta la lámina de hierro formada llegando inclusive a fundirse, diferente al efecto que pasa con la fayalita la que solo se funde, más al llegar al punto de fusión la reacción de formación de fayalita se transforma en una reacción endotérmica pero como la reacción de fusión del hierro es también una reacción endotérmica ésta última gana el calor al sistema, provocando con esto que la fusión de fayalita sea incipiente.

Es claro que la reducción se detiene debido al control que tiene la difusión en el proceso de reducción, y no porque las microondas dejen de calentar el sistema.

CAPITULO SEIS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos llegamos a las siguientes conclusiones:

1. Los óxidos de mineral de hierro absorben microondas por lo tanto es posible transmitirles energía.
2. Debido a lo anteriormente mencionado se puede lograr la reducción carbotérmica de mineral de hierro.
3. Este trabajo no evidenció algún efecto catalizador de las microondas sobre el proceso de reducción carbotérmica, simplemente transfieren energía al sistema expuesto a ellas.
4. Aunque dentro de un sistema de microondas la transferencia de energía es más rápida que en los sistemas convencionales, donde se lleva a cabo por conductividad térmica, la reacción sigue siendo topoquímica, ya que el proceso de reducción se da por la difusión de CO hacia dentro del pelet, y por lo tanto la cinética del proceso no es mayor al convencional.
5. El mecanismo de reducción a hierro tiene un máximo, y cuando este se alcanza se frena el proceso de reducción, una contribución a tal efecto es la aparición de hierro quien sella los poros provocando así la anulación de caminos disponibles para la difusión del gas reductor

(en nuestro caso es la difusión de CO), así como la aparición de fayalita la que tiene un efecto similar sobre el proceso de reducción. Aunque no hay que olvidar la aparición de diferentes fases las cuales tienen otras propiedades dieléctricas que pueden reaccionar indistintamente al campo de microondas.

El calentamiento bajo influencia de un campo de microondas es en forma volumétrica, por lo cual podríamos esperar que en un pelet donde se encontrara el carbón mezclado en forma íntima con el mineral se obtuvieran mejores resultados.

REFERENCIAS

[1] .- A.C Metaxas and R. J. Meredith.

“Industrial Microwave Heating”

Peter Peregrinus Ltd, London U.K. 1988.

[2] .- M. Chen, E.J. Siochi, T.C. Ward and J. E. McGrath.

“Basic Ideas of Microwave Processing of Polymers”

Polymer Engineering and Science, Sep. 1993, Vol. 33, No. 17, p. 1092.

[3] .- Sridhar Komarneni, Else Breual and Rustum Roy.

“Microwave Preparation of Mullite Powders”

Materials Research Society, 1988, Vol. 124, p. 235.

[4] .- Yi Fang, Dinesh K. Agrawal, Della M. Roy and Rustum Roy.

“Fabrication of porous hydroxyapatite ceramics by microwave processing”

Journal Materials Research, Vol. 7, No. 2, Feb. 1992, p. 490.

[5] .- N. Standish and W. Huang.

“Microwave application in carbothermic reduction of Iron Ores”

S.I.J. International, 1991, Vol. 31, No. 3, pp. 241-245.

[6] .- N. Standish and H. Womer.

“Microwave application in the reduction of metal oxides with carbon”

Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, March 1990, p. 59-61.

[7] .- Von Bogdandy, H. J. Engell.

“The reduction of Iron Ores”

Springer-Verlag Berlin, 1971.

[8] .- Martín Torres Mata.

“Crecimiento y deformación del óxido durante la laminación en caliente de aceros de bajo carbono”

Tesis de maestría, 1993.

[9] .- “Direct reduction and its application”

Steel Times, January 1980, p. 64-68.

[10] .- Terkel Rosenqvist.

“Principles of extractive metallurgy”

Second Edition, Mc. Graw Hill, 1988.

[11] .- O. Kubaschewski, C. B. Alcock.

“Metallurgical Thermochemistry”

5th Edition, Pergamon Press, 1983.

[12] .- J. O. Edstrom.

“The mechanism of reduction of Iron oxides”

The Journal of the Iron and Steel Institute, November 1953, Vol. 175, p. 289-304.

[13] .- H. U. Ross.

“Direct reduced iron Technology and economics of production and use

AIME, p. 9-81.

[14] .- Octave Levenspiel.

“Ingeniería de las reacciones químicas”

Editorial Reverté, 1974.

[15] .- W. Baukloh and R. Durrer.

“On the reduction mechanism of Iron oxides”

Stahl und Eisen, Vol. 54, p. 673-676, 1934.

[16] .- G. S. Upadhyaya and R. K. Dube.

“Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics”

Pergamon Press.

[17] - T. G. Cox an F. R. Sale.

“Reduction of compact solid wustite by carbon monoxide”

Ironmaking and Steelmaking, 1974, No. 4, p. 234-238.

[18] .- P. Tiwari, D. Bandyopadhyay.

“Kinetics of gasification of carbon and carbothermic reduction of iron oxide”

Ironmaking and Steelmaking, 1992, Vol. 19, No.6, p.464-468.

[19] .- P. N. Ositrik.

“Features of the reduction of Iron oxides by Acheson Graphite and Charcoal”

British Industrial & Scientific International Translation Service, January 1979, p. 12-16.

[20] .- W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann.

“Introduction to ceramics”

Second Edition, John Wiley and Sons, 1976.

[21] .- Jacques Thuery.

“Microwaves: Industrial, Scientific and Medical Applications”

Edited by Edward H. Grant, King's College London, 1992.

[22] .- Dr. Jon Biner.

“The potential of microwave processing for ceramics”

Materials World, March 1993.

[23] .- Robert M. Rose, Lawrence A. Shepard, John Wulff.

“Ciencia de los Materiales IV, Propiedades Electrónicas”

LIMUSA, 1978.

[24] .- Reitz Milford.

“Fundamentos de la teoría electromagnética”

UTEHA, 1969.

[25] .- M. Zahn.

“Teoría Electromagnética”

Interamericana, 1983.

[26] .- Joaquín Palacios.

Departamento de Fisicoquímica, UNAM-México

comunicación privada,.

[27] .- Juan Antonio Aguilar Garib.

“Desarrollo de un modelo matemático de reducción topoquímica de pelets de mineral de hierro”

Tesis de Doctorado, 1991.

[28] .- Okura A., Maddox R.

“A study of non isothermal reduction of iron ores”

Tetsu-to-Hogane, 1975, V. 61, No. 9, p. 2151-2159.

