

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO DE  
REDUCCION TOPOQUIMICA DE PELETS  
DE MINERAL DE HIERRO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**JUAN ANTONIO AGUILAR GARIB**

**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.,  
JUNIO DE 1991**

DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO DE  
REDUCCION TOPOQUIMICA DE PELETS  
DE MINERAL DE HIERRO.

J. A. A. G.

TD  
TN705  
A3  
C.1

21



1080072462

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA  
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO DE  
REDUCCION TOPOQUIMICA DE PELETS  
DE MINERAL DE HIERRO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

JUAN ANTONIO AGUILAR GARIB

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.,  
JUNIO DE 1991

TD  
TN 705  
A 3



FONDO  
TESIS  
(72462)



FONDO  
TESIS DOCTORADO

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO DE REDUCCION TOPOQUIMICA  
DE PELETS DE MINERAL DE HIERRO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**JUAN ANTONIO AGUILAR GARIB**

**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.**

**JUNIO DE 1991**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO DE REDUCCION TOPOQUIMICA  
DE PELETS DE MINERAL DE HIERRO

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

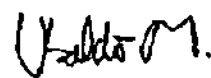
PRESENTA  
JUAN ANTONIO AGUILAR GARIB

PRESIDENTE



DR. RAUL FUENTES SAMANIEGO

SECRETARIO



DR. UBALDO ORTIZ MENDEZ

PRIMER VOCAL



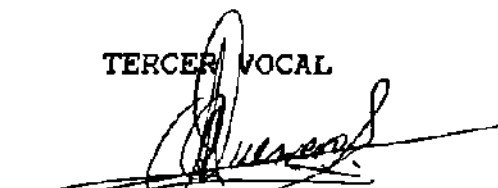
DR. RAFAEL COLAS ORTIZ

SEGUNDO VOCAL



DR. LUIS FARIAS MARTINEZ

TERCER VOCAL



DR. CARLOS GUERRERO SALAZAR

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L.

JUNIO DE 1991

A MI ESPOSA Y  
A MI HIJO,  
POR TODO EL CARIÑO Y  
APOYO QUE HE RECIBIDO DE ELLOS



## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes instituciones por su apoyo durante el período doctoral: ,

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología  
Universidad Autónoma de Nuevo León

y a la empresa:

HYLSA S.A. de C.V.

Además, deseo manifestar mi gratitud especial a mi asesor, Dr. Raúl Fuentes Samaniego, por su guía e interés en que este trabajo fuera concluido, y al Ing. Ricardo Viramontes Brown, por su invaluable apoyo dentro de HYLSA.

Gracias a todas las personas que hicieron posible la obtención de este grado, a la Dirección de la Facultad, del Programa de Doctorado y a mis compañeros dentro del programa o de las instituciones, a los encargados del centro de información y de los laboratorios, que siempre me brindaron su ayuda.

Mis más profundas muestras de respeto y agradecimiento a muchas otras personas indispensables en el camino hacia este objetivo, que por motivos de espacio o de mala memoria no menciono, les ruego me perdonen.

INDICE

|   | página |
|---|--------|
| AGRADECIMIENTOS .....   | 1      |
| 1. RESUMEN .....  | 3      |
| 2. LISTA DE FIGURAS .....   | 6      |
| 3. LISTA DE TABLAS .....  | 13     |
| 4. INTRODUCCION .....   | 14     |
| 5. PRECEDENTES .....  | 16     |
| 5.1 El hierro y sus óxidos .....                                    | 16     |
| 5.2 Rutas para reducción de los óxidos de hierro .....              | 19     |
| 5.3 Reducción directa .....   | 20     |
| 5.4 Procesos HYL .....  | 20     |
| 5.5 Reducibilidad .....   | 23     |
| 5.5.1 Equipo experimental .....                                     | 24     |
| 5.5.2 Mineral .....   | 25     |
| 5.5.3 Descripción de la prueba .....                                | 26     |
| 5.6 Experimentación en el laborartorio de reducibilidad .....       | 28     |
| 6. FUNDAMENTOS .....  | 31     |
| 6.1 Termodinámica .....   | 31     |
| 6.2 Cinética general .....  | 35     |
| 7. MODELO .....   | 36     |
| 7.1 Hipótesis para el modelo .....                                  | 36     |
| 7.2 Modelo matemático para describir la cinética de reducción ..... | 36     |
| 8. EXPERIMENTACION .....  | 49     |
| 8.1 Diseño de experimentos .....                                    | 49     |
| 9. DISCUSION MODELO CONTRA EXPERIMENTACION .....                    | 53     |
| 9.1 Estrategia inicial de búsqueda de constantes .....              | 53     |
| 9.2 Agotamiento del gas reductor .....                              | 57     |
| 9.3 Determinación de constantes del modelo .....                    | 65     |
| 9.4 Simulación del lecho .....                                      | 100    |
| 10. MODELOS PARA LA REDUCCION DE MINERAL DE HIERRO .....            | 117    |
| 11. DISCUSION .....   | 140    |
| 12. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....                            | 155    |
| 13. REFERENCIAS .....   | 157    |

## 1. RESUMEN:

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 alto - horno.

Actualmente se busca un proceso que tome las ventajas de ambas vías, éste necesariamente debe incluir a la reducción directa porque aún en el proceso de alto horno, una parte de la reducción se lleva a cabo por este medio.

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.

La termodinámica predice si una reacción determinada es posible en ciertas condiciones, así como la energía que ésta requerirá, sin embargo, es la cinética la que determina el tiempo en que una reacción termodinámicamente factible se llevará a cabo. Es así que la cinética cobra importancia por ser la parte del estudio que está relacionada para fines prácticos con la productividad de un proceso.

Aplicando los modelos que normalmente se ha aceptado que describen a la cinética de reducción de mineral de hierro se procede a simular un lecho de reducción considerando aspectos tanto termodinámicos como térmicos, encontrando dificultades para reproducir los datos experimentales que se obtienen en planta piloto.

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 es con carbón el cual es termodinámicamente más adecuado para la reducción en esas condiciones.

En estas condiciones la simulación viene a ser desarrollada en gran medida por balances energéticos.

En el proceso de reducción directa la temperatura no es tan alta, y la cinética 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

De los modelos que aceptan la reducción en una sola etapa, el de Ross es el más completo de ellos, pues acepta que existe gobierno de carácter difusional y de reacción química. De los modelos que aceptan que la reducción se realiza en etapas el mejor es el de Hara, aunque para determinar las constantes consideró un reactor en el cual es difícil determinar cuales son los valores inherentes a las propiedades del pelet.

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 ser útil únicamente para condiciones similares a las de la experimentación.

Es por eso que se vuelve necesario realizar un modelo que involucre a los estados de oxidación y que se realicen experimentos que individualicen a cada etapa con el fin de tener el mayor número de condiciones conocidas y encontrar así, parámetros físicos del mineral en particular.

Debido a lo anterior, se desarrolló en este trabajo 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 velocidad de reacción de cada una de las etapas, tomando en cuenta además la calidad de la atmósfera reductora.

Se proporcionan los parámetros experimentales obtenidos mediante correlaciones matemáticas, y finalmente, se integra el modelo cinético a un modelo térmico que reproduce las condiciones de reducción en un lecho, obteniendo constantes que son válidas en cualquier condición de reducción para un mineral particular.

## 2. LISTA DE FIGURAS

- 1.- Sistema hierro - oxígeno (sección)
- 2.- Diagrama de proceso HYL III<sup>10</sup>
- 3.- Laboratorio de reducibilidad
- 4.- Esquema del reactor de reducibilidad
- 5.- Prueba de reducibilidad, 750°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)
- 6.- Prueba de reducibilidad, 800°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)
- 7.- Prueba de reducibilidad, 950°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)
- 8.- Esquema de la reducción de wustita a hierro
- 9.- Esquema de la reducción de magnetita a wustita
- 10.- Esquema de la reducción de hematita a magnetita
- 11.- Comparación entre los datos experimentales (HYL IyD) a 950°C y el modelo con las constantes agrupadas
- 12.- Posiciones relativas de las interfases de reacción (datos figura 11)
- 13.- Prueba 2, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=9/91 (hematita-magnetita)
- 14.- Prueba 3, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=27/73 (hematita-magnetita)
- 15.- Prueba 5, 850°C, CO/CO<sub>2</sub>=18/82 (hematita-magnetita)
- 16.- Prueba 7, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=58/42 (magnetita-wustita)
- 17.- Prueba 10, 950°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=47/53 (magnetita-wustita)
- 18.- Prueba 12, 850°C, CO/CO<sub>2</sub>=53/47 (magnetita-wustita)
- 19.- Prueba 13, 850°C, CO/CO<sub>2</sub>=66/34 (magnetita-wustita)
- 20.- Prueba 14, 950°C, CO/CO<sub>2</sub>=24/76 (magnetita-wustita)
- 21.- Prueba 16, 950°C, CO/CO<sub>2</sub>=69/31 (magnetita-wustita)
- 22.- Prueba 18, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=85/15 (wustita-hierro)

- 23.- Prueba 20, 850°C,  $H_2/H_2O=84/16$  (wustita-hierro)
- 24.- Reducción de hematita a magnetita
- 25.- Reducción de hematita a magnetita
- 26.- Reducción de hematita a magnetita
- 27.- Reducción de magnetita a wustita
- 28.- Reducción de magnetita a wustita
- 29.- Reducción de magnetita a wustita
- 30.- Reducción de wustita a hierro
- 31.- Datos experimentales prueba 1 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 32.- Datos experimentales prueba 2 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 33.- Datos experimentales prueba 3 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 34.- Datos experimentales prueba 4 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 35.- Datos experimentales prueba 5 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 36.- Datos experimentales prueba 7 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 37.- Datos experimentales prueba 10 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 38.- Datos experimentales prueba 11 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 39.- Datos experimentales prueba 12 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 40.- Datos experimentales prueba 13 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 41.- Datos experimentales prueba 15 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 42.- Datos experimentales prueba 16 y curva teórica obtenida en este trabajo

- 43.- Datos experimentales prueba 17 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 44.- Datos experimentales prueba 18 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 45.- Datos experimentales prueba 19 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 46.- Datos experimentales prueba 20 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 47.- Datos experimentales prueba 21 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 48.- Datos experimentales prueba 22 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 49.- Datos experimentales prueba 24 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 50.- Datos experimentales prueba 25 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 51.- Datos experimentales prueba 26 y curva teórica obtenida en este trabajo
- 52.- Prueba de reducibilidad, 750°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>) con la curva teórica obtenida en este trabajo
- 53.- Prueba de reducibilidad, 800°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>) con la curva teórica obtenida en este trabajo
- 54.- Prueba de reducibilidad, 950°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>) con la curva teórica obtenida en este trabajo
- 55.- Gráfica de temperatura contra tiempo para una prueba de reducción con hidrógeno a 950°C
- 56.- Gráfica de temperatura contra tiempo para una prueba de reducción con monóxido de carbono a 800°C
- 57.- Gráfica de temperatura contra tiempo para una prueba de reducción con monóxido de carbono a 950°C
- 58.- Datos experimentales (prueba 1, 650°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=41/59, hematita-magnetita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho



- 59.- Datos experimentales (prueba 2, 750°C,  $H_2/H_2O=9/91$ , hematita-magnetita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 60.- Datos experimentales (prueba 3, 750°C,  $H_2/H_2O=27/73$ , hematita-magnetita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 61.- Datos experimentales (prueba 4, 800°C,  $H_2/H_2O=18.7/81.3$ , hematita-magnetita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 62.- Datos experimentales (prueba 5, 850°C,  $CO/CO_2=18/82$ , hematita-magnetita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 63.- Datos experimentales (prueba 7, 750°C,  $H_2/H_2O=58/42$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 64.- Datos experimentales (prueba 10, 950°C,  $H_2/H_2O=47/53$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 65.- Datos experimentales (prueba 11, 800°C,  $CO_2/CO_2=52.7/47.3$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 66.- Datos experimentales (prueba 12, 850°C,  $CO/CO_2=53/47$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 67.- Datos experimentales (prueba 13, 850°C,  $CO/CO_2=66/34$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 68.- Datos experimentales (prueba 15, 950°C,  $CO/CO_2=56.5/43.5$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 69.- Datos experimentales (prueba 16, 950°C,  $CO/CO_2=69/31$ , magnetita-wustita) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 70.- Datos experimentales (prueba 17, 650°C,  $H_2/H_2O=100/0$ , wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 71.- Datos experimentales (prueba 18, 750°C,  $H_2/H_2O=85/15$ , wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho

- 72.- Datos experimentales (prueba 19, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=100/0, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 73.- Datos experimentales (prueba 20, 850°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=84/16, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 74.- Datos experimentales (prueba 21, 950°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=76/24, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 75.- Datos experimentales (prueba 22, 950°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=82/18, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 76.- Datos experimentales (prueba 24, 800°C, CO/CO<sub>2</sub>=100/0, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 77.- Datos experimentales (prueba 25, 950°C, CO/CO<sub>2</sub>=87/13, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 78.- Datos experimentales (prueba 26, 950°C, CO/CO<sub>2</sub>=100/0, wustita-hierro) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 79.- Prueba IyD (750°C, 55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>, 55 lts/min) y la curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 80.- Prueba IyD (800°C, 55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>, 55 lts/min) y la curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 81.- Prueba IyD (950°C, 55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>, 55 lts/min) y la curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho
- 82.- Reducción de pelets de óxido férrico grado reactivo sinterizados a 1600°C y reducidos a 750°C (B.B.L., H.U. Ross<sup>20</sup>)
- 83.- Reducción de pelets de óxido férrico grado reactivo a 750°C (B.B.L., H.U. Ross<sup>20</sup>)
- 84.- Variación de las contribuciones relativas de los mecanismos de área de interfase y difusión del gas con respecto al grado de reducción (B.B.L., H.U. Ross<sup>20</sup>)

- 85.- Modelo de reacción para un pelet poroso (A.K. Lahari, V. Seshadri<sup>25</sup>)
- 86.- Reducción de pelet poroso de FeO con hidrógeno (A.K. Lahari, V. Seshadri<sup>25</sup>)
- 87.- Reducción de pelet poroso de FeO con hidrógeno (A.K. Lahari, V. Seshadri<sup>25</sup>)
- 88.- Comparación del modelo con datos experimentales de reducción de hematita a magnetita a 775°C, 14.1% CO (S.P. Trushenski, Kun Li<sup>31</sup>)
- 89.- Comparación del modelo no-topoquímico con otros modelos. Reducción de hematita a magnetita a 750°C, 10.7% CO,  $r_0=0.675$  cm,  $\epsilon^0=0.71$  (S.P. Trushenski, Kun Li<sup>31</sup>)
- 90.- Comparación del modelo no-topoquímico con los datos experimentales de reducción de magnetita a wustita a 800°C, 49.11% CO,  $r_0=0.635$  cm,  $\epsilon^0=0.59$  (S.P. Trushenski, Kun Li<sup>31</sup>)
- 91.- Comparación de los datos simplificado y multielemento contra los datos experimentales de Trushenski (K.O. Yu, P.P. Gillis<sup>34</sup>)
- 92.- Comparación entre los datos experimentales y la predicción teórica para la reducción de hematita con hidrógeno (Q. T. Say<sup>36</sup>)
- 93.- Comparación entre los datos experimentales y la predicción teórica para la reducción de hematita con monóxido de carbono (Q. T. Say<sup>36</sup>)
- 94.- Reducción topoquímica en la entrada del reactor (Y. Hara<sup>38</sup>)
- 95.- Reducción topoquímica en la parte media del reactor (Y. Hara<sup>38</sup>)
- 96.- Reducción topoquímica en la salida del reactor (Y. Hara<sup>38</sup>)
- 97.- Reducción topoquímica
- 98.- Reducción topoquímica
- 99.- Reducción topoquímica
- 100.- Reducción topoquímica
- 101.- Reducción topoquímica
- 102.- Reducción topoquímica

- 103.- Reducción topoquímica
- 104.- Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith
- 105.- Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith
- 106.- Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith
- 107.- Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith

### 3. LISTA DE TABLAS

- I.- Matriz de diseño para experimentos de reducción de hematita a magnetita
- II.- Matriz de diseño para experimentos de reducción de magnetita a wustita
- III.- Matriz de diseño para experimentos de reducción de wustita a hierro
- IV.- Matriz de diseño experimentación complementaria
- V.- Constantes obtenidas con el modelo de constantes agrupadas
- VI.- Constantes para el modelo de este trabajo
- VII.- Coeficientes D para el modelo de este trabajo
- VIII.- Factores de porosidad por factor laberíntico para este trabajo considerando que la prueba de reducción se realiza en un lecho
- XI.- Condiciones del lecho durante la reducción

#### 4. INTRODUCCION

Existen dos rutas para la reducción de mineral de hierro, y posteriormente de fabricación de acero. Estas rutas conocidas como alto horno - convertidor y reducción directa - horno de arco eléctrico, son procesos que producen la mayoría del acero que se consume en el mundo.

La ruta alto horno - convertidor es eficiente, pero debido a los costos de infraestructura tiende a ser sustituida por el proceso de reducción directa en forma de miniplantas integradas que utilizan la ruta de reducción directa - horno de arco eléctrico.

Actualmente los procesos de reducción directa están llamando la atención de los investigadores <sup>1,2,3,4,5</sup> en el mundo que buscan un proceso de reducción más eficiente. Hasta ahora se ha pensado en aprovechar las ventajas que ofrece la reducción directa junto con la reducción por fusión en un proceso al que genéricamente se le ha llamado "Direct Smelter Process" que a diferencia de la definición tradicional de reducción directa, incluye a la fusión.

Tomando en cuenta que existen procesos de reducción que han sido desarrollados al grado de la comercialización, como es el caso del HYL, HYL III y Midrex, y que la tendencia mundial no excluye a la reducción directa como parte del proceso, se vuelve importante el estudio del fenómeno de tal manera que se tenga una herramienta que ayude al diseño de futuros reactores.

Para poder expresarse en términos de productividad se requiere un conocimiento de la cinética de reducción porque es la cinética la que trata con el tiempo que se requiere para que un proceso termodinámicamente posible se lleve a cabo, entonces el conocimiento de ésta hace factible que el fenómeno de reducción se exprese en términos económicos.

Aunque la reducción directa tiene 40 años de edad, existen muy

pocos modelos que describan la cinética de reducción, y más aún, que proporcionen constantes que permitan modelar el fenómeno dentro de un lecho.

Es por ésto que se ha decidido trabajar en un modelo basado en parámetros que se puedan obtener en pruebas de reducibilidad en el laboratorio sobre pelet real.

## 5. PRECEDENTES

### 5.1 El hierro y sus óxidos

#### El hierro

El hierro ocupa el cuarto lugar en abundancia en la tierra, se encuentra normalmente en forma de óxidos ó 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 sistema hierro - oxígeno

El sistema hierro - oxígeno se puede describir mejor si se muestra el diagrama de equilibrio (Figura 1 <sup>6</sup>). En él aparecen diez regiones, óxido líquido (1), magnetita y óxido líquido (2), magnetita (3), hierro  $\gamma$  y wustita (4), wustita (5), wustita y magnetita (6), magnetita y hematita (7), hematita y oxígeno (8), hierro  $\alpha$  y wustita (9) y hierro  $\alpha$  y magnetita. (10)



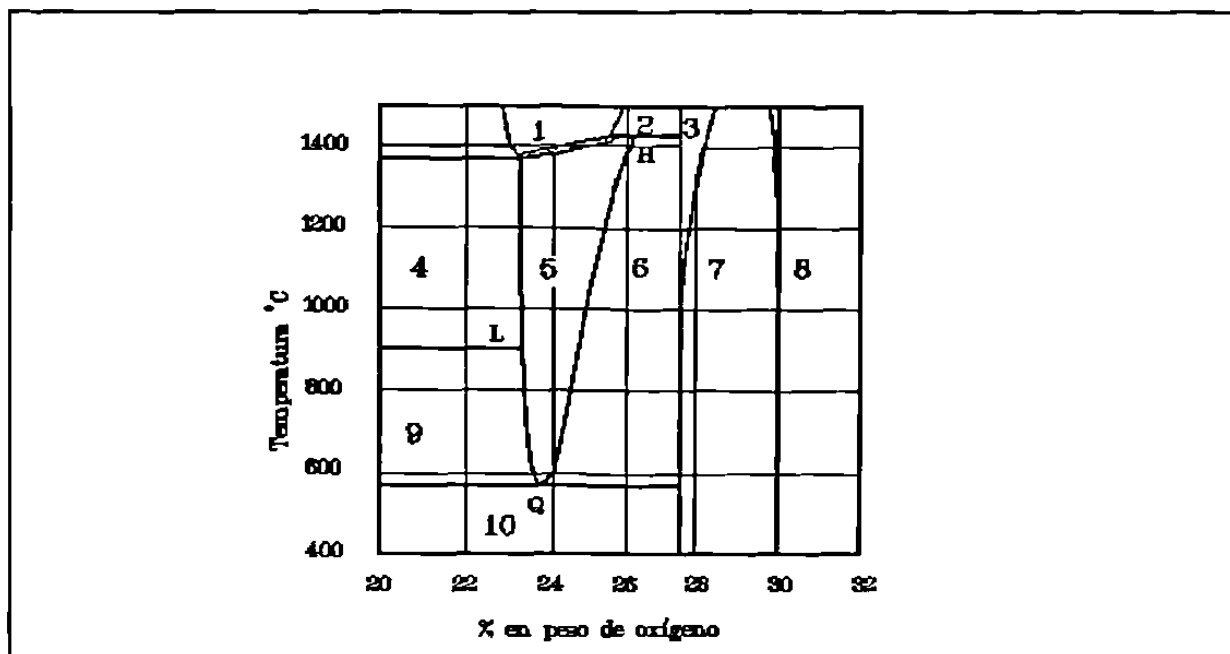
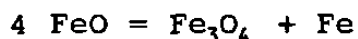


Figura 1. Sistema hierro - oxígeno (sección)

#### La wustita (FeO)

La wustita tiene una red cúbica del tipo del NaCl. Esto es, una red compacta de iones de oxígeno con los iones de hierro en los intersticios octaédricos. La wustita es inestable debajo de los 560°C donde se descompone mediante una reacción eutéctica en hierro alfa y magnetita:



Sin embargo, la wustita es fácil de sobre-enfriar hasta temperatura ambiente y permanece metaestable.

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. El óxido siempre tiene un contenido mayor de oxígeno, generando del 5 al 11% de vacancias en la red, ésta se mantiene eléctricamente neutra por la sustitución de iones de hierro trivalentes por el doble de iones

de hierro divalentes del número de vacancias.

La fórmula que debe ser usada 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 1, el valor de  $x$  es 0.954, para el punto H,  $x$  es 0.833, y para el punto Q, la composición eutéctica  $x$  es 0.945. En el caso del hierro de reducción directa, en el cual la wustita tendería a estar en equilibrio con el hierro metálico, se puede asumir que  $x$  tiene un valor aproximado de 0.95.

El parámetro de red de la wustita decrece gradualmente conforme se incrementa el oxígeno, así que la densidad específica varía entre 5.7 y 5.6.

#### La magnetita ( $Fe_3O_4$ )

A veces se refieren a él, como el óxido magnético por tener esta propiedad, contiene 72.4% de hierro cuando es puro.

La magnetita tiene una densidad específica aproximada de 5 y cristaliza en una red cúbica de espineles inversos. La celda unitaria contiene 32 iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ), 16 iones férricos ( $Fe^{3+}$ ) y 8 iones ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), tiene 64 intersticios tetraedrales y 32 octaedrales. Los iones de oxígeno forman una red cúbica compacta con los iones de hierro distribuidos en los intersticios. En esta estructura espinoidal inversa se encuentran 8 iones férricos en sitios tetraedrales, 8 iones férricos y 8 iones ferrosos en sitios octaedrales.

#### La hematita ( $Fe_2O_3$ )

La hematita u óxido férrico es el mineral de hierro más importante, contiene aproximadamente el 70% de hierro cuando es puro.

La hematita cristaliza en el sistema romboedral tipo corindón. La celda unitaria contiene 18 iones de oxígeno acomodados en una red compacta de oxígeno y 12 iones férricos que ocupan dos tercios de los sitios octaedrales.

El hierro se presenta también en forma de sulfuros y carbonatos,

pero no se describen aquí porque un proceso que maneja pelet produce hierro a partir de los óxidos descritos.

## 5.2 Rutas de reducción de óxidos 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 es denominada "sinter" debido a que consiste en que el mineral separado de su ganga pase por un proceso de sinterizado en una plancha junto con carbón en polvo.

La tercera presentación es denominada "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.

El proceso de sinterización y de 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.

### 5.3 Reducción directa

Se le ha llamado reducción directa al proceso que no requiere fusión para llevarse a cabo, considerando que el alto horno tiene más de un siglo de edad, la reducción directa, mucho más joven, ha ganado considerable terreno en el campo de la producción mundial, pues actualmente se produce alrededor del 10% del acero mundial partiendo de hierro esponja.

A continuación se listan algunos de los procesos de reducción directa que se han desarrollado en el mundo.

#### Procesos en horno rotatorio

Proceso SL/RN

Proceso KRUPP

Proceso DRC

Proceso ACCAR

#### Procesos en horno de cuba

Proceso KINGLOR

Proceso WIBERG-SODERFORS

Proceso MIDREX

Proceso ARMCO

Proceso PUROFER

Proceso NIPON STEEL

#### Procesos en lecho fluidizado

Proceso HIB

Proceso FIOR

### 5.4 Procesos HYL

HYL ha desarrollado dos procesos de reducción directa, el primero es un proceso en lecho fijo utilizando cuatro reactores que se encuentran dentro de un ciclo.

El proceso HYL I consiste en una serie de cuatro reactores en los cuales se lleva a cabo la reducción mediante el paso de un gas

reductor.

El gas reductor se obtiene mediante la reformación de gas natural con agua, a la salida del reformador el gas es deshidratado y en algunos casos decarbonatado. Este gas es calentado e introducido a un reactor llamado reactor primario, el gas que sale de este reactor es deshidratado y calentado e introducido al reactor secundario de donde sale para recibir nuevamente el mismo proceso y pasar a un reactor llamado terciario de donde sale como gas agotado que podría pasar a cabezales de combustión.

Con esto se describe el ciclo del gas reductor, ahora el mineral de hierro se encuentra en el reactor terciario recibiendo el gas con el menor poder reductor, después de cierto tiempo mediante maniobras con válvulas, el reactor terciario se convierte en reactor secundario y el mineral parcialmente reducido recibe un gas con un poder reductor mayor que en la parte terciaria, después de cierto tiempo el reactor secundario se convierte en primario, donde el mineral más reducido recibe el gas de mayor poder reductor.

Cuando la reducción se ha completado, el reactor primario se convierte en un reactor de enfriamiento al cual se le inyecta gas natural con la finalidad de enfriar y controlar el contenido de carbón en el producto (llamado hierro esponja).

En todo el ciclo se entiende que cuando el reactor terciario se convierte en secundario, el reactor que se encontraba en secundario se convierte en primario, y el que estaba en primario pasa a enfriamiento, mientras este último pasa a maniobras de carga/descarga y terciario.

Para 1979 existían en el mundo más de una docena de plantas, con una capacidad anual superior a los seis millones de toneladas de hierro de reducción directa.

Para 1983 se tenían en trato plantas por cuatro millones de toneladas más<sup>7,8,9</sup>, aunque para esta fecha se había desarrollado un nuevo proceso HYL, el HYL III.

En 1980, HYL decidió comercializar su proceso de reducción directa HYL III después del arranque exitoso de la primera planta industrial con este proceso<sup>10</sup>.

En el diagrama básico del proceso, presentado en la figura 2, puede observarse que el proceso consta de dos circuitos independientes, el de reducción y el de enfriamiento.

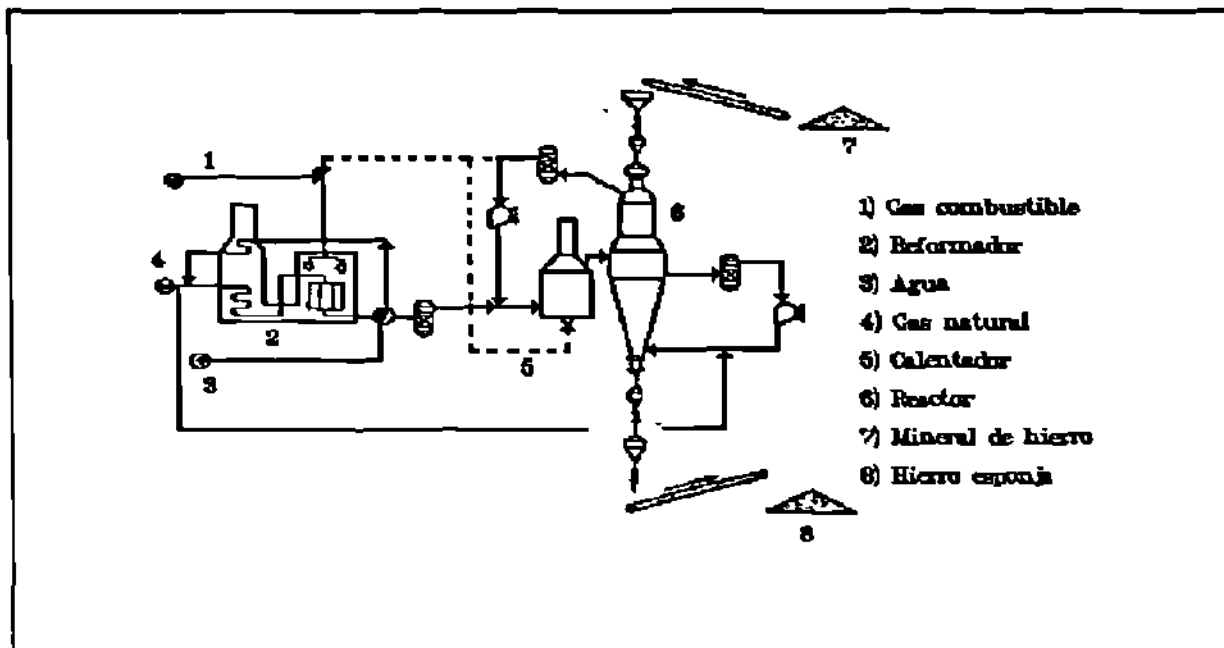


Figura 2. Diagrama de proceso HYL III<sup>10</sup>

En el circuito de reducción el gas reformado proveniente de un reformador de gas natural con vapor de agua se mezcla con gas de reciclaje del reactor de reducción y la mezcla pasa a través de un calentador de gas, donde se eleva su temperatura hasta el nivel deseado para llevar a cabo la reducción del sólido. El gas caliente se alimenta al reactor por la parte media del mismo, que es donde comienza la zona de reducción.

De este punto el gas fluye hacia arriba a través del lecho móvil de mineral, calentándolo y tomando de él el oxígeno, de tal suerte que el sólido se calienta y se reduce mientras el gas se oxida y se enfría.

El gas exhausto abandona el reactor por la parte superior para pasar a través de un enfriador de contacto directo, donde se remueve el agua formada durante la reducción.

Posteriormente, una gran parte del gas se comprime nuevamente y se

recircula al proceso, cerrando así el circuito de reducción. El resto de dicho gas exhausto se envía a un cabezal de combustible para uso dentro de la planta.

En el circuito de enfriamiento, el gas frío compuesto de gas recirculado con gas natural de repuesto, se alimenta al reactor en la parte inferior del cono y fluye hacia arriba. En dicha zona el gas tiene como trabajo principal enfriar al sólido, pero también aquí se obtienen los últimos puntos de reducción y carburización del hierro esponja.

El gas que sale de la zona de enfriamiento se pasa por un enfriador de contacto, donde se elimina el agua formada y posteriormente se recircula en su totalidad, cerrando así este circuito.

### 5.5 Reducibilidad

La propiedad que tiene un óxido de perder su oxígeno, o de reducirse frente a un agente reductor es conocida como reducibilidad, y esta propiedad está influida por el tamaño de partícula, la forma, la distribución de fases, la densidad, la porosidad y la microestructura cristalina. Todas éstas influyen en cierta medida sobre el área que está expuesta al gas reductor.

La reducibilidad de un mineral usualmente se obtiene mediante experimentos del tipo que se describe en las páginas siguientes, y la manera en que se presentan los resultados dependen de la aplicación y del modelo que se haya aceptado para describirla.

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 sean por etapas.

### 5.5.1 Equipo experimental

El equipo que se utiliza es el que se encuentra en el laboratorio de reducibilidad en HYL Investigación y Desarrollo.

El laboratorio está equipado con un horno de 18 Kw de potencia, reactores para colocar el mineral, instrumentación y control, como se muestra en la figura 3.

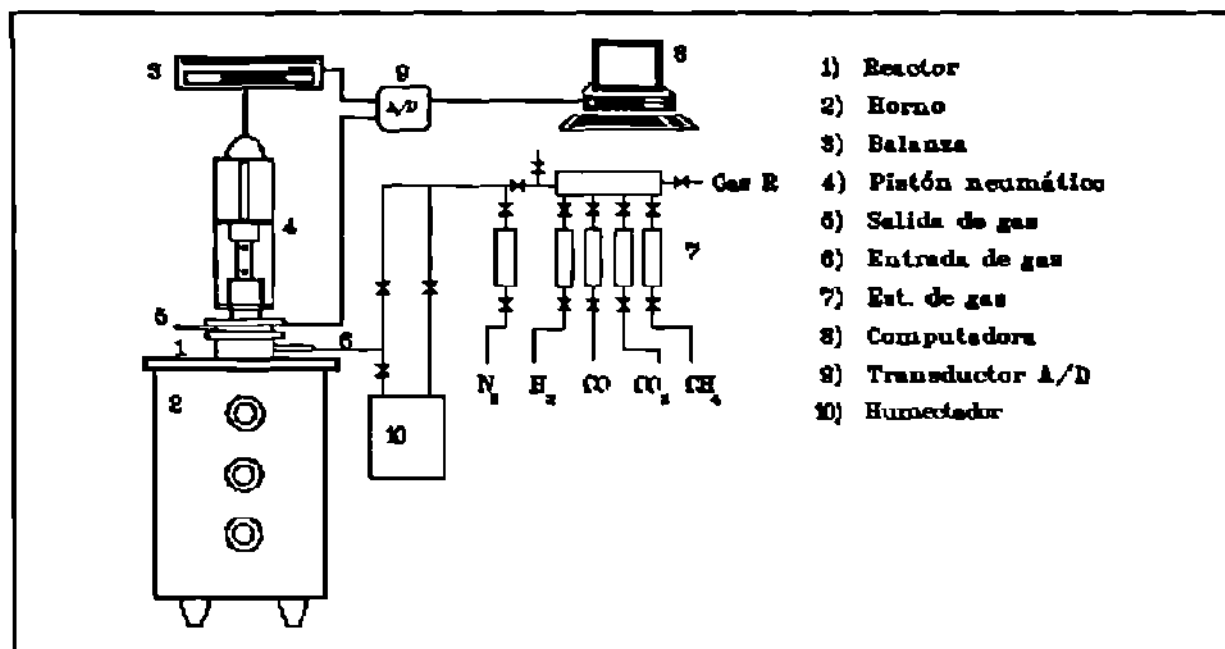


Figura 3. Laboratorio de reducibilidad

Este laboratorio cuenta con el equipo necesario para realizar pruebas de reducibilidad, ya sea comparativas o de evaluación de los minerales. Es posible variar la temperatura, el tipo de



atmósfera, el flujo de gas, la presión del gas y simular cargas. Dado que se requiere que las condiciones de reducción permanezcan estables durante el proceso, se verificó el comportamiento de la balanza, la temperatura y la composición durante las pruebas de reducción (aparte de las pruebas para obtener los parámetros del modelo).

Se encuentra que la pérdida en peso reportada por la balanza y el peso final de la muestra sí concuerdan, y las variaciones debidas a movimientos en el soporte del equipo están minimizadas por el tipo de programa de computadora que registra los datos durante la prueba normal.

### 5.5.2 Mineral

El mineral que se utiliza en esta prueba se obtiene de la mina Alzada, ubicada en el estado de Colima.

Este mineral es el que se usa normalmente en la planta de hierro esponja en Monterrey, y es por eso que se seleccionó para ser estudiado.

Las características promedio de este mineral son:

#### Físicas;

Granulometria ..... +3/8 -5/8  
 Densidad ..... 4.222 gr/cm<sup>3</sup>  
 Densidad aparente . 2.2 gr/cm<sup>3</sup>

#### Químicas;

Fe total ..... 66.5%  
 Fe<sup>+2</sup> ..... 0.64%  
 Ganga ..... 5.3%  
     CaO ..... 37%  
     MgO ..... 11%  
     SiO<sub>2</sub> .... 38%  
     Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ... 14%

En pruebas de reducibilidad que se han realizado en HYLSA, típicamente el mineral Alzada ha sido utilizado como referencia para minerales de otro origen, que también son caracterizados en laboratorio.

### 5.5.3 Descripción de la prueba

La prueba consiste en tomar una muestra de 500 gramos de pelet seco, colocarla dentro del reactor a granel y compactado mediante sacudimiento.

El reactor está formado por dos tubos concéntricos, de manera que el gas entra entre la pared interior del tubo exterior y la pared exterior del tubo interior, y pasa a través del mineral situado dentro del tubo interior (figura 4).

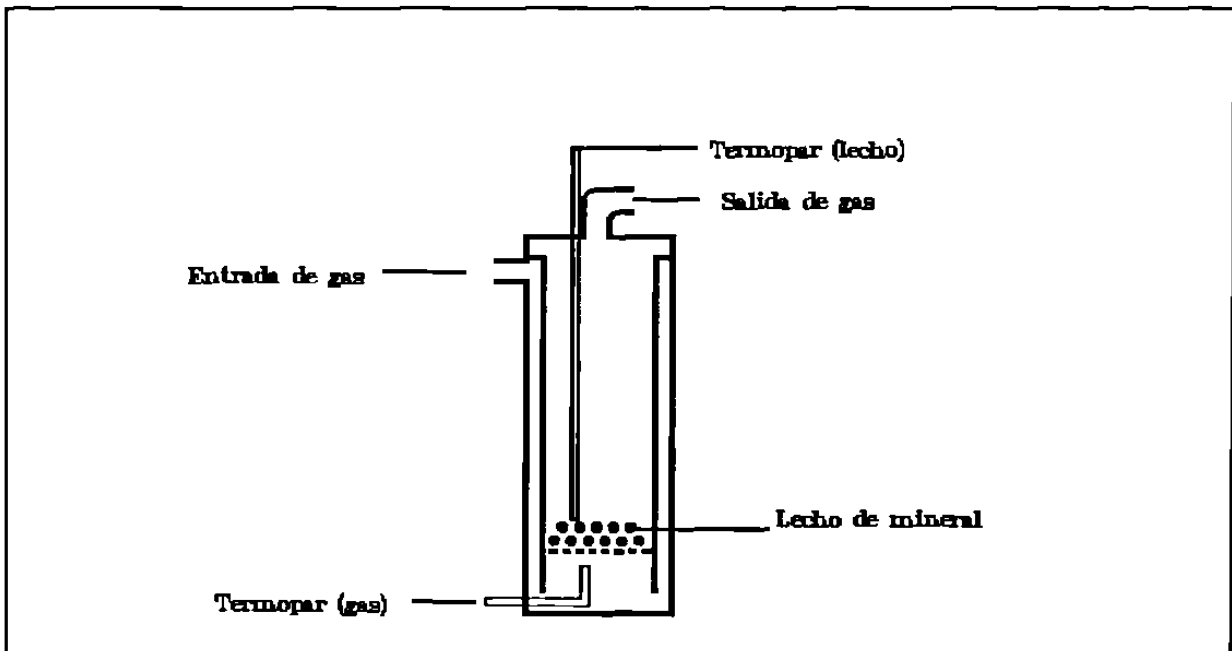


Figura 4. Esquema del reactor de reducibilidad

El reactor tiene un termopar que se encuentra en contacto con la parte superior del lecho, éste permite controlar la temperatura a un valor prefijado.

Cabe aclarar, que por la condición de lecho y dado que las

reacciones son principalmente endotérmicas es difícil tener un control sobre la temperatura global del sistema, aunque esto no es muy importante en pruebas comparativas.

La prueba que se utilizó es en cierta medida una adaptación de pruebas de mineral para alto horno <sup>11</sup>.

Mientras la muestra llega a la temperatura establecida, se hace pasar un flujo de 10 litros/min de nitrógeno de alta pureza.

Cuando la temperatura se ha estabilizado, se empieza a registrar el peso de la muestra (con todo y reactor) y se inyecta el gas de la composición que se requerirá para cada prueba.

Con respecto al control del flujo y composición del gas reductor, los rotámetros que se utilizan son completamente confiables, éstos fueron calibrados con un flujo conocido y la composición del gas se verificó por medio de análisis químico.

Esto es muy importante debido a que durante las pruebas de reducción con hidrógeno no es posible verificar en el momento de la prueba la composición del gas, dado que el análisis se hace en base seca.

El vapor de agua es medido indirectamente en el humectador que se utiliza para integrarlo al gas.

Durante la reducción, la muestra pierde peso, y cuando ha perdido la masa que corresponde al grado de reducción que se marca como final, la prueba termina.

En esta prueba la muestra es calentada principalmente por radiación y en manera menos importante, por conducción.

Con la finalidad de que la prueba pueda ser simulada, considerando que es un lecho, con diferencias en el grado de reducción, en la temperatura y en la composición, se realizó una segunda etapa de pruebas en las que se colocaron esferas de alúmina en la parte inferior y superior del lecho, además, se aislaron con Kwool las paredes del reactor que normalmente estarían en contacto con el lecho.

Todo esto permite eliminar en cierta medida inestabilidades de flujo alrededor del pelet, es decir, asegurarse de que el gas

pasando a través del lecho de mineral se encuentra en un estado estable.

La información que se obtiene de estas pruebas permite construir las gráficas que se muestran a lo largo de este trabajo.

## 5.6 Experimentación en el laboratorio de reducibilidad

El laboratorio de reducibilidad ha estado realizando pruebas de evaluación de diferentes minerales desde hace tiempo, como este trabajo propone un modelo que representa la cinética de reducción de mineral de hierro, estas pruebas resultan útiles para efectos de verificar la validez del modelo y de las constantes que se obtengan.

Normalmente en Investigación y Desarrollo se asume una cinética de primer orden, que de modo general permite comparar el comportamiento de un mineral frente a otros minerales en condiciones similares de reducción.

Las figuras 5, 6 y 7, son una muestra de los experimentos que se han realizado con una atmósfera estándar a tres temperaturas en mineral Alzada.

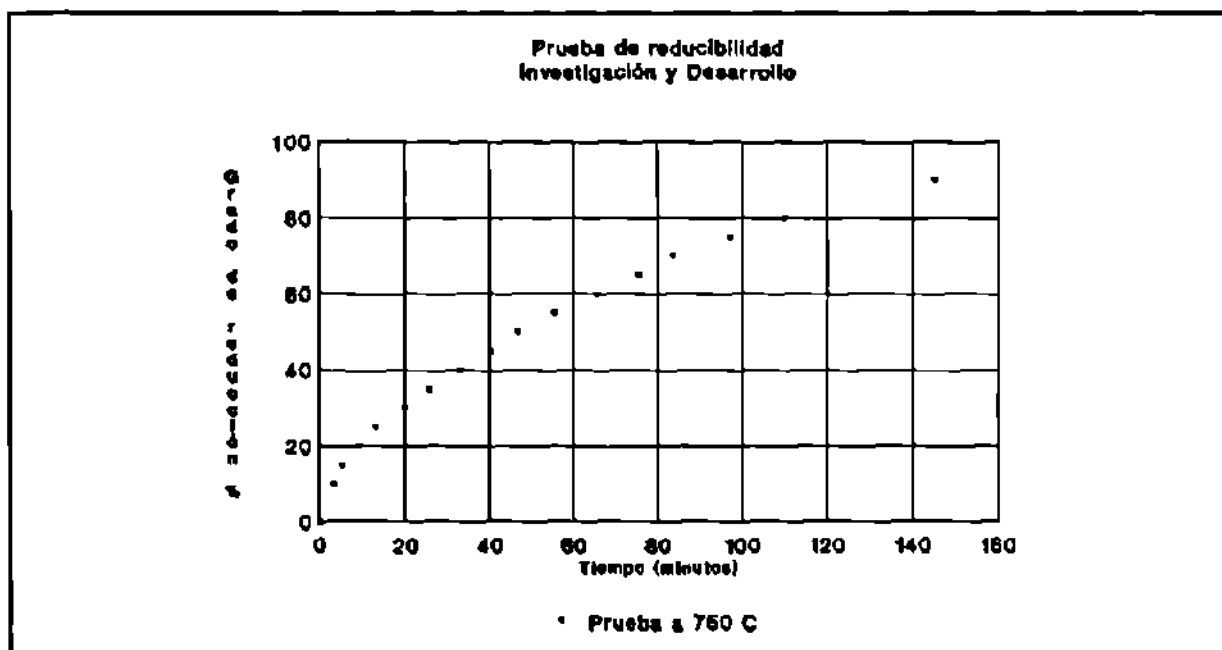


Figura 5. Prueba de reducibilidad, 750°C, 55 litros/min, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)

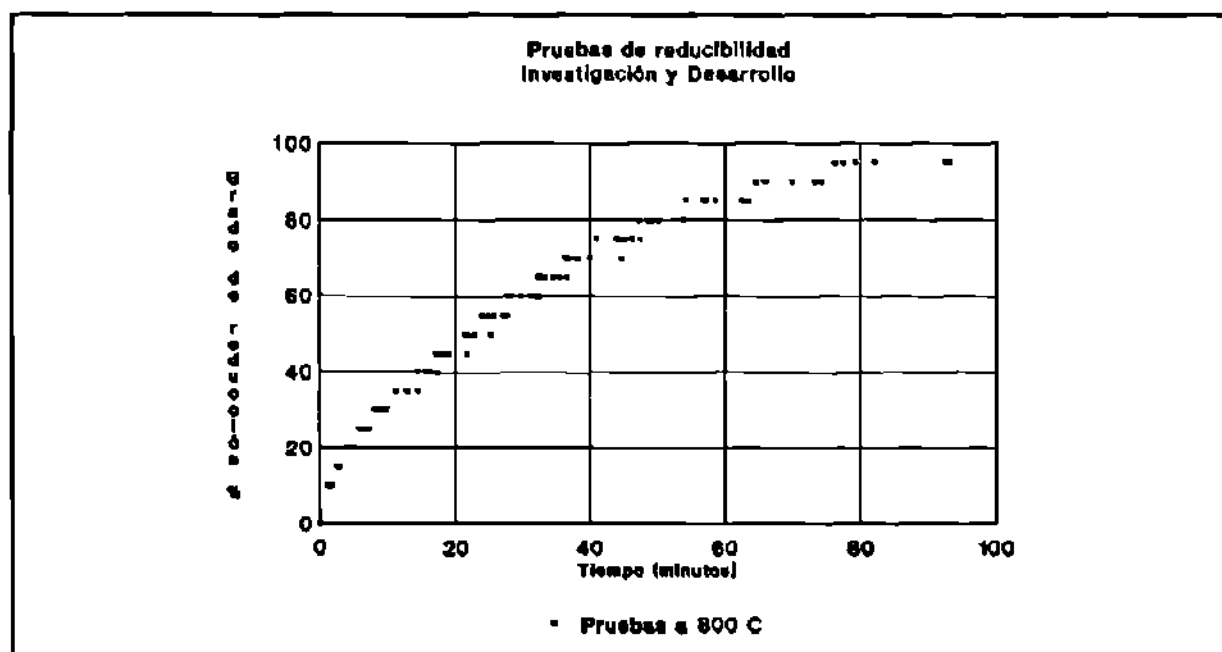


Figura 6. Prueba de reducibilidad, 800°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)

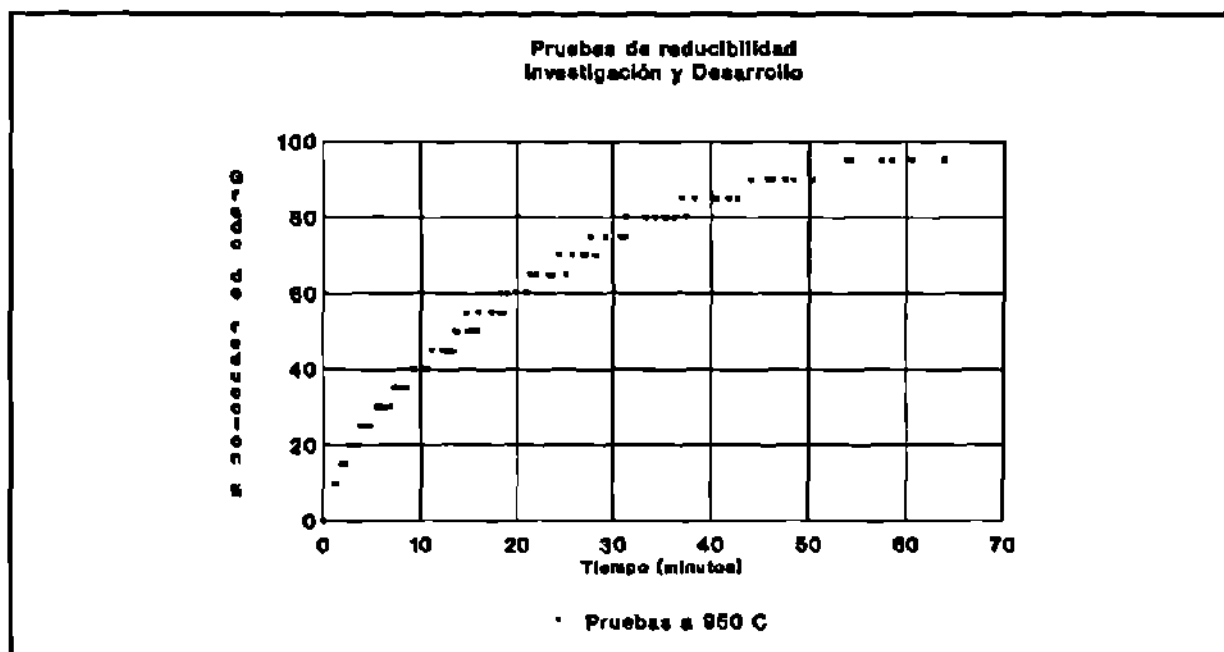


Figura 7. Prueba de reducibilidad, 950°C, 55 litros/minuto,  
(55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)

## 6. FUNDAMENTOS

### 6.1 Termodinámica

#### Equilibrio químico

De acuerdo con la ley de acción de masas, la velocidad 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 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 velocidad de reacción en el primer sentido disminuya mientras que en el segundo se incrementa. En el momento que la velocidad en ambos sentidos es igual, se tiene un estado de equilibrio.

Considerando la reacción:



La velocidad en un sentido es:

$$v_1 \propto AB - K_1 CD \quad (1)$$

y en sentido contrario:

$$v_2 \propto CD - K_2 AB \quad (2)$$

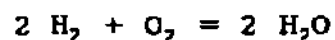
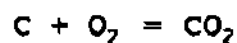
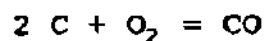
dando una constante de equilibrio  $K$  para  $v_1 = v_2$ .

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;

$$\Delta G = - RT \ln(K) \quad (3)$$

y de la bibliografía <sup>12,13,14,15</sup> se obtienen los datos termodinámicos de las reacciones;



De datos de esta naturaleza se pueden calcular las constantes de equilibrio para cualquier reacción de reducción.

#### Termodinámica de la reducción de óxido de hierro

Los reductores más comunmente utilizados son el monóxido de carbono (CO), el hidrógeno (H<sub>2</sub>) o mezclas de ambos gases.

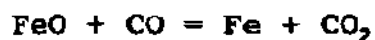
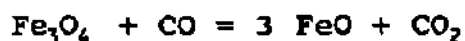
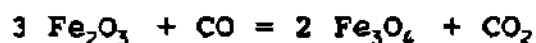
La termodinámica de la reducción de hierro trata con equilibrio entre los óxidos y el gas reductor. La termodinámica puede decir si una reacción se puede llevar a cabo o no, basta con conocer el cambio de energía libre mostrado en el punto anterior.

Sin embargo, la velocidad a la que una reacción termodinámicamente factible se lleva a cabo es campo de la cinética, aspecto que se mostrará más adelante.



### Reducción por monóxido de carbono

La reducción de hematita hasta hierro pasando por todos los estados de oxidación se lleva a cabo a temperaturas mayores de 560°C, las reacciones son las siguientes:



De las expresiones de energía libre estándar se calculan las constantes de equilibrio como función de la temperatura y de los calores de formación se calcula la energía que se requiere para cada reacción.

Termodinámicamente las reacciones de reducción con monóxido de carbono se ven favorecidas a baja temperatura, aunque el problema es que en estas condiciones la cinética no es favorable.

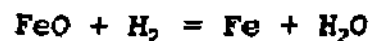
Una de las reacciones que se llevan a cabo cuando se utiliza este reductor es:



La cual al estar influida por la presión modifica las condiciones a las cuales un gas es reductor.

### Reducción con hidrógeno

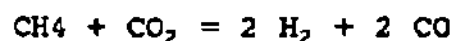
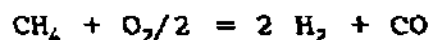
La reducción con hidrógeno es muy parecida a la reducción con monóxido de carbono, esto es, la reducción se lleva a cabo en los mismos tres estados sobre los 560°C mediante las reacciones:



De la misma manera que para el monóxido de carbono, se calculan las constantes de equilibrio y la energía necesaria para cada reacción. Aquí, las reacciones son favorecidas, desde un punto de vista termodinámico, por la temperatura.

Lo más común en la práctica es utilizar mezclas gaseosas que contienen hidrógeno y monóxido de carbono, entonces la composición del gas reductor varía de acuerdo a la relación que se tenga de ambos gases.

Las reacciones que se llevan a cabo dentro del gas pueden ser:

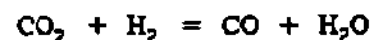


Las mezclas hidrógeno - monóxido de carbono también pueden provenir de:



El sistema es más complejo porque las reacciones no se llevan a cabo únicamente entre gas y mineral, sino que también se llevan a cabo dentro del estado gaseoso, esto es muy importante para el momento en que se decide hacer la simulación de un proceso de reducción y no solamente de la reducción como fenómeno fisicoquímico.

La termodinámica requiere que cuando el sistema está en equilibrio, cada uno de los componentes esté en equilibrio también, así, es necesario que para que el CO y el CO<sub>2</sub> estén en equilibrio se lleve a cabo la reacción:



## 6.2 Cinética general

### Cinética de reacción

La cinética de reacción en mineral de hierro trata con la velocidad a la cual los óxidos son reducidos mediante la remoción de oxígeno, como se sabe, la termodinámica dice cual es el estado final de un sistema, pero no dice cuanto tiempo toma llegar a ese estado.

La cinética está afectada fundamentalmente por la temperatura y la concentración de las especies que intervienen en la reacción. La influencia de la temperatura puede ser evaluada siguiendo la teoría de colisión descrita por Arrhenius<sup>16</sup>, o la velocidad absoluta de reacción propuesta por Moelwyn<sup>17</sup>.

El efecto de la concentración puede ser mejor descrito por el orden de reacción química.

De lo anterior, se sabe que conforme aumenta la temperatura, las reacciones tienden a llevarse a cabo prácticamente hasta equilibrio, como generalmente los estudios que se han realizado hasta ahora sobre cinética de reducción de mineral de hierro están concentrados en el proceso de alto horno, y éste trabaja a alta temperatura, muchas veces se aceptan condiciones de equilibrio termodinámico, pero en el caso de procesos de reducción directa, la temperatura no es tan alta, y la cinética se vuelve importante.

La cinética de reducción de mineral de hierro es más bien compleja, normalmente, como en muchos procesos metalúrgicos es heterogénea, las etapas que intervienen frecuentemente están relacionadas con adsorción y desorción del gas, transporte de reductor hasta la zona de reducción, transporte de reductor oxidado desde la zona de reducción hasta la superficie y con la constante de reacción en sí. Algunas de estas etapas están relacionadas con la geometría del sistema, la naturaleza del reductor y del mineral.

## 7. Modelo

### 7.1 Hipótesis para el modelo

Utilizando mineral de baja ganga se propone que el efecto de la misma queda incluida en las constantes que se van a determinar, porque aunque Turkdogan <sup>18</sup> muestra que existe una fuerte influencia entre el contenido de ganga y la cinética de reducción, ésto podría aplicarse a un tipo de pelet específico, por otra parte se considera que la reducción es topoquímica, ya que además de las consideraciones anteriores se toman los datos reportados por Trushenski donde afirma que pruebas entre los 700°C y los 900°C presentan comportamiento más bien topoquímico conforme aumenta la temperatura.

Se propone un modelo matemático que se describe mas adelante, el cual esta 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.
- Las contribuciones a la reducción global del hidrógeno y el monóxido de carbono son dependientes mediante la reacción:  

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- Otras hipótesis se muestran durante el desarrollo de las ecuaciones.

### 7.2 Modelo matemático para describir la cinética de reducción

Teoría:

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.

Se considera que la cinética es heterogénea y que la reducción se presentará en esferas concéntricas de cada uno de los óxidos de

hierro.

Aunque en el modelo no se considera la presencia de ganga para efectos de transporte de materia, en realidad los parametros experimentales incluyen este efecto, ya que la experimentación se realiza con pelet real.

En la figura 8 se muestra el análisis para las esferas de hierro y de wustita.

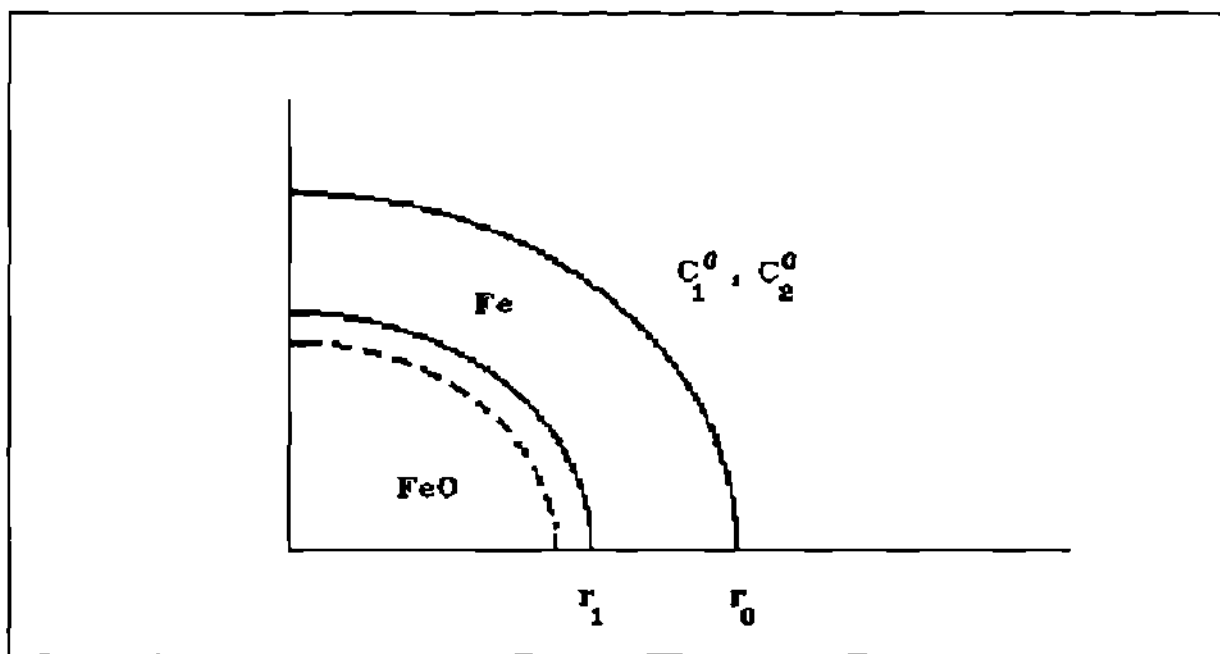


Figura 8. Esquema de reducción de wustita a hierro

En el hierro:

$$\nabla^2 C = 0 \quad (4)$$

En la zona de reacción:

$$D_1^F \nabla^2 C_1 = k_F (C_1 - x^F C_2) = -D_2^F \nabla^2 C_2 \quad (5)$$

Con condición frontera:

$$D_1^F \frac{\partial C_1}{\partial r} = h_1 (C_1^0 - C_1) = -D_2^F \frac{\partial C_2}{\partial r} = -h_2 (C_2^0 - C_2) \quad (6)$$

en  $r = r_0$

En donde:

$D_1^F$  es el coeficiente de difusión del reductor en hierro

$D_2^F$  es el coeficiente de difusión del reductor oxidado en el hierro

$C_1$  es la concentración del reductor

$C_2$  es la concentración del 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

$x^F$  es la constante de equilibrio Fe/FeO

Entonces para el Fe:

$$C_1 = C_1^0 - \frac{A}{D_1^F} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0'}}{\frac{1}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_0'}} \quad (7)$$

$$C_2 = C_2^0 + \frac{A}{D_2^F} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0'}}{\frac{1}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_0'}} \quad (8)$$

y para la zona de reacción Fe/FeO

$$C_1 = x^F \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} + \frac{A}{D_1^F \lambda_1 \cosh(\lambda_1 r_1) \left(1 - \frac{g_1 r_1}{r_0'}\right)} \frac{\sinh(\lambda_1 r_1)}{r} \quad (9)$$

$$C_2 = \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} + \frac{A}{D_2^F \lambda_1 \cosh(\lambda_1 r) \left(1 - \frac{g_1 r}{r_0'}\right)} \frac{\sinh(\lambda_1 r)}{r} \quad (10)$$

con:

$$\lambda_1^2 = k_p \left( \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F} \right) \quad (11)$$

$$g_1 = 1 - \frac{\tanh(\lambda_1 r_1)}{\lambda_1 r_1} \quad (12)$$

$$r_0' = \frac{r_0}{1 - \frac{D_1^F}{h_1 r_0}} \quad (13)$$

Con lo que resulta que:

$$A = \frac{C_1^0 - x^F C_2^0}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad (14)$$

En la figura 9 se muestra el análisis que se hace para las esferas de wustita y magnetita.

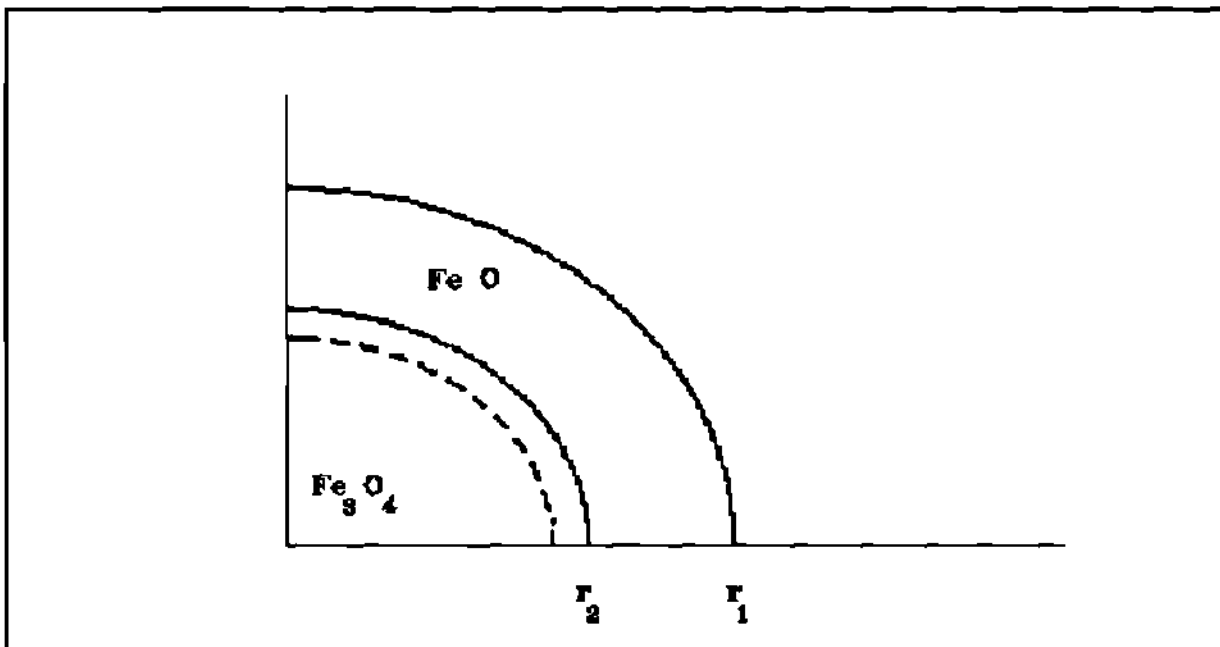


Figura 9. Esquema de reducción de magnetita a wustita

El análisis en esta etapa es similar al del hierro - wustita, pero ahora la condición a la frontera es la que corresponde a  $r_1$ .

En la wustita:

$$\nabla^2 C = 0 \quad (15)$$



En la zona de reacción:

$$D_1^w \nabla^2 C_1 = k_w (C_1^0 - x^w C_2^0) = -D_2^w \nabla^2 C_2 \quad (16)$$

con condición a la frontera:

$$C_1 = x^F C_2(r_1) \quad (17)$$

$$C_2(r_1) = \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad (18)$$

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$

$x^w$  es la constante de equilibrio para la reacción  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Entonces para el FeO:

$$C_1 = x^F C_2(r_1) - \frac{B}{D_1^W} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}}{\frac{1}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}} \quad (19)$$

$$C_2 = C_2(r_1) + \frac{B}{D_2^W} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}}{\frac{1}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}} \quad (20)$$

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

$$C_1 = x^F C_2(r_2) + \frac{B}{D_1^W \lambda_2 \cosh(\lambda_2 r_2) (1 - \frac{g_2 r_2}{r_1})} \frac{\sinh(\lambda_2 r)}{r} \quad (21)$$

$$C_2 = C_2(r_2) - \frac{B}{D_2^W \lambda_2 \cosh(\lambda_2 r_2) (1 - \frac{g_2 r_2}{r_1})} \frac{\sinh(\lambda_2 r)}{r} \quad (22)$$

con:

$$\lambda_2^2 = k_W \left( \frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W} \right) \quad (23)$$

$$g_2 = 1 - \frac{\tanh(\lambda_2 r_2)}{\lambda_2 r_2} \quad (24)$$

con lo que resulta que:

$$B = \frac{x^F - x^W}{\frac{1}{D_1^W} + \frac{x^W}{D_2^W}} \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad (25)$$

En la figura 10 se muestra el análisis que se hace para las esferas de magnetita y hematita.

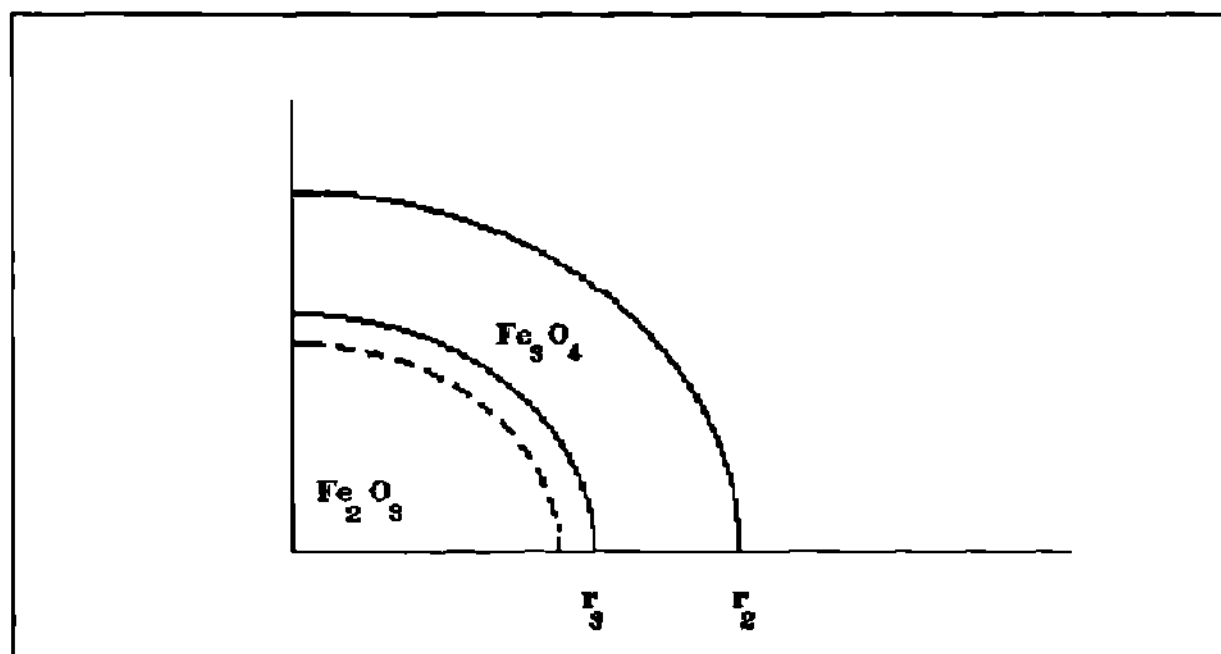


Figura 10. Esquema de reducción de hematita a magnetita

El análisis en esta etapa es similar al de la wustita - magnetita, pero ahora la condición a la frontera es la que corresponde a  $r_2$ .

En la magnetita:

$$\nabla^2 C = 0 \quad (26)$$

En la zona de reacción:

$$D_1^N \nabla^2 C_1 = k_N (C_1 - x^N C_2) = -D_2^N \nabla^2 C_2 \quad (27)$$

Con la condición a la frontera:

$$C_1 = x^N C_2(r_2) \quad (28)$$

$$C_2(r_2) = \frac{\frac{1}{D_1^N} + \frac{x^F}{D_2^N} \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^N} + \frac{x^N}{D_2^N} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad (29)$$

(30)

en  $r = r_2$

En donde:

$D_1^N$  es el coeficiente de difusión del reductor en la magnetita

$D_2^N$  es el coeficiente de difusión del reductor oxidado en la magnetita

$k_N$  es la constante de reacción  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$

$x^N$  es la constante de equilibrio para la reacción  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Entonces para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

$$C_1 = x^N C_2(r_2) - \frac{F}{D_1^N} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}}{\frac{1}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2}} \quad (31)$$

$$C_2 = C_2(r_2) + \frac{F}{D_2^N} \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}}{\frac{1}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2}} \quad (32)$$

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

$$C_1 = x^N C_2(r_3) + \frac{F}{D_1^N \lambda_3 \cosh(\lambda_3 r_3) (1 - \frac{g_3 r_3}{r_2})} \frac{\sinh(\lambda_3 r)}{r} \quad (33)$$

$$C_2 = C_2(r_3) - \frac{F}{D_1^N \lambda_3 \cosh(\lambda_3 r_3) (1 - \frac{g_3 r_3}{r_2})} \frac{\sinh(\lambda_3 r)}{r} \quad (34)$$

con:

$$\lambda_3^2 = k_M \left( \frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \right) \quad (35)$$

$$g_3 = 1 - \frac{\tanh(\lambda_3 r_3)}{\lambda_3 r_3} \quad (36)$$

$$C_2(r_3) = \frac{\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad (37)$$

con lo que resulta que:

$$F = \frac{x^M - x^M \frac{1}{D_1^M} + \frac{x^F}{D_2^M} \frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{\frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^M} + \frac{x^M}{D_2^M} \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F}} \quad (38)$$

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 tiene el caracter desde el punto de vista global de aparentes, pero contienen parámetros físicos.

Ahora, si adicionalmente se acepta que:

$$C = C_1^0 + C_2^0 \quad (39)$$

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 velocidad de avance de las interfases  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$ .

Entonces;

$$\frac{\frac{A}{\frac{1}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_0'}}}{\frac{1}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}} = -\rho_1 r_1^2 \frac{\partial r_1}{\partial t} \quad (40)$$

$$\frac{\frac{B}{\frac{1}{g_2 r_2} - \frac{1}{r_1}}}{\frac{1}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2}} = -\rho_2 r_2^2 \frac{\partial r_2}{\partial t} \quad (41)$$

$$\frac{\frac{F}{\frac{1}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2}}}{\frac{1}{g_3 r_3} - \frac{1}{r_2}} = -\rho_3 r_3^2 \frac{\partial r_3}{\partial t} \quad (42)$$

En las ecuaciones anteriores  $\rho$  es la concentración de oxígeno en el pelet para cada óxido y depende de la composición química del pelet.

Hasta aquí, se tienen tres ecuaciones diferenciales acopladas en las que se obtiene la velocidad de avance de las interfases de reacción.

Ahora, las posiciones de las interfases de reacción se encuentran relacionadas con el grado de reducción mediante la expresión:

$$R = 1 - 0.7039775 \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3 - 0.1849114 \left(\frac{r_2}{r_0}\right)^3 - 0.1111111 \left(\frac{r_3}{r_0}\right)^3 \quad (43)$$

Entonces se tiene que la cinética de reacción se conoce cuando se conocen las siete constantes aparentes; A, B, F,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  y  $D_1^f/h_1$ .

La cinética de reducción con esto se encuentra completamente definida. Se conocen  $x^f$ ,  $x^w$ ,  $x^h$ ,  $C_1^0$  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 más adelante se mostrará como se puede simplificar la obtención de los parámetros con un diseño de experimentos que permita agrupar las constantes.



## 8. EXPERIMENTACION

### 8.1 Diseño de experimentos

La experimentación que se utiliza es la siguiente:

Flujo de gases ... 55 lts/min

Masa de pelet ... 500 gr.

3 temperaturas (750°C, 850°C y 950°C)

3 composiciones ( $p_{H_2}/p_{H_2O}$  ó  $p_{CO}/p_{CO_2}$ )

#### Experimento A

Objetivo.-

Evaluar las constantes F y  $\lambda_3$  basado en el diseño factorial  $3^k$ .

Requerimientos.-

Mineral de hierro (Pelet)

La variable de respuesta es la reducción de hematita hasta 95% magnetita, las condiciones experimentales son:

Tabla I

Matriz de diseño para experimentos de reducción de hematita a magnetita

| Temperatura °C | $H_2/H_2O$<br>(1) | $H_2/H_2O$<br>(2) | $H_2/H_2O$<br>(3) | $CO/CO_2$<br>(1) | $CO/CO_2$<br>(2) | $CO/CO_2$<br>(3) |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 750            | 0.1               | 0.37              | 0.64              | 0.1              | 0.28             | 0.47             |
| 850            | 0.1               | 0.22              | 0.34              | 0.1              | 0.22             | 0.36             |
| 950            | 0.1               | 0.15              | 0.20              | 0.1              | 0.19             | 0.29             |

En total son nueve corridas para el experimento A, en cada corrida se obtienen los datos de la curva grado de reducción contra tiempo, y es a ésta curva a la que se ajusta F y  $\lambda_3$ .

Conociendo F y  $\lambda_3$  se procede con el experimento B que permite calcular los valores de B y  $\lambda_2$ .

**Experimento B****Objetivo.\_**

Evaluar las constantes B y  $\lambda_2$  basado en el diseño factorial  $3^k$ .

**Requerimientos.-**

Mineral de hierro (Pelet)

La variable de respuesta es la reducción de magnetita hasta 95% wustita, las condiciones experimentales son:

Tabla II

Matriz de diseño para experimentos de reducción de magnetita a wustita

| Temperatura °C | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O<br>(1) | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O<br>(2) | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O<br>(3) | CO/CO <sub>2</sub><br>(1) | CO/CO <sub>2</sub><br>(2) | CO/CO <sub>2</sub><br>(3) |
|----------------|---|---|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 750            | 0.70                                    | 0.40                                    | 0.22                                    | 0.51                      | 0.39                      | 0.31                      |
| 850            | 1.41                                    | 1.09                                    | 0.90                                    | 1.05                      | 1.16                      | 1.28                      |
| 950            | 2.18                                    | 1.84                                    | 1.60                                    | 1.63                      | 1.97                      | 2.28                      |

En total son nueve corridas para el experimento B, en cada corrida se obtienen los datos de la curva grado de reducción contra tiempo, y es a ésta curva a la que se ajusta B y  $\lambda_2$ .

Conociendo B y  $\lambda_2$  se procede con el experimento C que permite calcular los valores de A y  $\lambda_1$ .

## Experimento C

### Objetivo.-

Evaluar las constantes A y  $\lambda_{d1}$  basado en el diseño factorial  $3^k$ .

### Requerimientos.-

Mineral de hierro (Pelet)

La variable de respuesta es la reducción de wustita hasta 95% hierro, las condiciones experimentales son:

Tabla III

Matriz de diseño para experimentos de reducción de wustita a hierro

| Temperatura °C | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (1) | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (2) | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (3) | CO/CO <sub>2</sub> (1) | CO/CO <sub>2</sub> (2) | CO/CO <sub>2</sub> (3) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 750            | 2.39                                 | 2.02                                 | 1.76                                 | 1.79                   | 2.16                   | 2.50                   |
| 850            | 4.13                                 | 3.56                                 | 3.18                                 | 3.05                   | 3.78                   | 4.54                   |
| 950            | 6.08                                 | 5.29                                 | 4.77                                 | 4.47                   | 5.64                   | 6.84                   |

En total son nueve corridas para el experimento C, en cada corrida se obtienen los datos de la curva grado de reducción contra tiempo, y es a ésta curva a la que se ajusta A y  $\lambda_1$ .

El total de experimentos tomando A, B y C es 27, sin réplicas, con el experimento A, se puede evaluar el comportamiento del equipo y el número de réplicas para minimizar el error experimental.

### Diseño de experimentos complementario

Con la finalidad de minimizar en el modelo la influencia que tiene el término:

$$C_1^0 - x^f C_2^0 \quad (44)$$

se prefiere realizar una serie de pruebas en las cuales se esté lejos de los límites termodinámicos de fase.

Esto favorece especialmente al caso de reducción de magnetita a wustita, ya que  $x^H$  tiene un valor apreciable, en comparación al prácticamente cero de  $x^H$ , mientras que aunque  $x^f$  no es nulo, su efecto puede ser evitado al utilizar una atmósfera de 100% reductor.

Se revisan tres temperaturas y una atmósfera (55 lts/min) para cada una de las etapas, así:

Tabla IV

Matriz de diseño para experimentos complementaria

| Temperatura °C | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | CO/CO <sub>2</sub><br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a<br>FeO | CO/CO <sub>2</sub><br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a<br>FeO | H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O<br>FeO a<br>Fe | CO/CO <sub>2</sub><br>FeO a<br>Fe |
|----------------|--|--|---|---|---|-----------------------------------|
| 650            | 0.69   |  | 2.00  |   | ∞   |                                   |
| 800            | 0.23   | 0.21   | 1.21  | 1.11  | ∞   | ∞                                 |
| 950            | 0.10   | 0.14   | 0.89  | 1.29  | ∞   | ∞                                 |

Estas pruebas permiten verificar el comportamiento del sistema con la temperatura y tener puntos intermedios con respecto al diseño de experimentos original.

## 9. DISCUSION DEL MODELO CONTRA LOS DATOS EXPERIMENTALES

### 9.1 Estrategia inicial de búsqueda de constantes

Los primeros experimentos de los que se dispone son globales, (se describen en la parte referente a experimentación previa) es decir, pruebas de reducibilidad que se han hecho en laboratorio partiendo de mineral hematítico y llevándolo hasta hierro.

Con estas pruebas se puede intentar buscar un grupo de constantes que le den solución al sistema.

Aunque son muchos los parámetros que intervienen en el proceso global, se puede hacer una primera aproximación simplificando el modelo mediante la agrupación de los coeficientes en constantes de la siguiente manera:

De las ecuación 14;

$$A = \frac{C_1^0 - x^F C_2^0}{A'} \quad (45)$$

con:

$$A' = \frac{1}{D_1^F} + \frac{x^F}{D_2^F} \quad (46)$$

De la ecuación 25;

$$B = B'(x^F - x^M) \quad (47)$$

con:

$$B' = \frac{\frac{C_1^0}{D_2^F} + \frac{C_2^0}{D_1^F}}{A' \left( \frac{1}{D_1^W} + \frac{X^W}{D_2^W} \right)} \quad (48)$$

De la ecuación 38;

$$F = (X^W - X^N) F' \quad (49)$$

con:

$$F' = \frac{B' \left( \frac{1}{D_1^W} + \frac{X^F}{D_2^W} \right)}{A' \left( \frac{1}{D_1^N} + \frac{X^N}{D_2^N} \right)} \quad (50)$$

Entonces, para una temperatura y una calidad de reductor conocidos se tiene que las constantes dadas por las ecuaciones anteriores son fijas.

Como se mencionó anteriormente, las constantes que se encuentran son aparentes, por lo que sus valores cambian con la temperatura, entonces con experimentos a diferentes temperaturas se tienen los valores que se podrían ajustar como una función de la temperatura, y sería este ajuste el que proporcionaría las constantes cinéticas buscadas.

El ajuste que se propone es de carácter fenomenológico, es decir, que se conoce cuál es el comportamiento de las constantes aparentes con la temperatura.

En las ecuaciones 45 a 50 se observa que las constantes son función de la calidad del gas reductor por lo que todo lo anterior es válido únicamente si la relación entre la masa de reductor y la masa de mineral es muy grande, ó que la cinética , hasta ahora

"desconocida" sea muy lenta en relación a la masa de reductor. Las pruebas de reducibilidad que se llevan a cabo actualmente consisten, como se describió anteriormente, en colocar un lecho de mineral a una temperatura dada, a través del cual pasa gas reductor. Mientras se efectúa la reducción se toman datos de pérdida en peso, con lo que se conoce el grado de reducción del mineral como función del tiempo para una temperatura y un gas dados.

Tomando en cuenta esto, aunque el modelo propuesto incluye todas las reacciones con sus constantes se encuentra limitado frente al hecho de que el gas reductor se agota y que por lo tanto los datos de grado de pérdida en peso son valores promedio en el lecho.

Por otra parte, debe incluirse el gas reductor que se utiliza para poder desligar por completo la parte que corresponde a cinética de la parte que corresponde al sistema en el cual la reducción se realiza.

Como se puede apreciar de la teoría, la solución del sistema no es sencilla, pero aceptando que la atmósfera no se agota y que por lo tanto A, B y F son constantes,  $\lambda$  no depende de el agotamiento del gas reductor directamente.

Se pretende minimizar el error entre la curva experimental a una temperatura dada (sistema isotérmico) y la generada por el modelo con un grupo de constantes.

Dado que, el sistema es de ecuaciones que son diferenciales de primer orden acopladas, se utiliza el método de diferencias finitas para resolverlo.

En la figura 11 se muestra una comparación entre los datos de esta aproximación y los presentados por un experimento utilizando un mineral Alzada normal, mientras que en la figura 12 se muestra el avance de las interfases de reacción para el experimento de la figura 11.

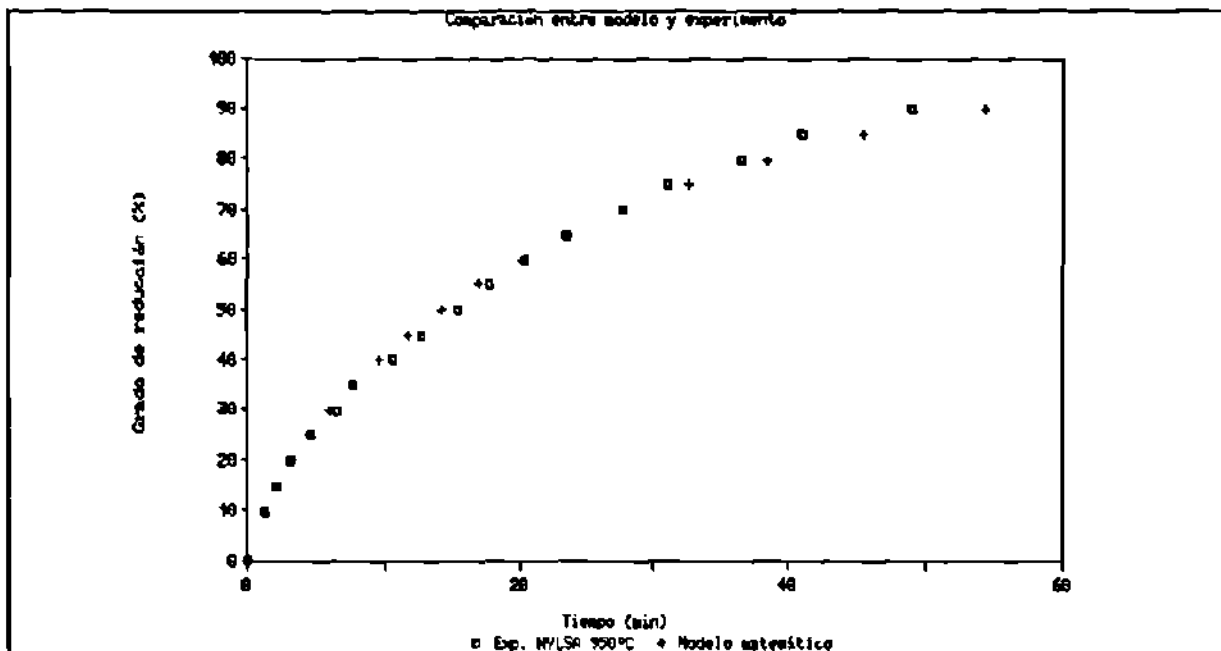


Figura 11. Comparación entre los datos experimentales (HYLISA IyD) a 950°C y el modelo con las constantes agrupadas

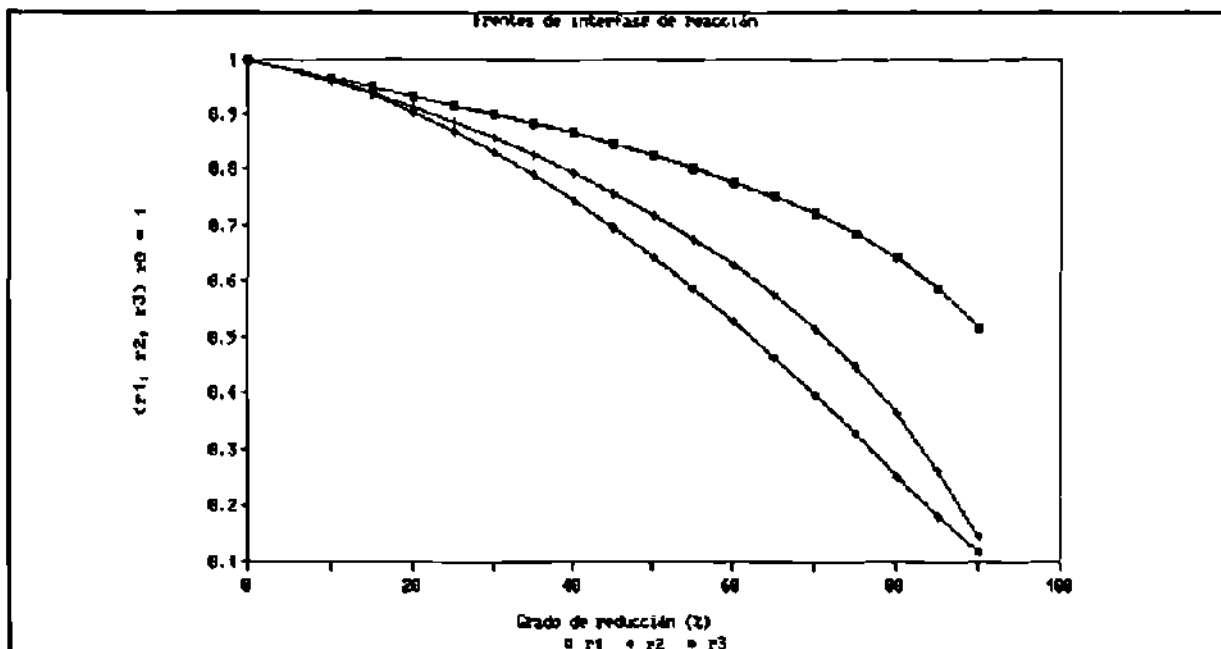


Figura 12. Posiciones relativas de las interfases de reacción (datos figura 25)



## 9.2 Agotamiento del gas reductor

Con los intentos que se hacen para obtener los parámetros de pruebas globales, se encuentra que existen mínimos locales y que los valores óptimos de ajuste dependen del valor de arranque para el método numérico, los ajustes fueron hechos en pruebas a 950°C y a 800°C, teniendo el mismo comportamiento en ambos casos.

Lo anterior hace pensar que puede estar ocurriendo algo que no está considerado dentro del modelo, como el agotamiento del gas o que la prueba no es isotérmica.

### Análisis del agotamiento del gas reductor

De acuerdo a W. K. Lu y G. Bitsianes <sup>19</sup>, el flujo crítico de gas reductor a 900°C es de alrededor de 1 litro/minuto para una muestra de 6.846 gramos de peso y con un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>. Es decir, que en el caso de las pruebas de reducibilidad con 500 gramos el flujo debería ser de 73 litros/minuto, y con respecto al área expuesta el flujo debería ser aún mayor.

Tomando el gas reductor que se utiliza (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub> y 10% N<sub>2</sub>) con un flujo de 55 lts/min.

|  |         |        |
|--|---------|--------|
| Masa de gas .....                                | 39.3658 | gr/min |
| Oxígeno necesario para combustión completa ..... | 49.10   | gr/min |
| Oxígeno en el gas .....                          | 19.24   | gr/min |
| Oxígeno faltante para combustión completa .....  | 29.85   | gr/min |

De acuerdo a los datos de reducción disponibles (figura 15) se tiene que para:

950°C .... R/min = 0.1/1.22 min y,

800°C .... R/min = 0.1/1.37 min

Con lo que para 500 gr. de mineral Alzada normal (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ganga) serian 11.72 gr/min y 10.43 gr/min respectivamente, que aunque no llevan el gas hasta combustión completa, el potencial de oxígeno no permite la reducción de wustita.

Si se hace un análisis termodinámico, considerando al mineral como hematita, con las mismas condiciones de reducción con cinética

infinita o bien tiempo de residencia del gas infinito se tiene que a 950°C se remueve el 79% del oxígeno, y a 800°C el 84%.

Ahora, para introducir el agotamiento del gas, se debe encontrar una expresión que lo relacione con la cinética de reducción, además de que incluya el hecho de que se trata de un lecho que se está reduciendo por elementos.

La relación es:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{0.3M_p}{\beta_0 G_g} \frac{\partial R}{\partial t} \quad (51)$$

En donde:

$z$  es la coordenada paralela al flujo de gases

$M_p$  es la masa de mineral de hierro

$G_g$  es la masa de gas reductor por unidad de tiempo

$x$  es el grado de oxidación del gas reductor

$\beta$  es el oxígeno por unidad de masa de gas que puede aceptar para oxidación completa

En la ecuación <sup>51</sup>55; la única constante relacionada con la calidad del gas reductor es  $\beta$ , en tanto que  $x$  está relacionada con la oxidación del gas a lo largo del eje  $z$ .

Para calcular  $\beta$  y  $x$  se procede del siguiente modo:

Se conocen las fracciones volumétricas de cada uno de los constituyentes del gas, que normalmente son:

$H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $N_2$ .

De donde se obtiene el número de moles de C ( $\eta_C$ ), H ( $\eta_H$ ), O ( $\eta_O$ ) y  $N_2$  ( $\eta_{N_2}$ ). Se conoce la densidad y el volumen del gas, con lo que la masa es conocida.

Los elementos que componen al gas son llevados a combustión completa tomando en cuenta que solamente el C e H pueden reaccionar así:

Para 1 mol de C se requieren 2 moles de O

Para 1 mol de H se requiere 1/2 mol de O

por lo que el oxígeno requerido para combustión completa es:

$$\eta_{O \text{ (requerido)}} = 2\eta_C + \frac{\eta_H}{2} \quad (52)$$

Entonces;

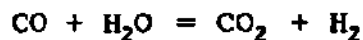
$$\beta_0 = \frac{M_O \eta_O}{M_C \eta_C + M_H \eta_H + M_O \eta_O + M_{N_2} \eta_{N_2}} \quad (53)$$

En tanto  $x$  inicial será:

$$x_1 = \frac{\eta_O}{\eta_{O \text{ (requerido)}}} \quad (54)$$

Con la composición del gas se encuentra el equilibrio termodinámico para tener las presiones parciales de hidrógeno y agua. Se asume que la reducción se lleva a cabo únicamente por hidrógeno en base a la hipótesis de que el coeficiente de difusión del hidrógeno en los óxidos es mayor que el del monóxido de carbono. (Los únicos

reductores son el  $H_2$  y el  $CO$ ), mientras que el monóxido de carbono pasa a bióxido de carbono mediante la reacción:



por lo que la reducción es vía hidrógeno.

Conociendo el equilibrio termodinámico a diferentes temperaturas y grados de oxidación (el grado de oxidación máximo es 1, combustión total) se encuentra:

$$pH_2 = a + b x + c T$$

$$pH_2O = a' + b'x + c'T$$

Con lo que las constantes se pueden reescribir como:

$$A = A^* (pH_2 - x^F pH_2O) \quad (55)$$

con:

$$A^* = \frac{N}{A'} \quad (N = \frac{P_1}{C_1^0}) \quad (56)$$

$$B = B^* (X^F - X^W) (pH_2 + \frac{pH_2O D_2^F}{D_1^F}) \quad (57)$$

con:

$$B^* = \frac{N}{A' D_2^F \left( \frac{1}{D_1^N} + \frac{x^N}{D_2^N} \right)} \quad (58)$$

$$F = F^* (x^N - x^M) \left( p_{H_2} + \frac{p_{H_2O} D_2^F}{D_1^F} \right) \quad (59)$$

con:

$$F^* = \frac{N}{D_2^F A' A' \left( \frac{1}{D_1^N} + \frac{x^N}{D_2^N} \right) \left( \frac{1}{D_1^N} + \frac{x^N}{D_2^N} \right)} \quad (60)$$

considerando que el modelo toma en cuenta todos los parámetros, para simplificar se puede considerar que  $D_2 = D_1$  (válido en atmósferas binarias), así; B y F quedan como función de la presión parcial de hidrógeno. Por otro lado se puede suponer que  $h_1$  es infinito.

Con esto se cubriría por completo el aspecto cinético de la reducción considerando que el sistema es isotérmico. Si el sistema no es isotérmico sería necesario establecer las ecuaciones de transferencia de calor y en este caso se tomarían en cuenta las propiedades térmicas del reactor, térmicas y químicas del mineral y del gas.

Para tomar en cuenta el agotamiento del gas se parte de los siguientes datos:

Gas 55%  $H_2$ , 21%  $CO$ , 14%  $CO_2$  y 10%  $N_2$

Temperatura  $950^\circ C$

$G_g = 39.3658$  gr/min

$M_p = 84.3$  gr/cm reactor

$\beta = 1.2474$

$x = 0.392$

$p_{H_2} = 0.755216 (1 - x)$

$p_{H_2O} = 0.747142 x - 0.18957$

Se sabe que para que exista reducción se requiere que  $p_{H_2} > x^f p_{H_2O}$ , y ésto ocurre solo cuando  $x < 0.529$  para  $950^\circ C$ .

En la tabla V se muestran varias corridas donde se toma ésto en consideración, la primera columna corresponde al grado de reducción, la segunda al tiempo estimado (minutos) utilizando el modelo, la tercera corresponde al tiempo experimental, la columna "O. Gas" es  $x$  a la salida del lecho, y las columnas A, B y F muestran los valores instantáneos de las constantes en sí y las columnas  $r_1$ ,  $r_2$  y  $r_3$  son las posiciones relativas de los frentes de reacción.

Los valores negativos de A, muestran que la atmósfera no es capaz de reducir wustita.

Los valores utilizados en esta tabla son:

$A^* = 0.0004$ ,  $B^* = 0.0006$ ,  $F^* = 0.03$ ,  $\lambda_1 = 10.9$ ,  $\lambda_2 = 7.9$  y  $\lambda_3 = 4.3$

$\rho_1 = 0.046$ ,  $\rho_2 = 0.0120827$ ,  $\lambda_3 = 0.0072603$  moles oxígeno/cm<sup>3</sup>

El error es del 10.24%

TABLA V

Constantes obtenidas con el modelo de constantes agrupadas

| § Red | T. est | T. exp | O. gas | A x 10 <sup>4</sup> | B x 10 <sup>3</sup> | C x 10 <sup>1</sup> | r <sub>1</sub> | r <sub>2</sub> | r <sub>3</sub> |
|-------|--------|--------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| 10    | 1.46   | 1.22   | .569   | -.29                | .197                | .098                | .985           | .952           | .850           |
| 15    | 2.31   | 2.07   | .548   | -.13                | .206                | .103                | .976           | .919           | .772           |
| 20    | 3.36   | 3.15   | .523   | .057                | .217                | .108                | .966           | .879           | .684           |
| 25    | 4.48   | 4.55   | .513   | .155                | .222                | .111                | .956           | .840           | .603           |
| 30    | 5.71   | 6.44   | .500   | .268                | .228                | .114                | .944           | .791           | .510           |
| 35    | 7.11   | 7.69   | .486   | .376                | .234                | .117                | .930           | .735           | .413           |
| 40    | 8.72   | 10.5   | .474   | .478                | .240                | .120                | .915           | .672           | .316           |
| 45    | 10.5   | 12.6   | .463   | .565                | .245                | .122                | .897           | .596           | .218           |
| 50    | 12.7   | 15.3   | .452   | .649                | .249                | .125                | .876           | .505           | .130           |
| 55    | 15.2   | 17.6   | .443   | .720                | .253                | .127                | .852           | .405           | .069           |
| 60    | 18.2   | 20.3   | .435   | .782                | .257                | .128                | .825           | .290           | .032           |
| 65    | 21.8   | 23.4   | .428   | .837                | .260                | .130                | .791           | .154           | .012           |
| 70    | 26.0   | 27.7   | .422   | .883                | .262                | .131                | .751           | .043           | .003           |
| 75    | 31.1   | 31.0   | .417   | .925                | .265                | .132                | .707           | .006           | .000           |
| 80    | 37.3   | 36.4   | .412   | .960                | .267                | .133                | .657           | .000           | .000           |
| 85    | 45.0   | 40.9   | .408   | .994                | .268                | .134                | .596           | .000           | .000           |
| 90    | 55.0   | 48.9   | .404   | 1.03                | .270                | .135                | .520           | .000           | .000           |
| 95    | 69.1   | 61.1   | .399   | 1.06                | .272                | .136                | .412           | .000           | .000           |

Con el fin de validar el modelo se deben encontrar los valores precisos de A\*, B\* y F\* a diferentes temperaturas, como se puede apreciar en la tabla, existe desviación entre la curva experimental y la propuesta.

Existe un conjunto de valores que la curva del modelo se apegue a cierta etapa del proceso, pero el error no es minimizado, se busca un conjunto de constantes que minimicen el error para toda la curva.

Como se mostró, el sistema de ecuaciones que describen al proceso están acopladas por lo que no se tiene una función en la que se

pueda predecir que valores ajustarán al modelo.

Sin embargo, los resultados que se tuvieron con esta aproximación hacen necesario considerar el proceso no isotérmico, lo cual se mostrará posteriormente.



### 9.3 Determinación de las constantes del modelo

#### Resultados experimentales

Las pruebas que se realizaron de acuerdo al diseño de experimentos, proporcionan información para calcular las constantes:

Se procede a utilizar un método numérico (diferencias finitas) para encontrar las constantes, si se observa el diseño de experimentos, se puede apreciar que individualiza las etapas de reducción, de manera que es posible tener como incógnitas únicamente a  $A$  y  $\lambda$ , según la ecuación:

$$\frac{A}{\frac{1}{g_1 r_1} - \frac{1}{r_1}} = -\rho_1 r_1^2 \frac{\partial r_1}{\partial t} \quad (61)$$

Esto aceptando que  $r_0'$  es igual a  $r_0$ , es decir que la adsorción no es limitante del proceso.

Es claro que la  $A$  de la ecuación puede corresponder a cualquiera de las variables  $A$ ,  $B$  o  $F$ , que  $\rho_1$  corresponde a  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  o  $\rho_3$ , y que  $g_1$  puede ser la  $g$  relacionada con su  $\lambda$  de cualquier etapa.

Se busca minimizar el error entre la curva experimental y la curva generada por el modelo, los resultados se pueden apreciar en las figuras 13 a 23, en las cuales se debe cumplir que:

$$\lambda^2 A = \text{constante} = k \quad (62)$$

Donde la  $k$  corresponde a la constante de velocidad de reacción. Al analizar los resultados se observa que con los valores con los cuales se minimiza el error, la condición mostrada en la ecuación

62 se cumple con cierto error, lo que hace pensar que el coeficiente  $D/h_1$  puede ser más importante que  $\lambda$  aunque si es claro es que las pruebas se comportan mejor con  $\lambda$ .

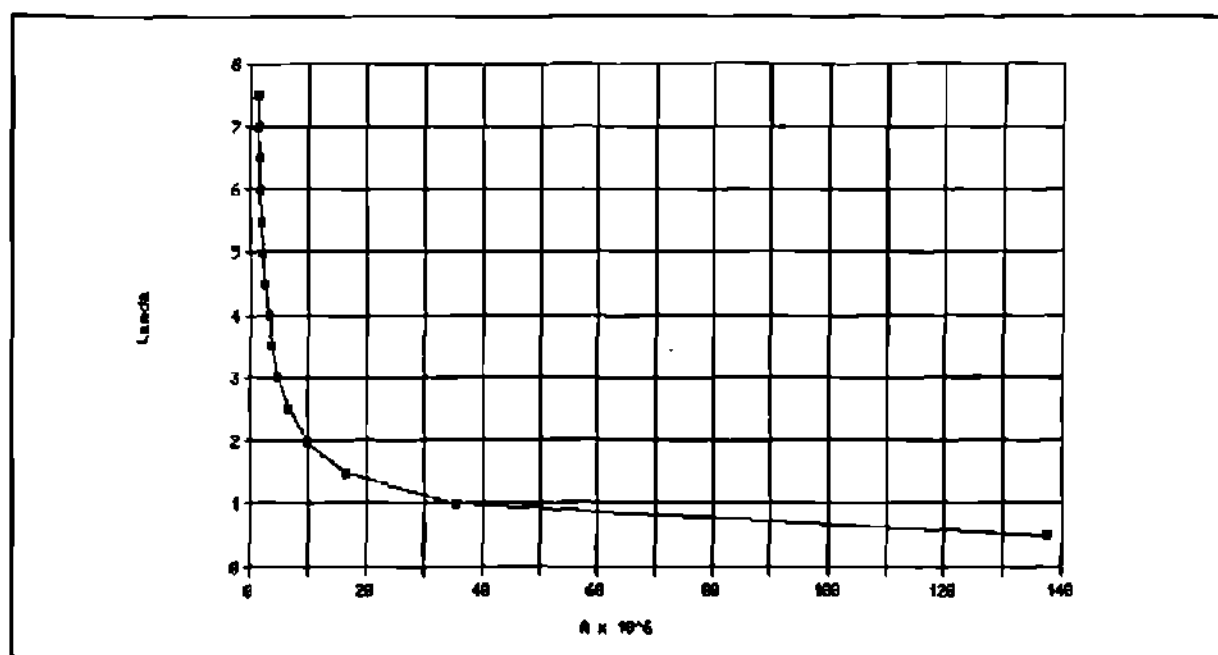


Figura 13. Prueba 2, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=9/91 (hematita-magnetita)

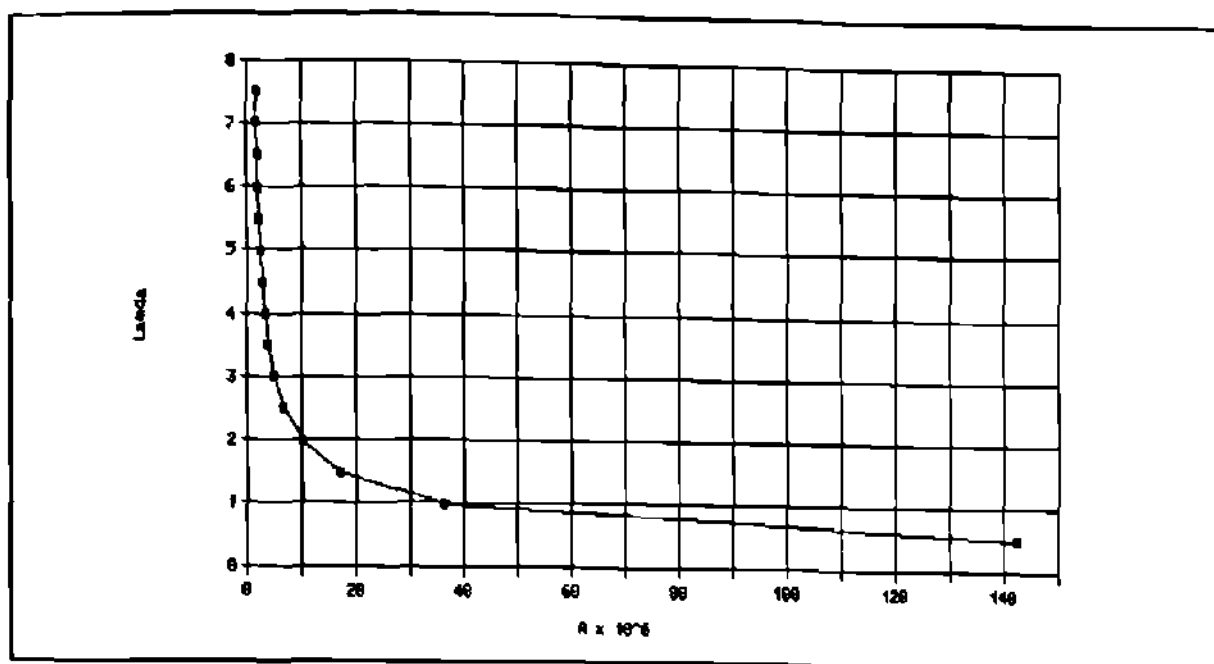


Figura 14. Prueba 3, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=27/73 (hematita-magnetita)

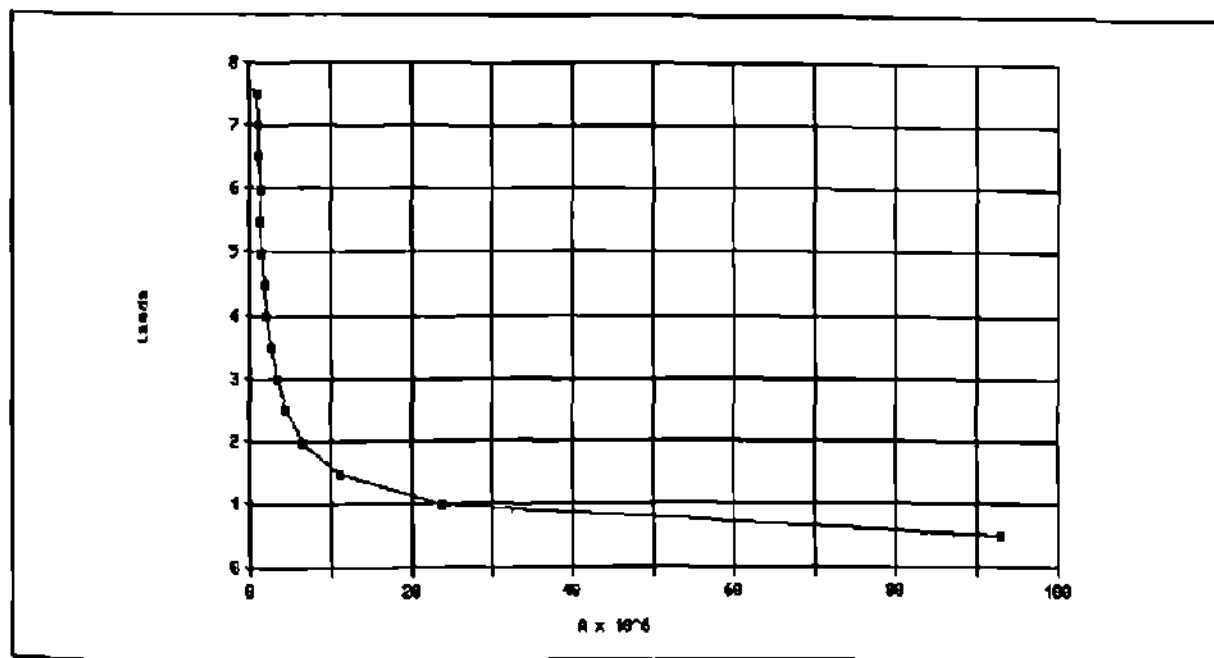


Figura 15. Prueba 5, 850°C, CO/CO<sub>2</sub>=18/82 (hematita-magnetita)

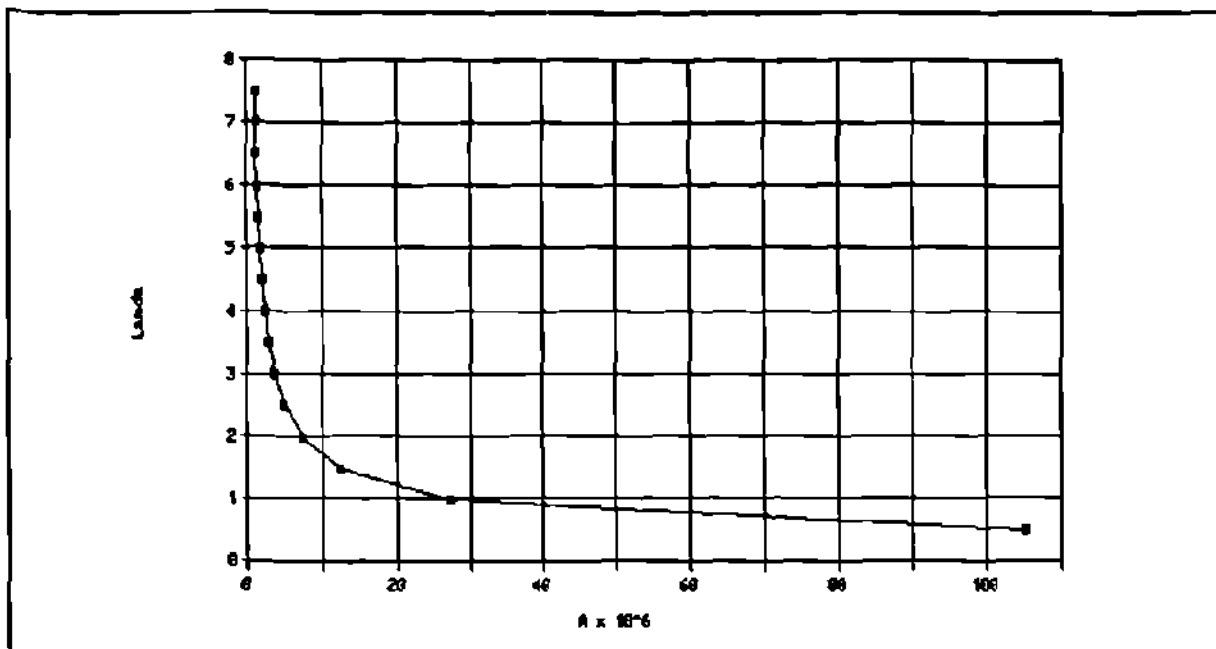


Figura 16. Prueba 7, 750°C,  $H_2/H_2O=58/42$  (magnetita-wustita)

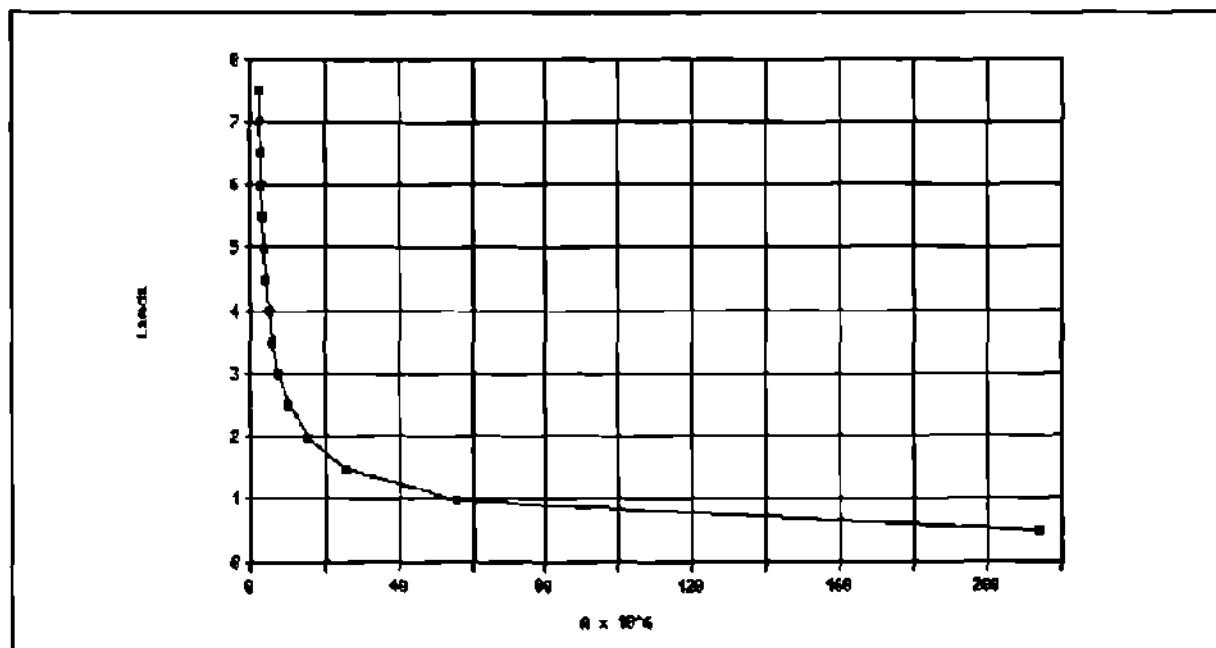


Figura 17. Prueba 10, 950°C,  $H_2/H_2O=47/53$  (magnetita-wustita)

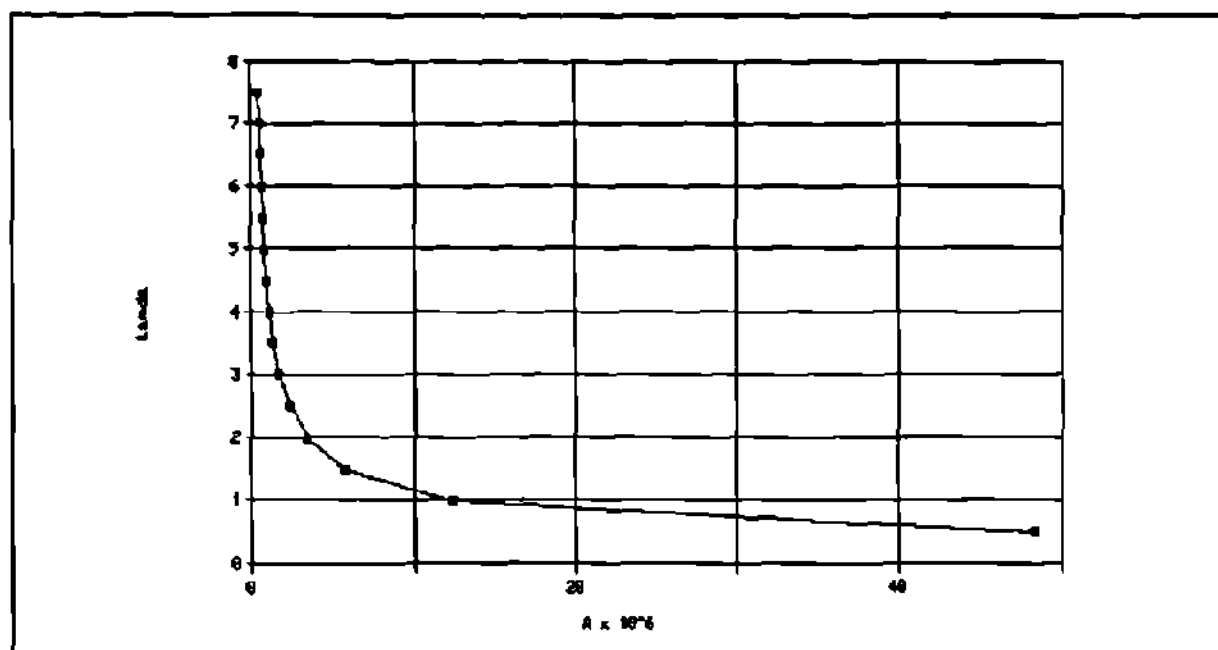


Figura 18. Prueba 12, 850°C, CO/CO<sub>2</sub>=53/47 (magnetita-wustita)

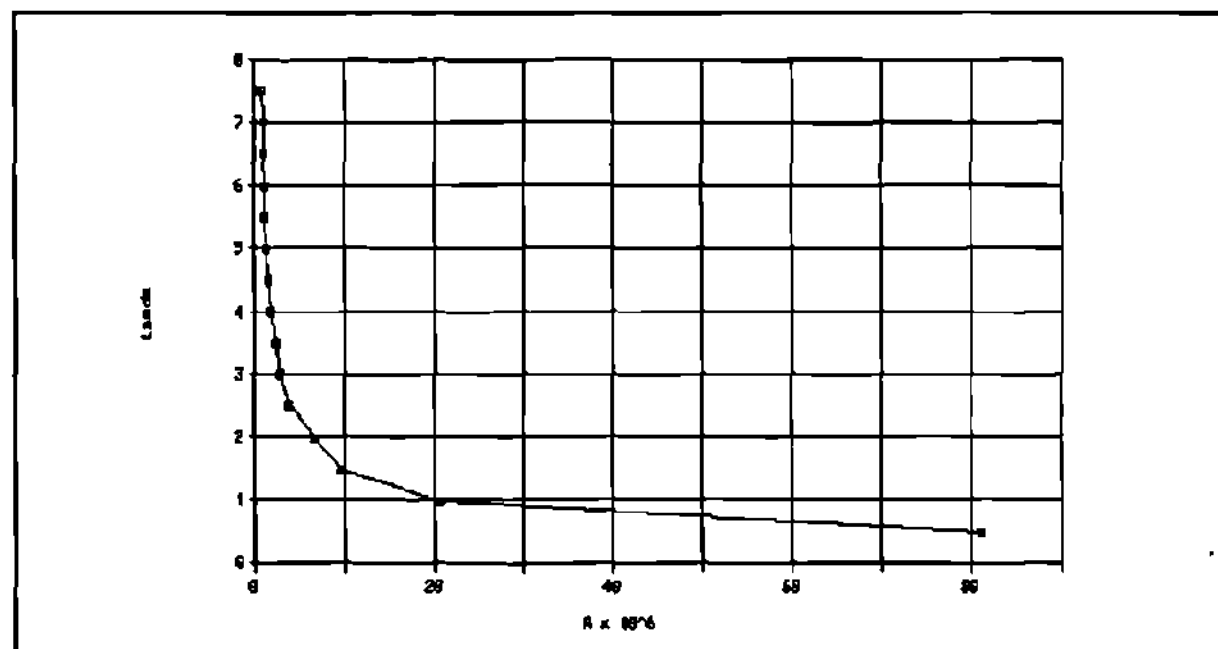


Figura 19. Prueba 13, 850°C, CO/CO<sub>2</sub>=66/34 (magnetita-wustita)

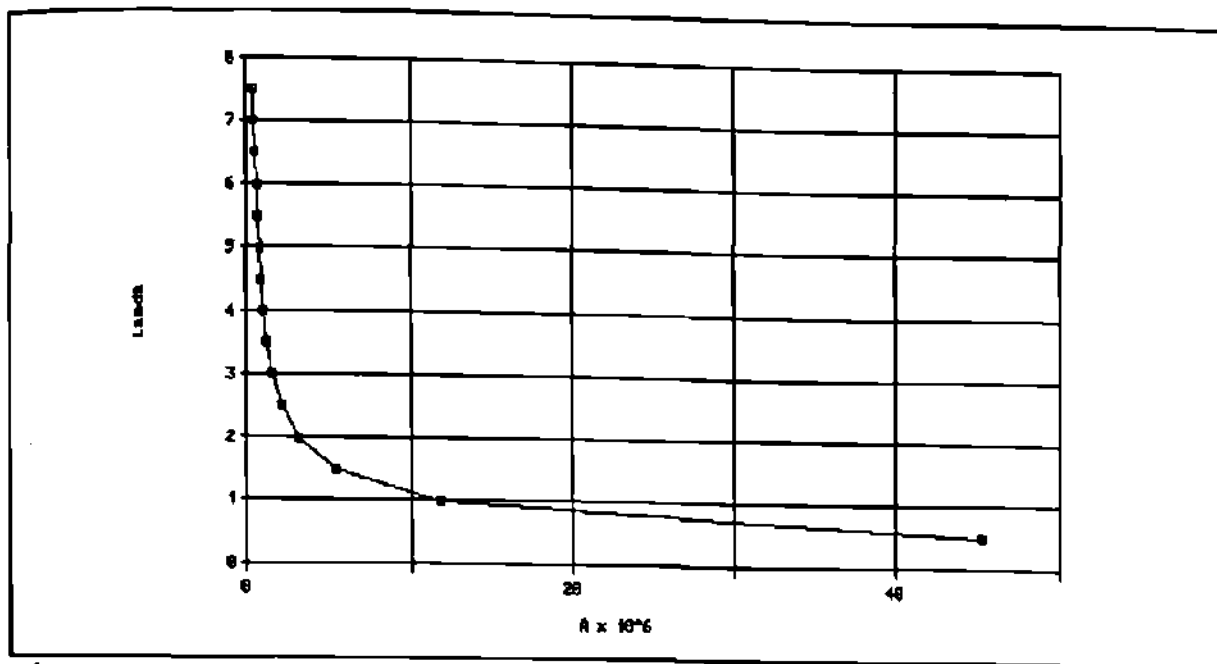


Figura 20. Prueba 14, 950°C, CO/CO<sub>2</sub>=24/76 (magnetita-wustita)

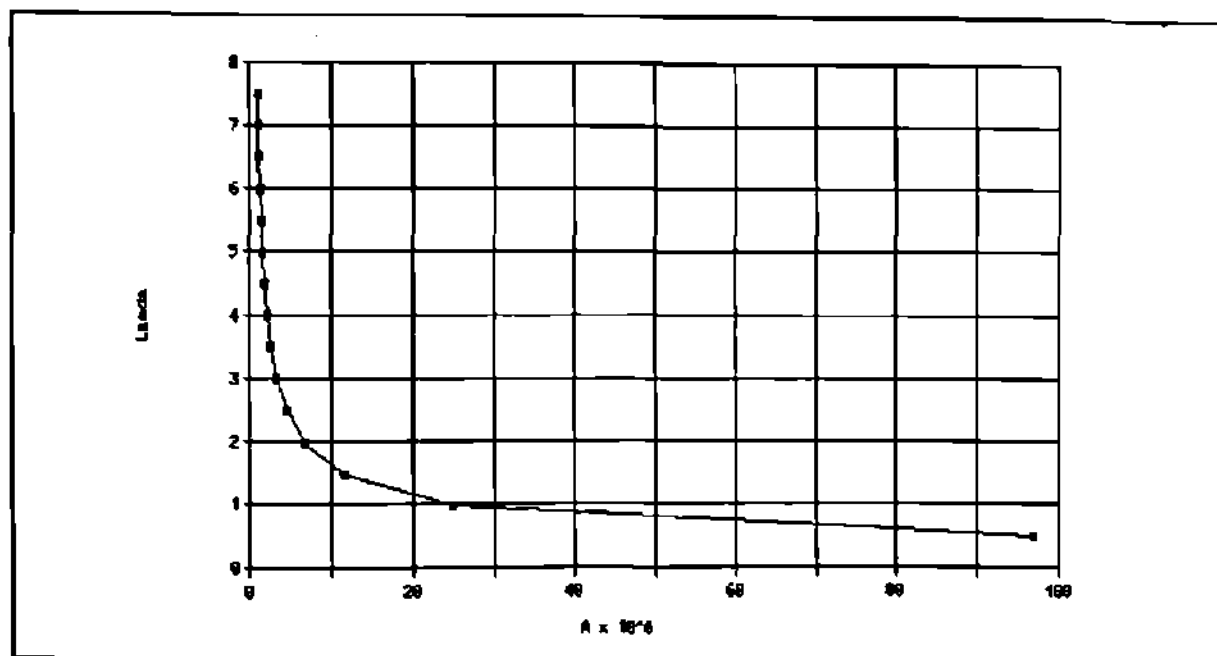


Figura 21. Prueba 16, 950°C, CO/CO<sub>2</sub>=69/31 (magnetita-wustita)

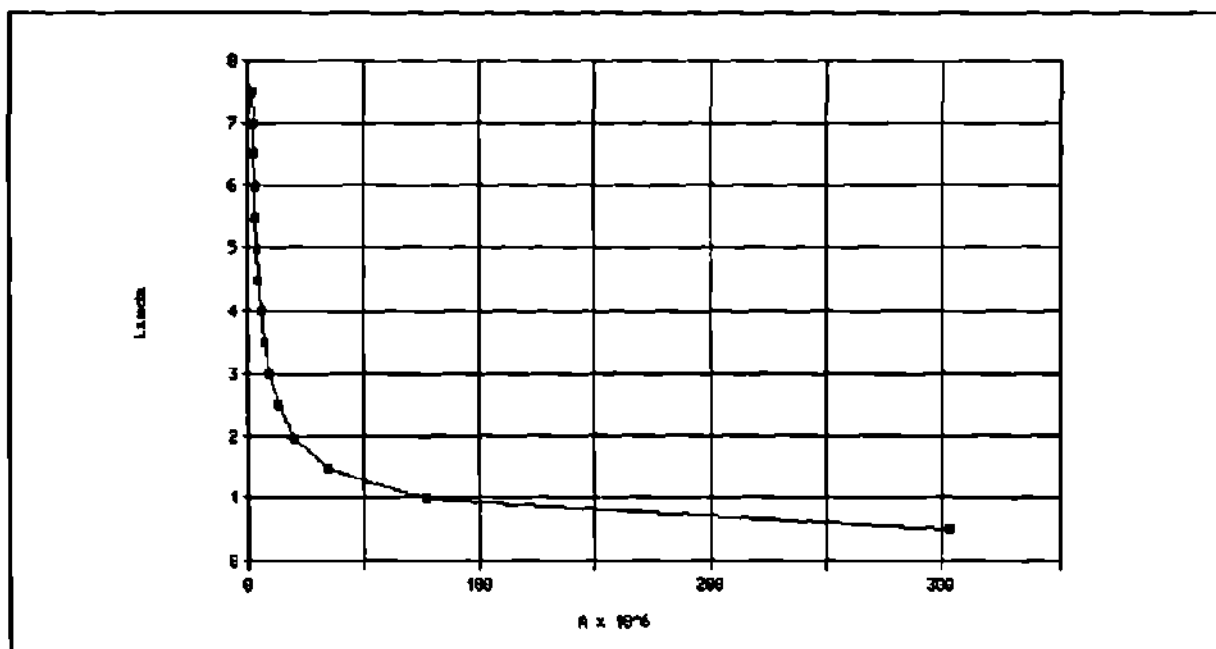


Figura 22. Prueba 18, 750°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=85/15 (wustita-hierro)

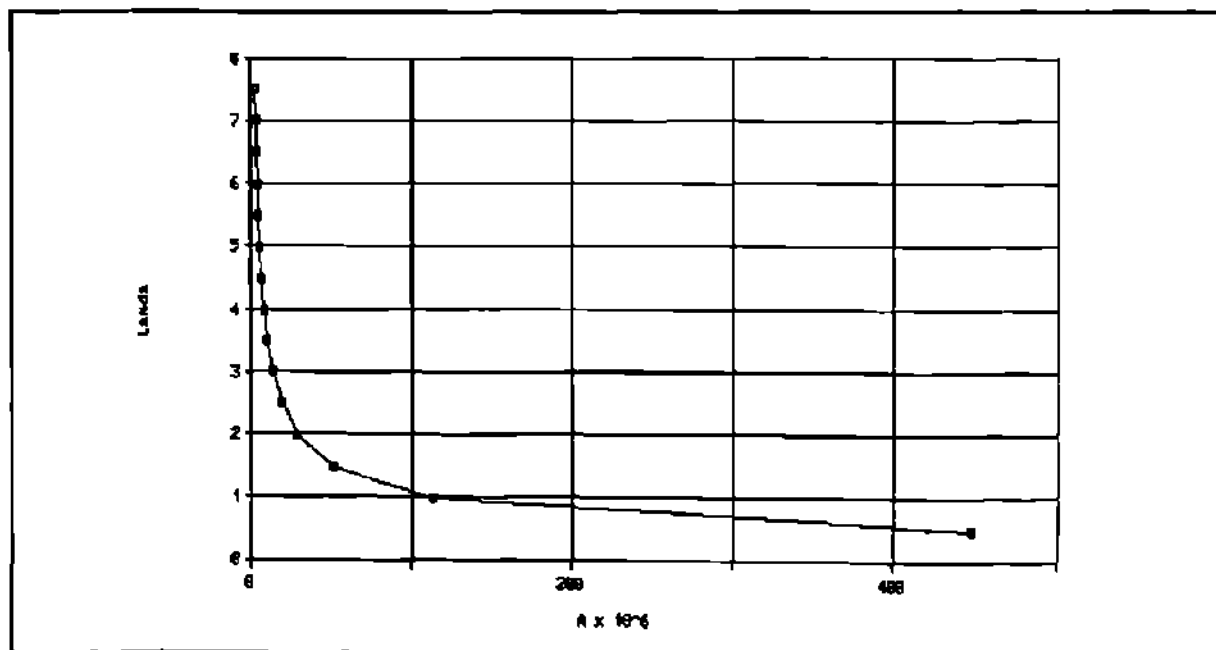


Figura 23. Prueba 20, 850°C, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=84/16 (wustita-hierro)

Se procede entonces como segundo paso, a integrar la ecuación de un modo exacto, pues aunque el sistema original es de ecuaciones diferenciales acopladas, al individualizar el sistema se tiene una ecuación diferencial que se puede resolver de manera exacta.

Así, la solución de la ecuación <sup>(6)</sup>76 viene a ser:

$$\frac{A t}{\rho r_0^2} = \frac{r_0}{3 r_0'} \left(1 - \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^2 - \frac{1}{2} + \quad (63)$$

$$\frac{1}{\lambda r_0^2} \ln \frac{\lambda r_1 \cosh(\lambda r_1) - \operatorname{senh}(\lambda r_1)}{\lambda r_0 \cosh(\lambda r_0) - \operatorname{senh}(\lambda r_0)} \quad (64)$$

De donde, por mínimos cuadrados es posible obtener A y  $r_0/r_0'$ , para esto se supone que  $\lambda$  es conocida, así el método es:

proponer un intervalo para  $\lambda$ , y dentro de éste buscar los valores que minimizan el error entre la curva experimental y la generada por el modelo, y proseguir dentro del intervalo hasta que se encuentre un valor de  $\lambda$  en el cual el error es el mínimo de los mínimos.

Al hacer este análisis, se observa que en general el error es el mínimo para  $\lambda$  muy grande y cuando no es así, el error tiene poca variación, (ésto de momento es válido para el mineral Alzada) como se muestra en las figuras 24 a 30, es decir, que la velocidad de reacción parece no ser la limitante de la reducción.



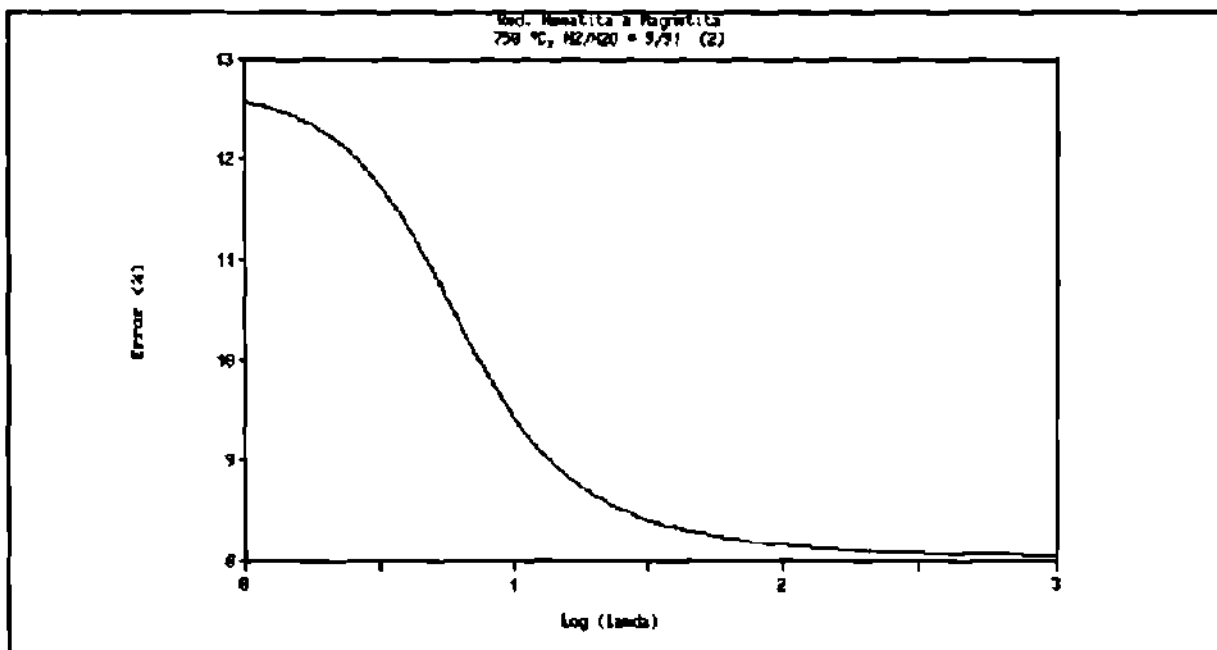


Figura 24. Reducción de hematita a magnetita

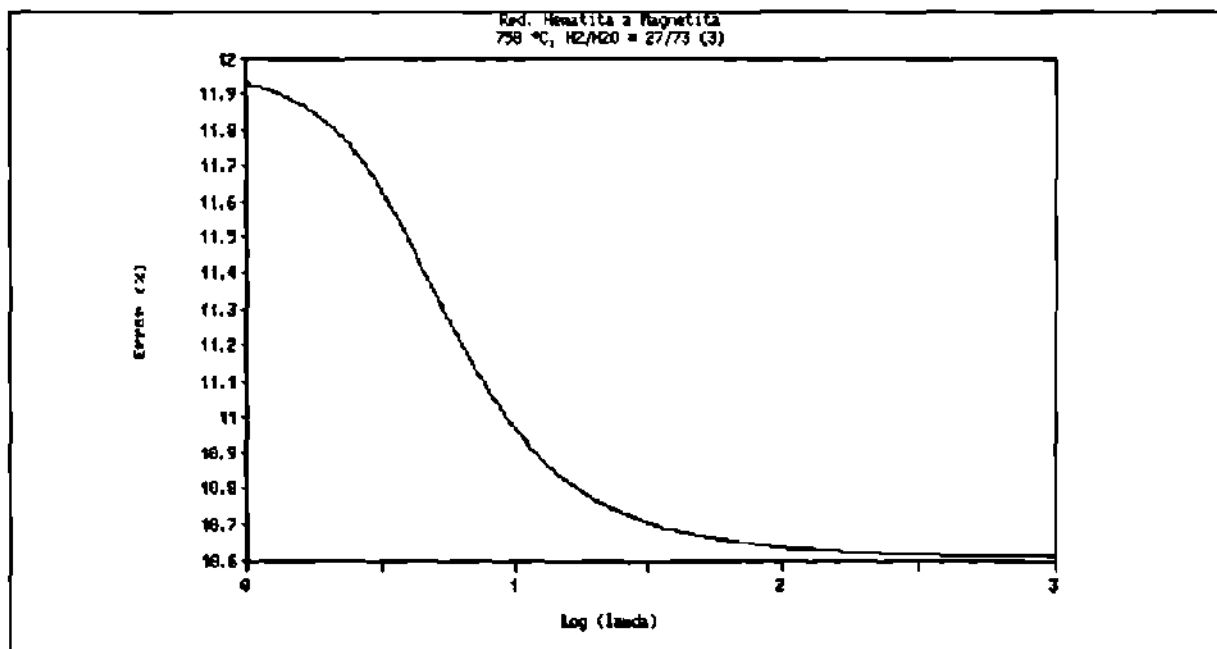


Figura 25. Reducción de hematita a magnetita

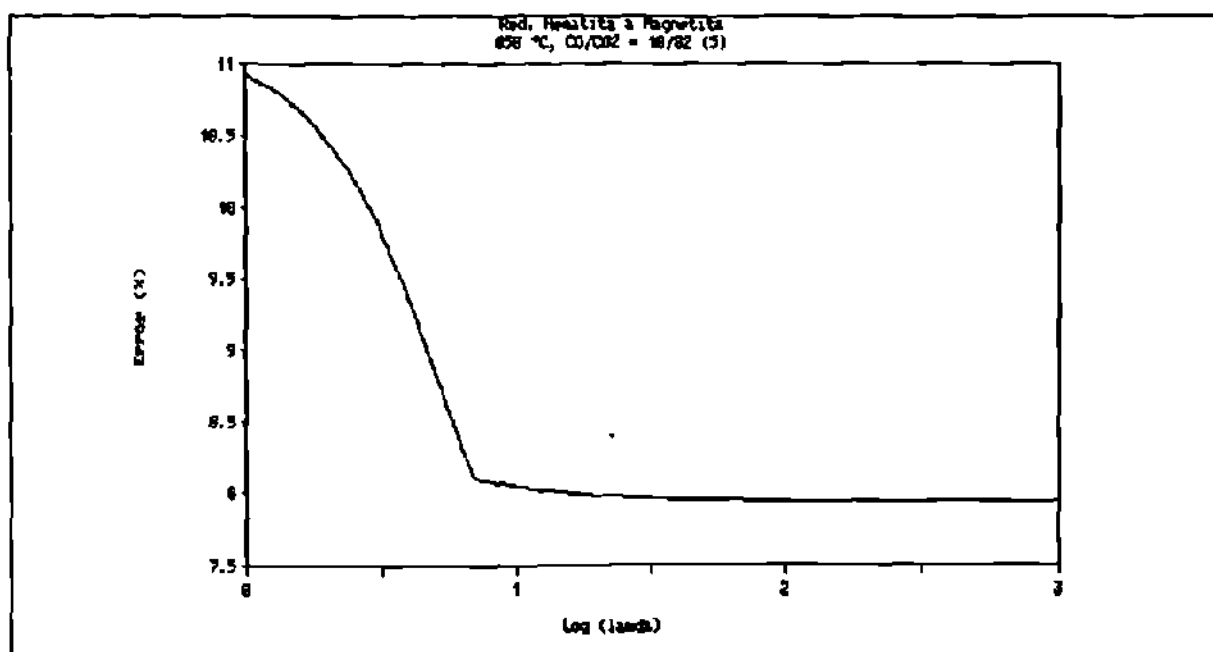


Figura 26. Reducción de hematita a magnetita

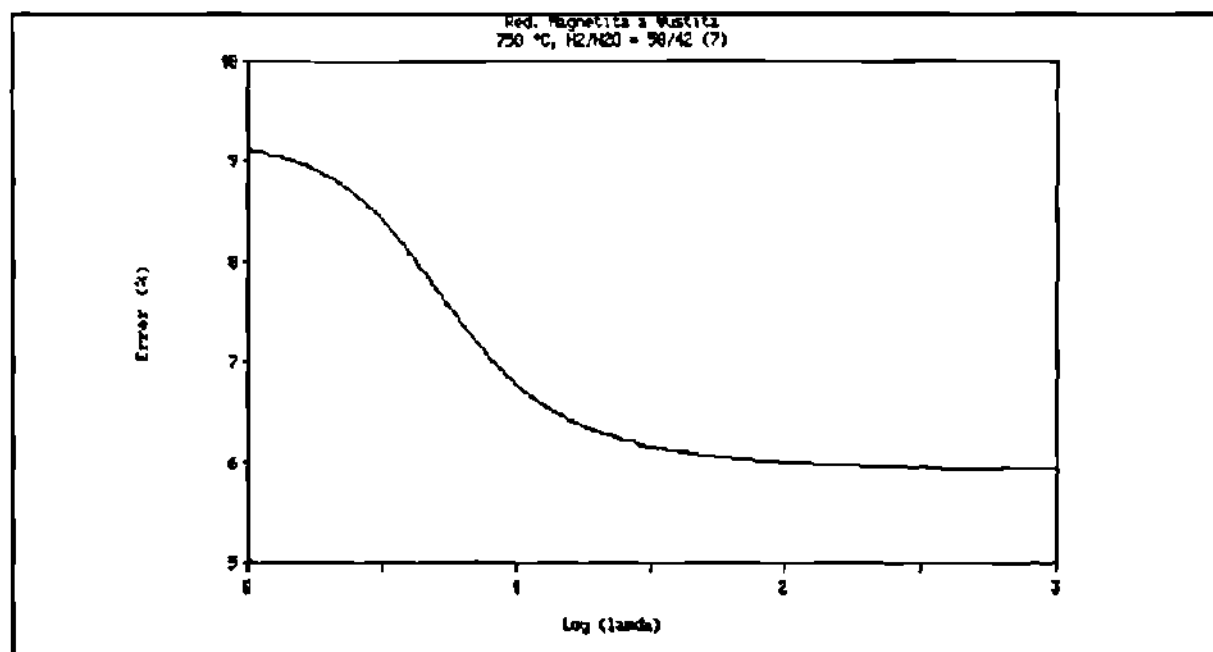


Figura 27. Reducción de magnetita a wustita

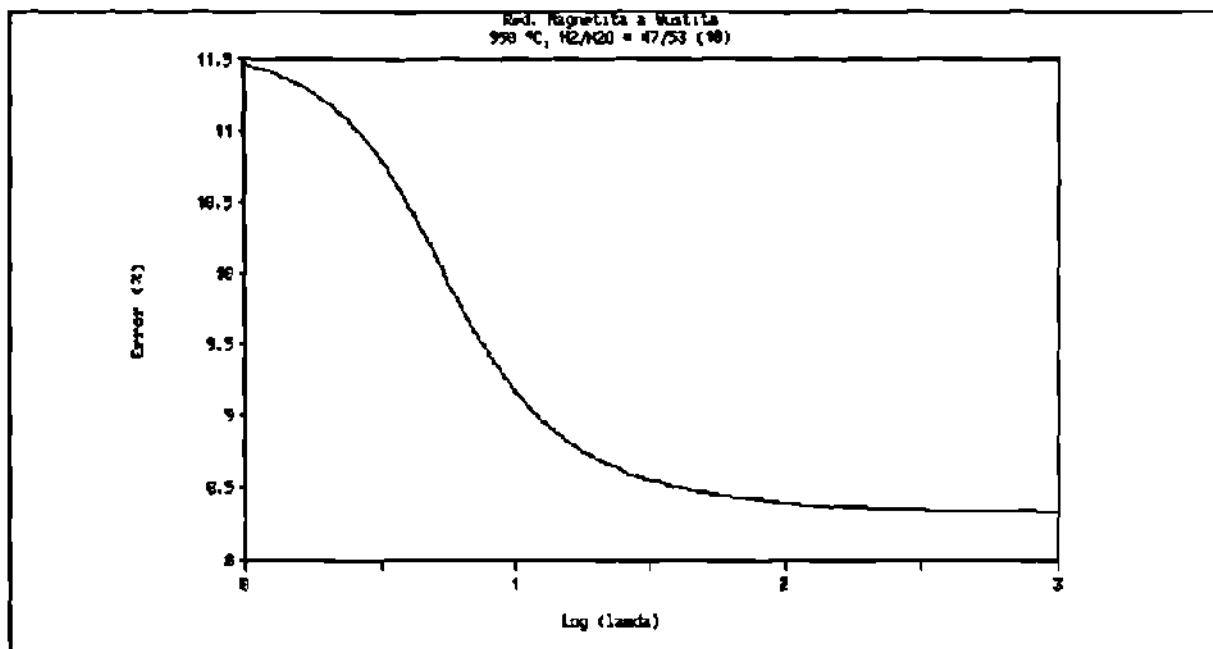


Figura 28. Reducción de magnetita a wustita

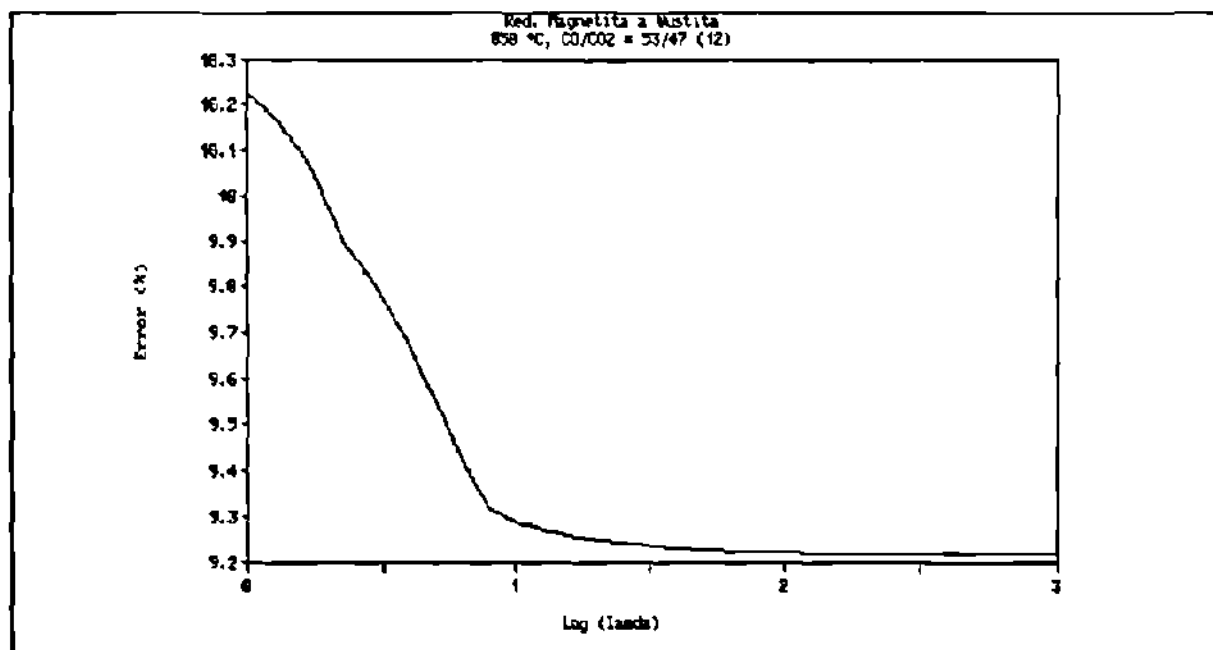


Figura 29. Reducción de magnetita a wustita

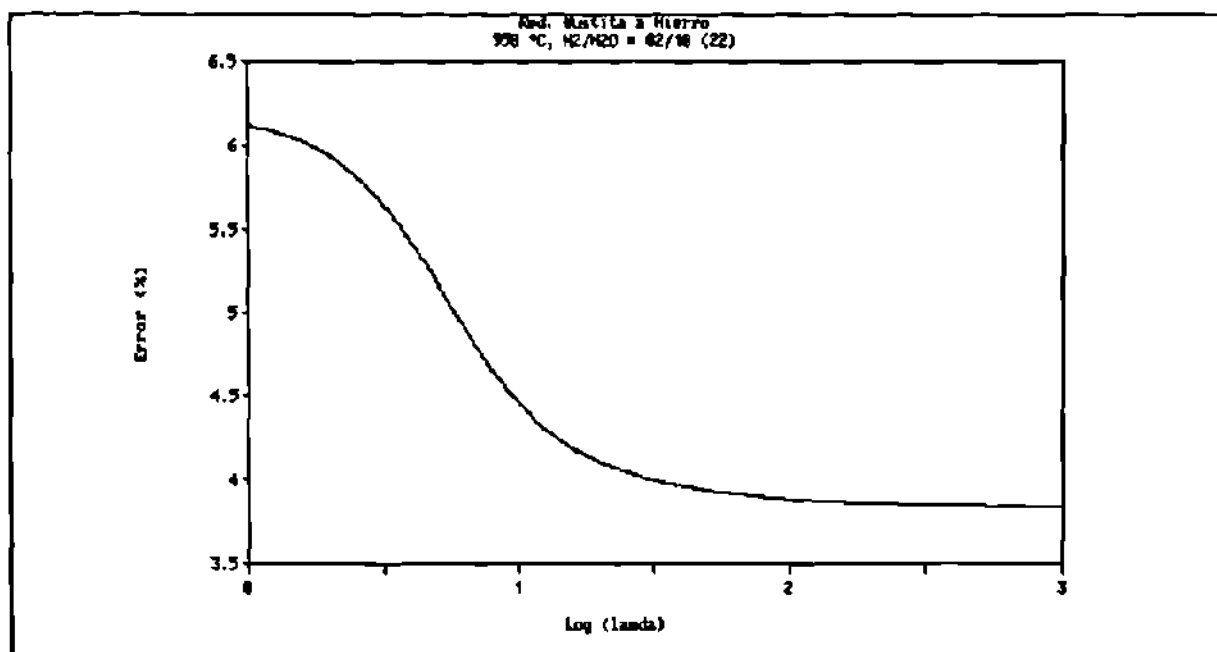


Figura 30. Reducción de wustita a hierro

Cabe aclarar que si se toma  $\lambda$  infinito la ecuación <sup>(67, 6A)</sup> ~~(78, 79)~~ se vuelve:

$$\frac{A t}{\rho r_0^2} = \frac{r_0}{3 r_0'} R - \frac{1}{2} (1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}}) \quad (65)$$

La cual con  $r_0' = r_0$  corresponde a la forma de otras expresiones cinéticas comunmente aceptadas cuando se toma solo un estado de oxidación o una etapa.

Con la hipótesis de que  $\lambda$  es infinito se calculan nuevamente los valores de las constantes de tal manera que minimizan el error, en esta etapa se busca apegar el modelo a los datos experimentales mediante la minimización de las diferencias y mediante la minimización del error en sí, ya que el primero le da mayor importancia a los puntos cercanos al fin de la reducción mientras el segundo le da importancia al error con lo que se concentra en los primeros puntos.

Es por esto que cuando se encuentra  $r_0/r_0'$  y A, éstas deben ser válidas para cualquier gas.

En las figuras 31 a 51 (el encabezado contiene el número de prueba, la temperatura, el tipo de prueba; M, W ó F, hematita a magnetita, magnetita a wustita y wustita a hierro respectivamente, y la atmósfera utilizada) se muestra el resultado de los ajuste realizados mediante cuadrados mínimos con respecto al error, los valores de las constantes se muestran en la tabla VI.

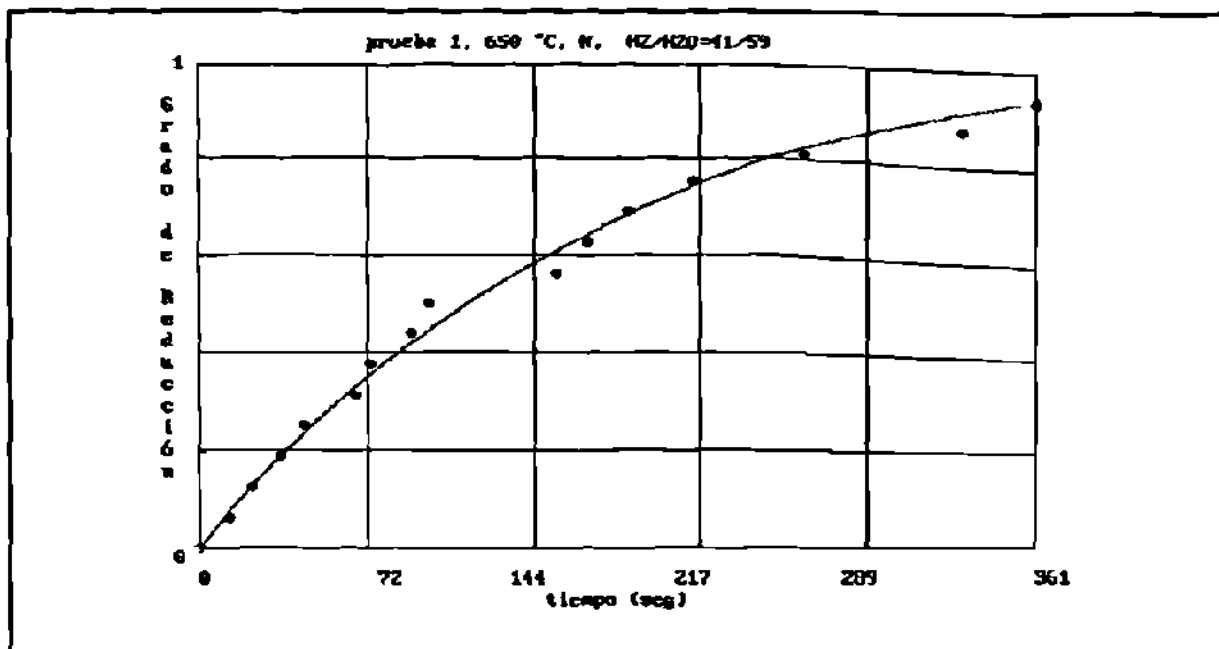


Figura 31. Datos experimentales prueba 1 y curva teórica obtenida en este trabajo

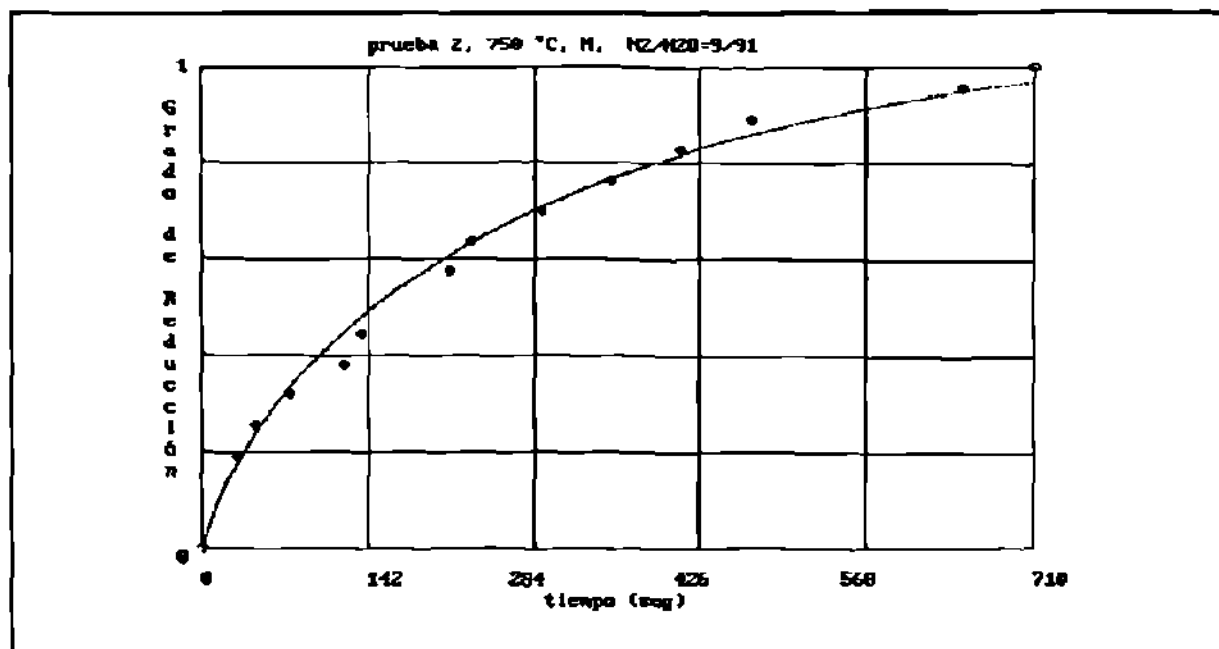


Figura 32. Datos experimentales prueba 2 y curva teórica obtenida en este trabajo

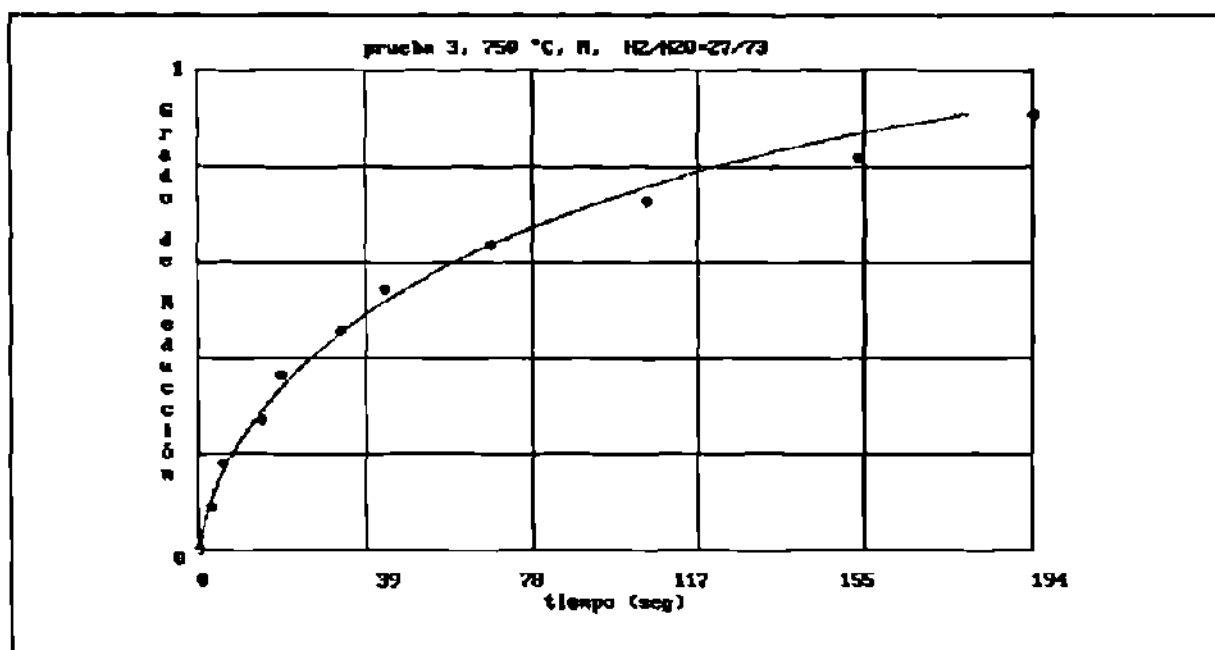


Figura 33. Datos experimentales prueba 3 y curva teórica obtenida en este trabajo

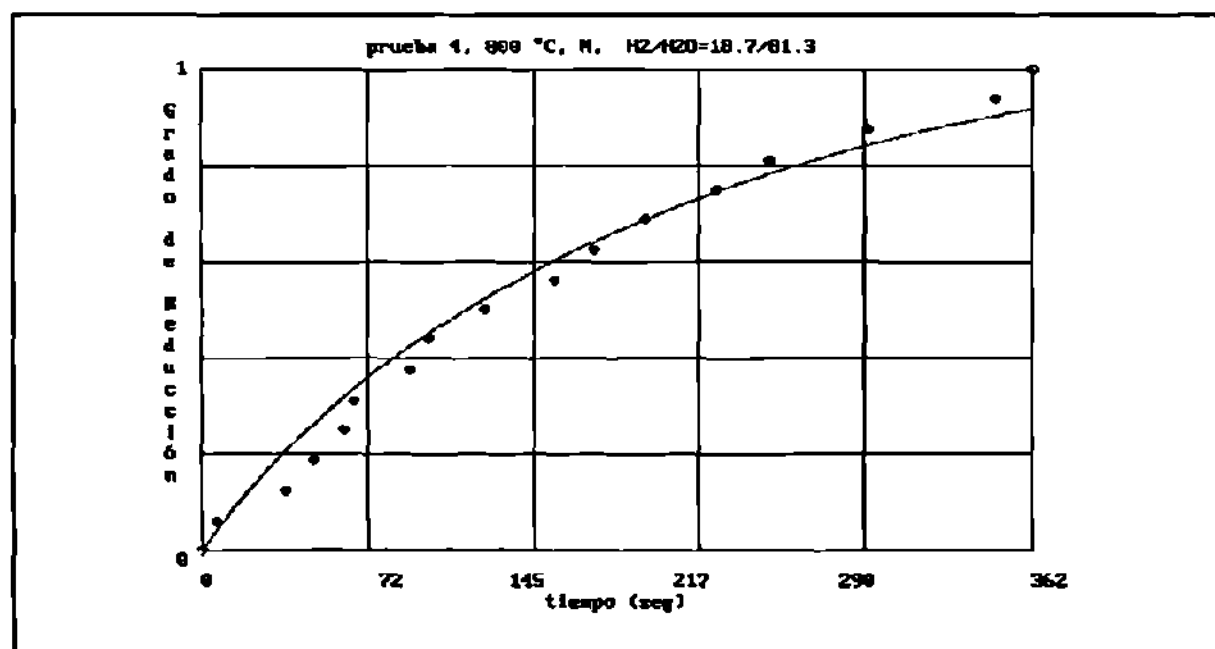


Figura 34. Datos experimentales prueba 4 y curva teórica obtenida en este trabajo

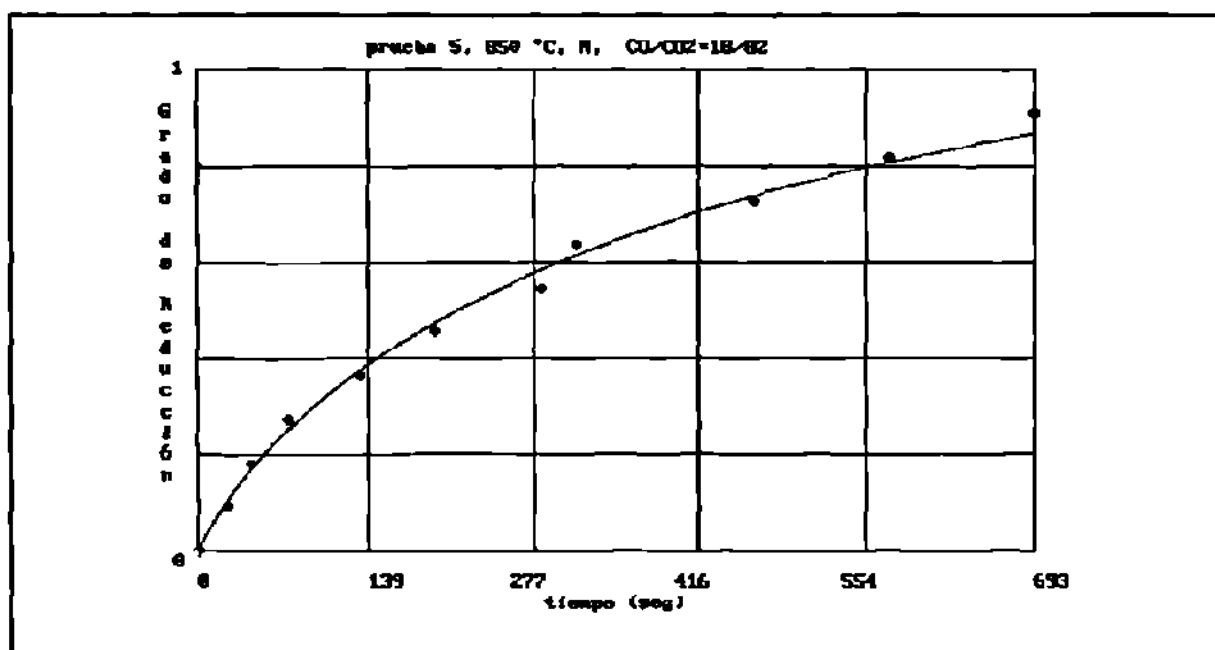


Figura 35. Datos experimentales prueba 5 y curva teórica obtenida en este trabajo

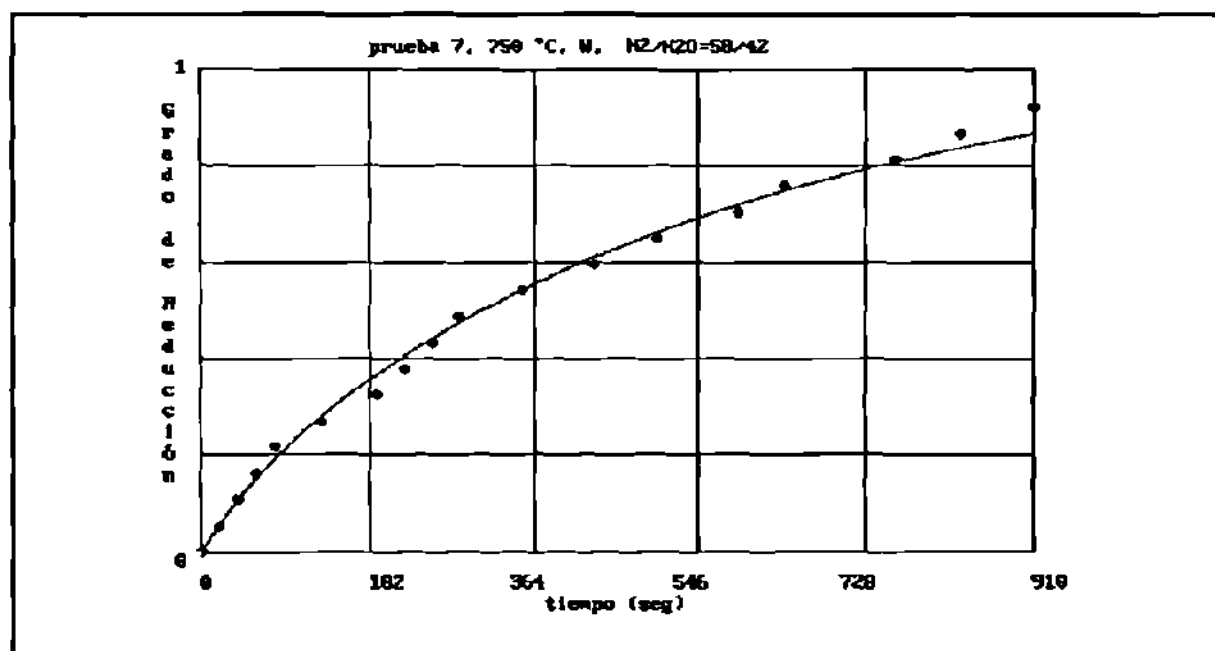


Figura 36. Datos experimentales prueba 7 y curva teórica obtenida en este trabajo



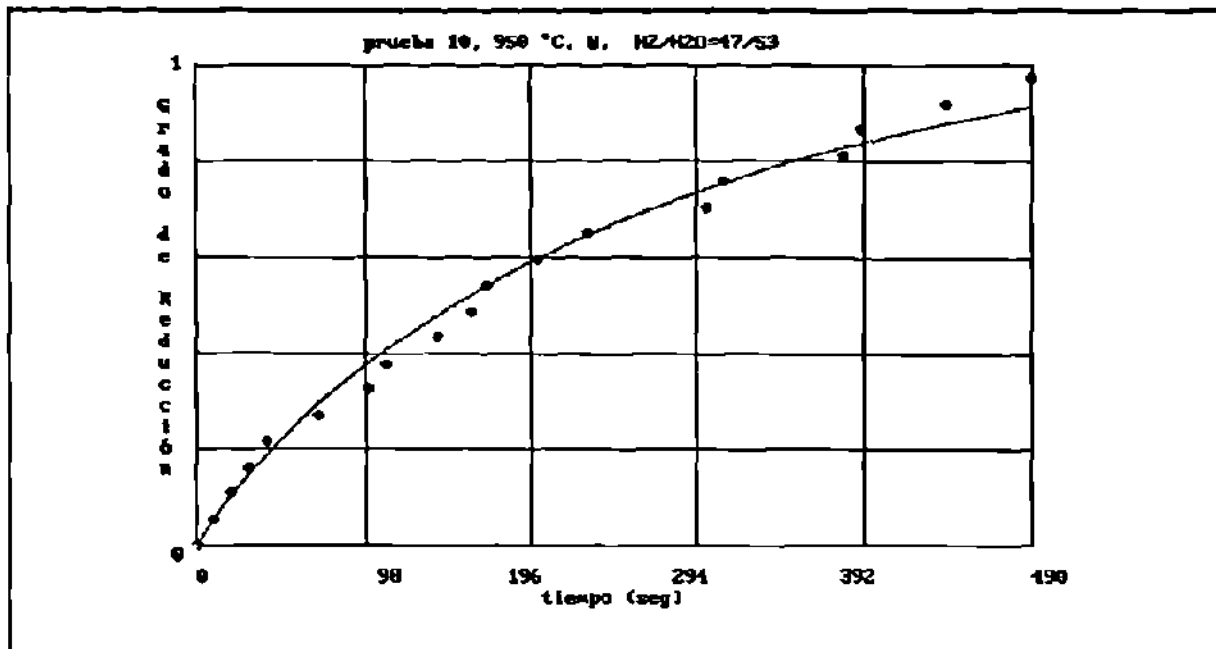


Figura 37. Datos experimentales prueba 10 y curva teórica obtenida en este trabajo

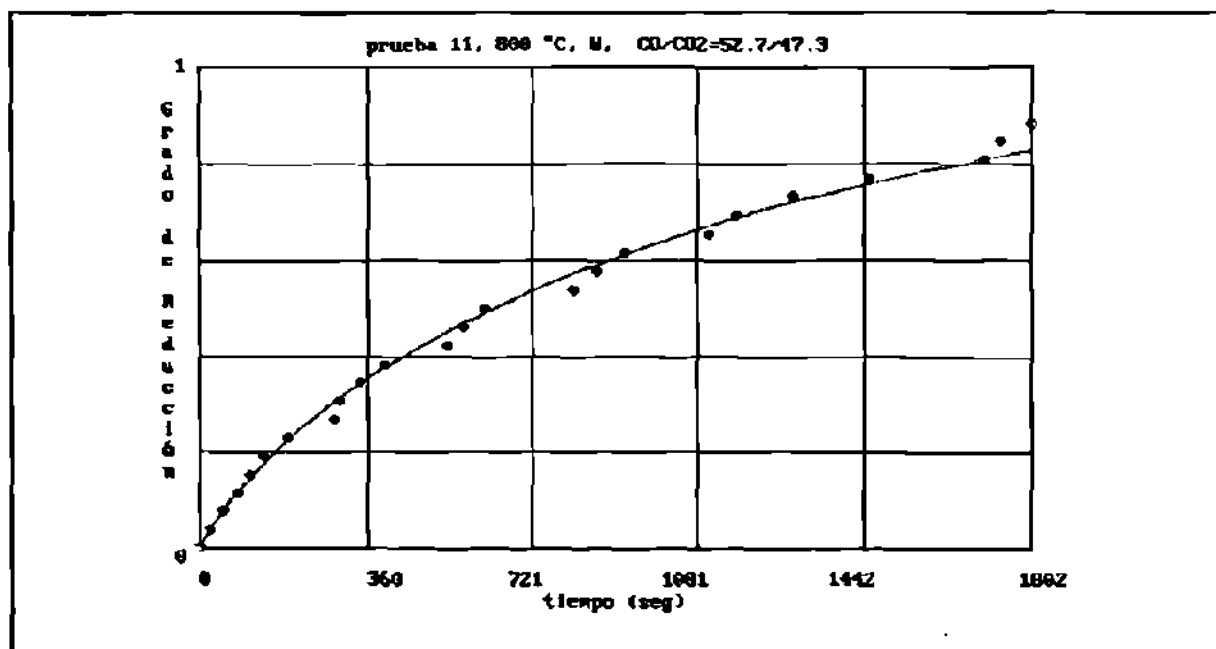


Figura 38. Datos experimentales prueba 11 y curva teórica obtenida en este trabajo

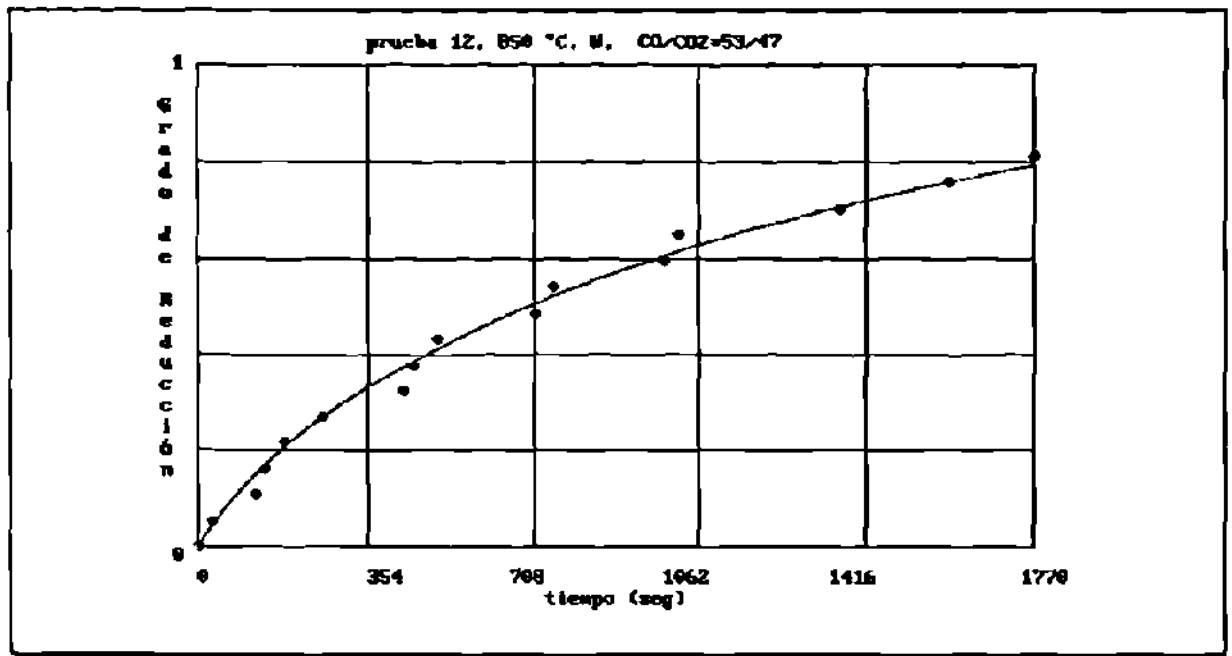


Figura 39. Datos experimentales prueba 12 y curva teórica obtenida en este trabajo

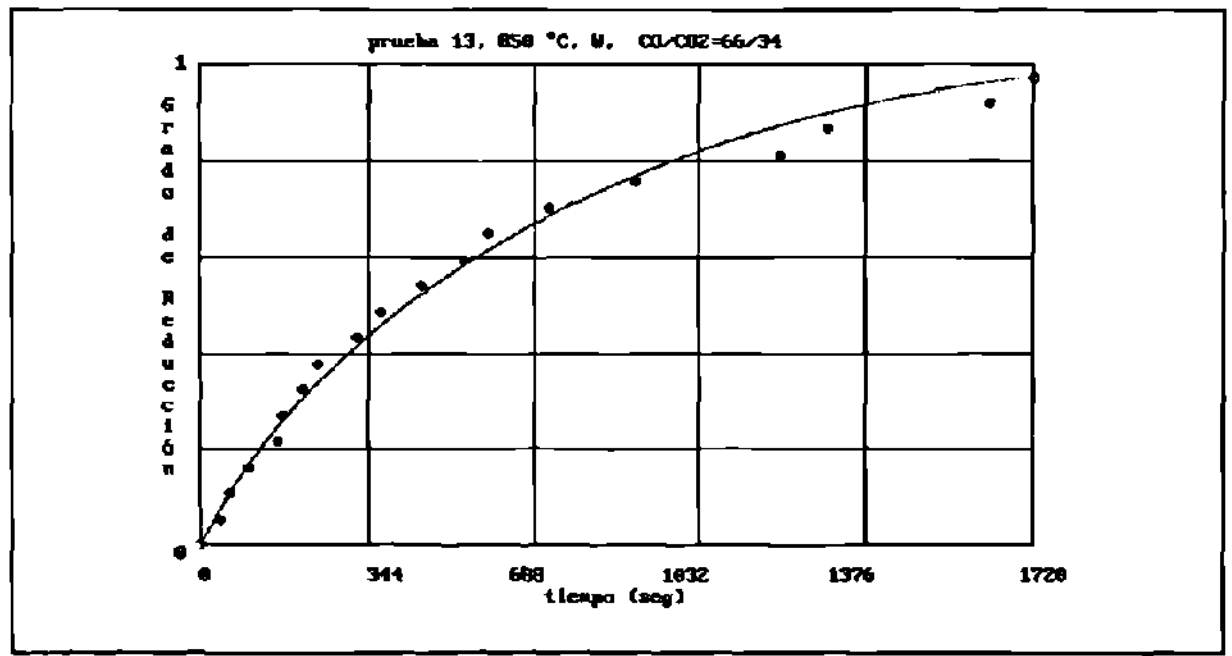


Figura 40. Datos experimentales prueba 13 y curva teórica obtenida en este trabajo

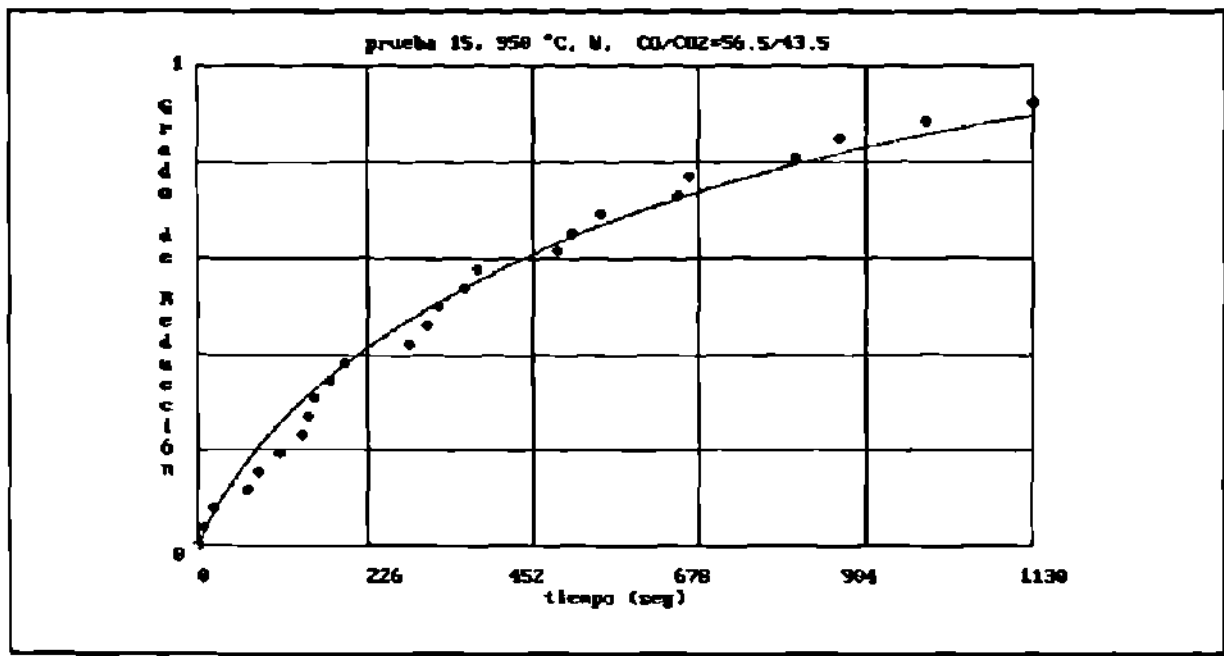


Figura 41. Datos experimentales prueba 15 y curva teórica obtenida en este trabajo

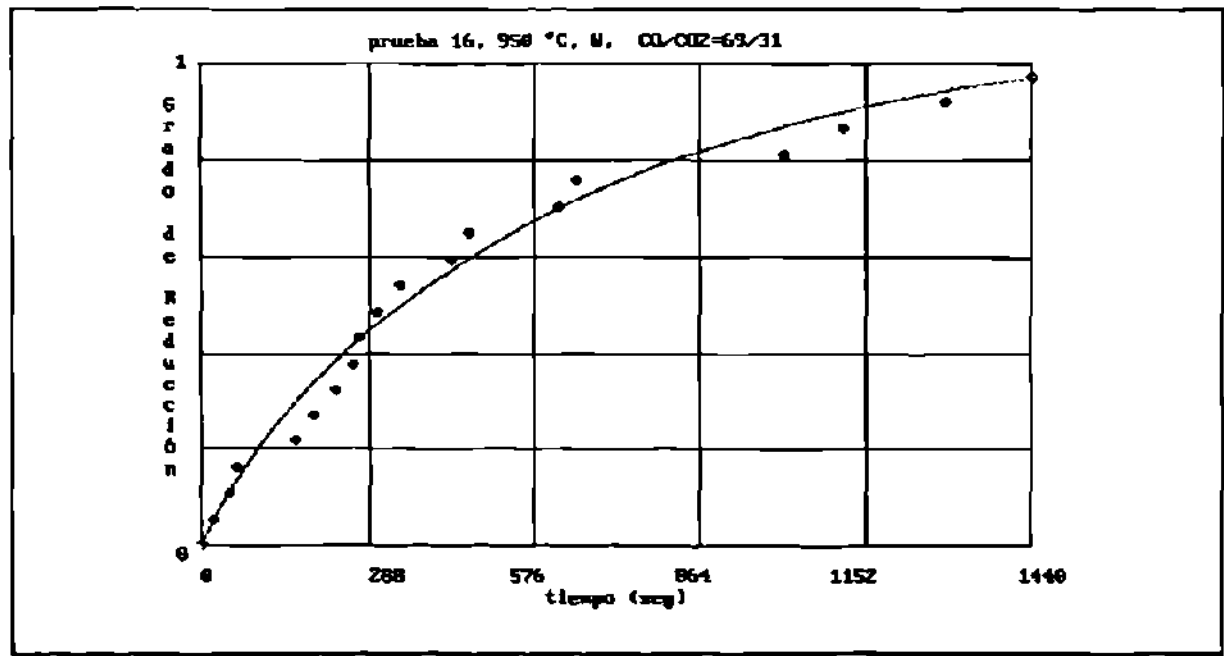


Figura 42. Datos experimentales prueba 16 y curva teórica obtenida en este trabajo

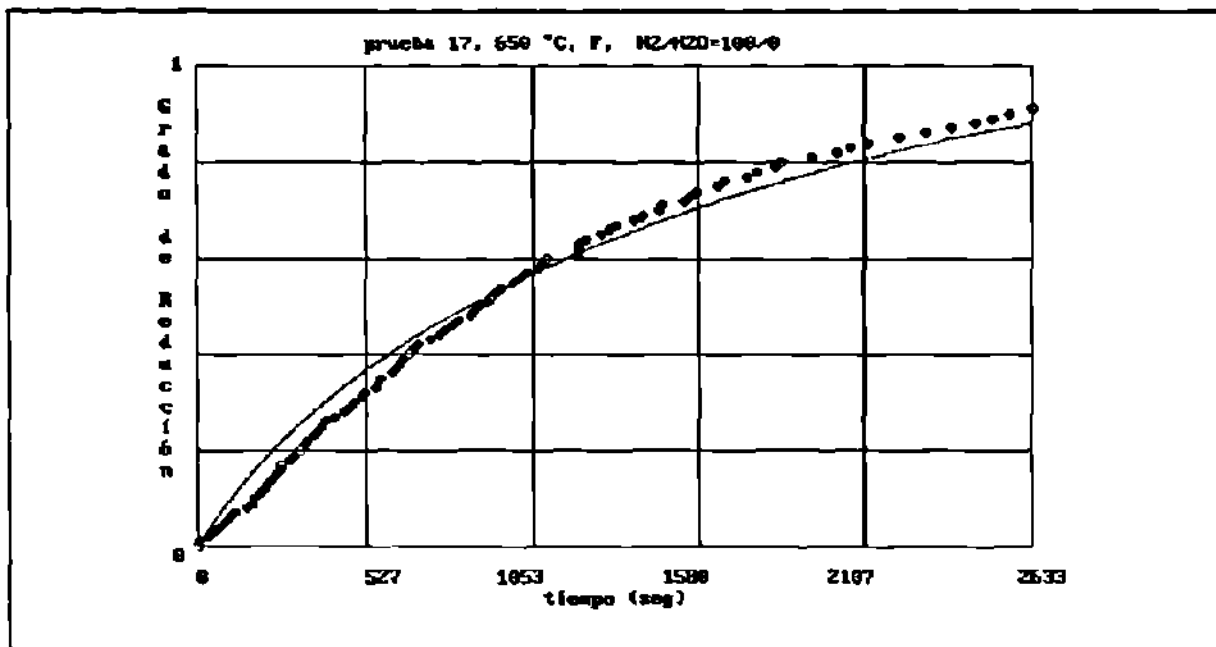


Figura 43. Datos experimentales prueba 17 y curva teórica obtenida en este trabajo

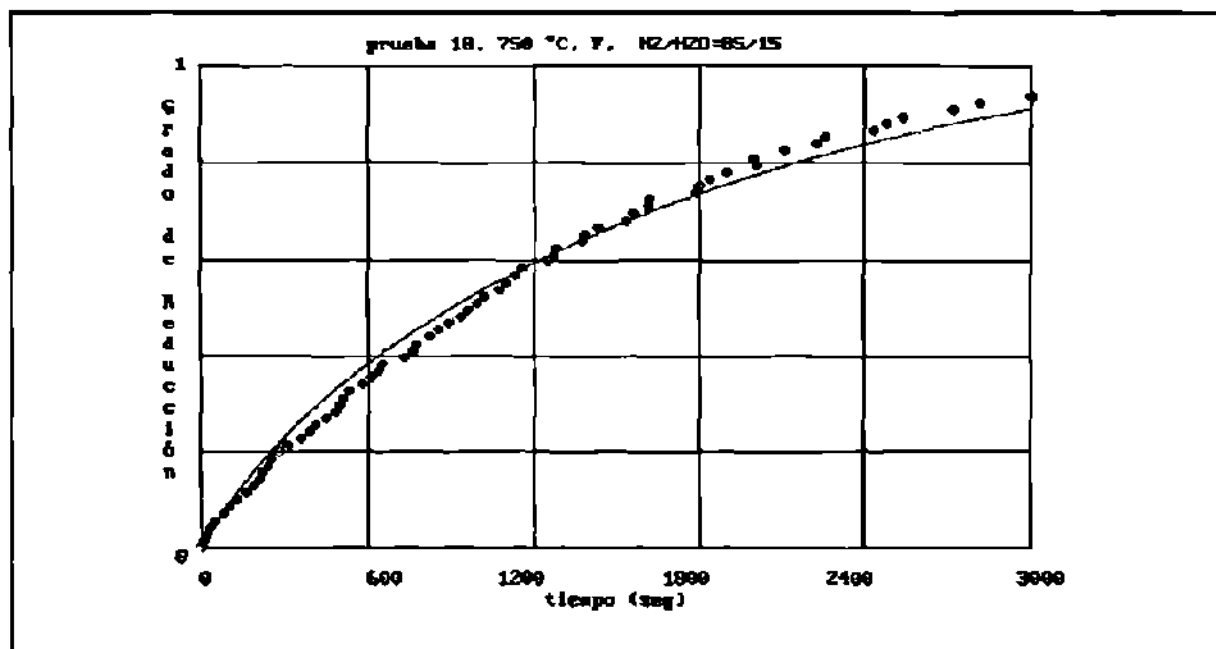


Figura 44. Datos experimentales prueba 18 y curva teórica obtenida en este trabajo

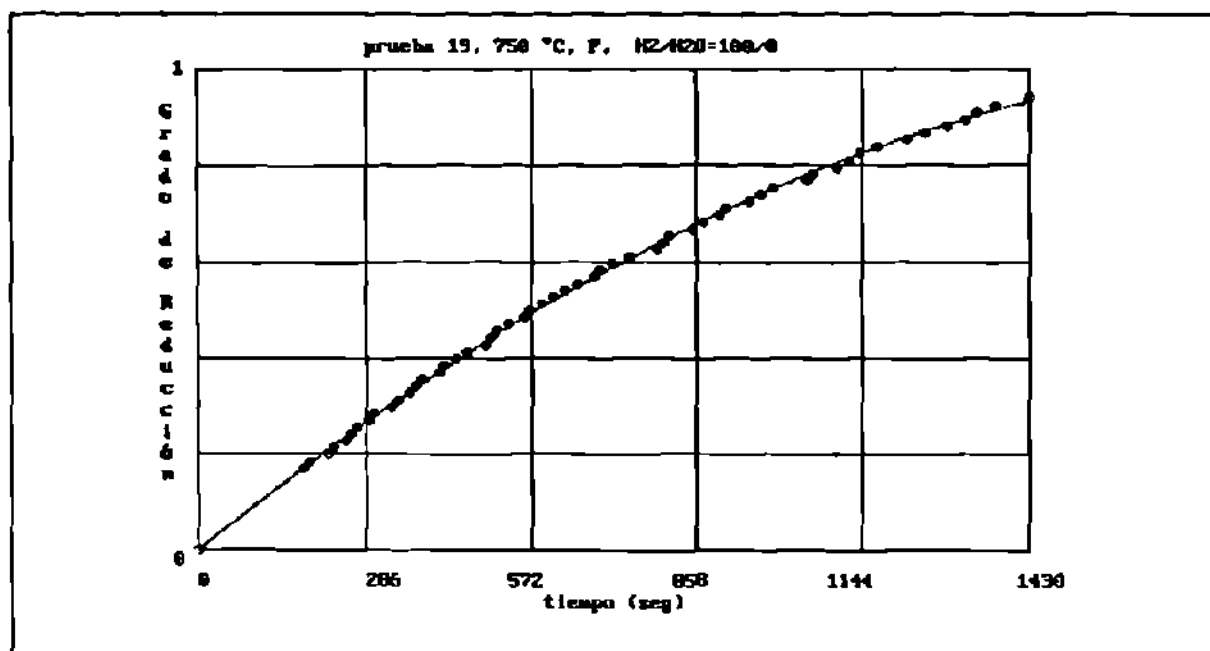


Figura 45. Datos experimentales prueba 19 y curva teórica obtenida en este trabajo

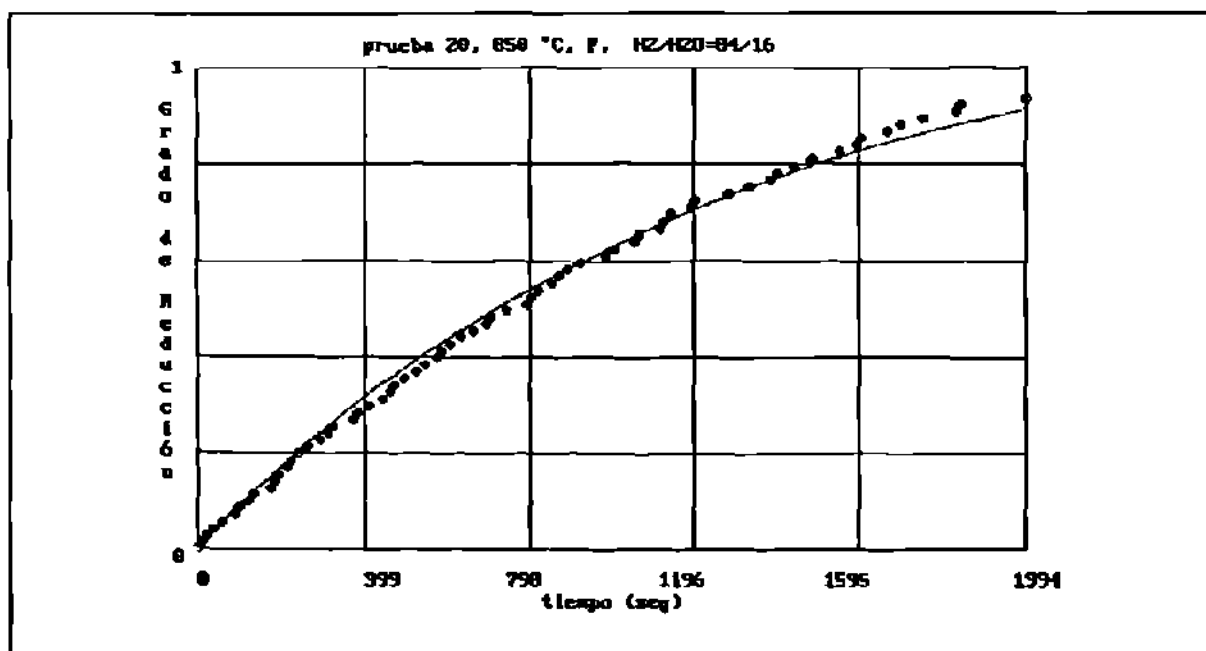


Figura 46. Datos experimentales prueba 20 y curva teórica obtenida en este trabajo

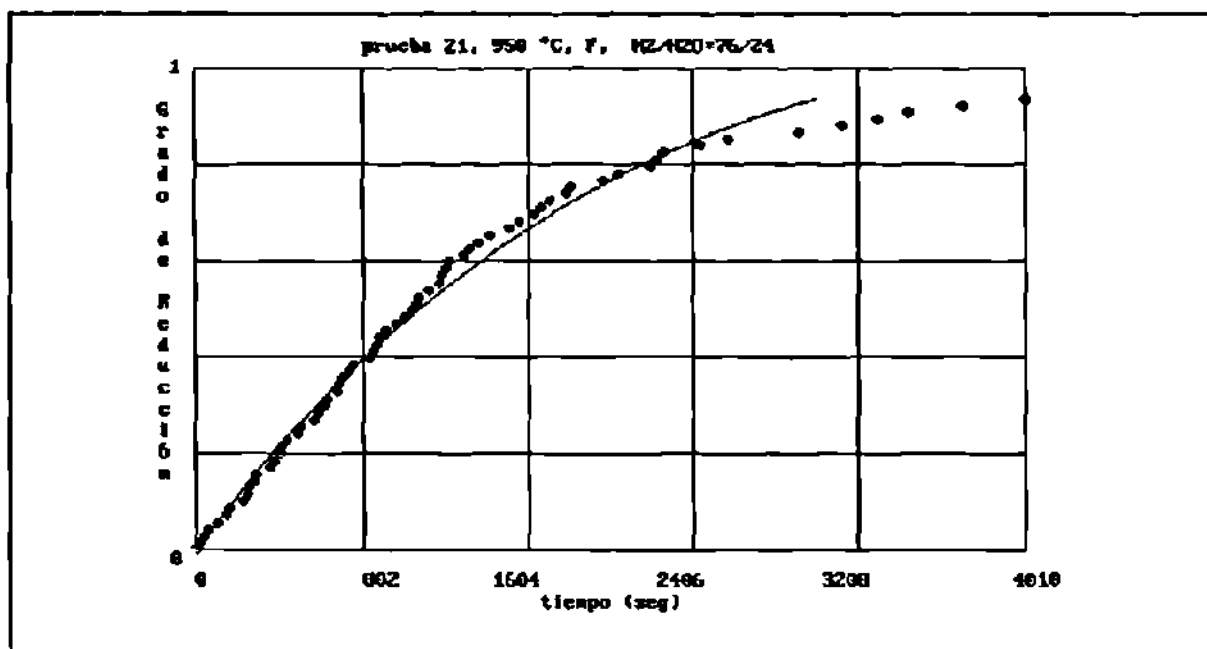


Figura 47. Datos experimentales prueba 21 y curva teórica obtenida en este trabajo

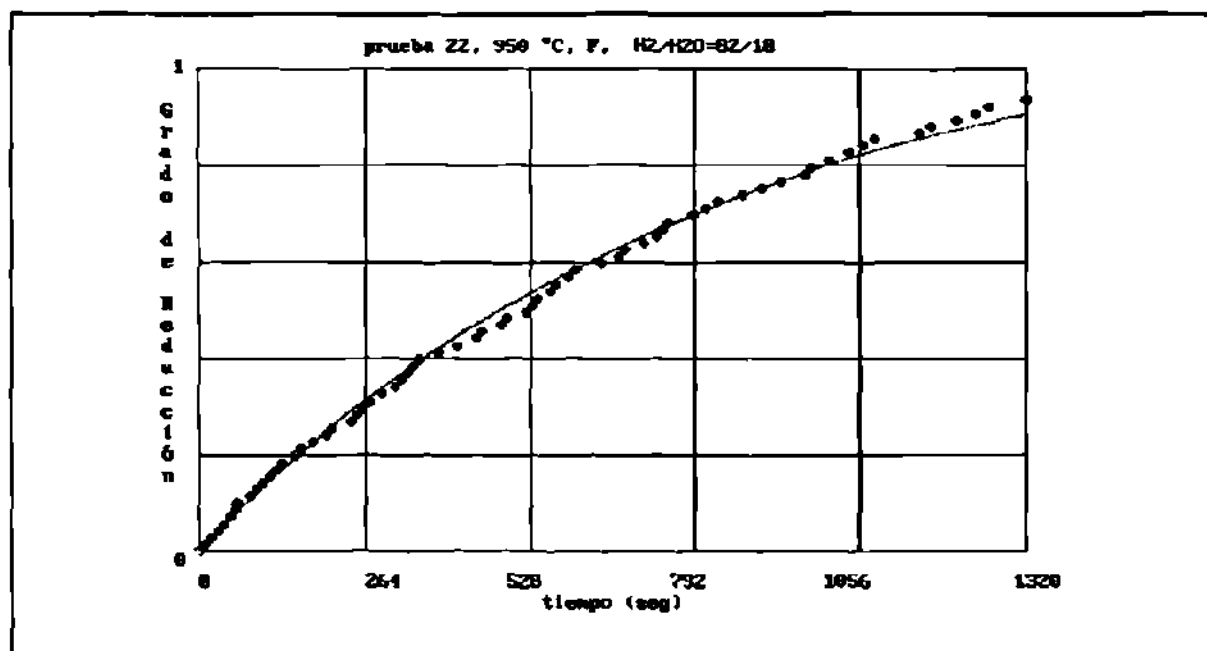


Figura 48. Datos experimentales prueba 22 y curva teórica obtenida en este trabajo

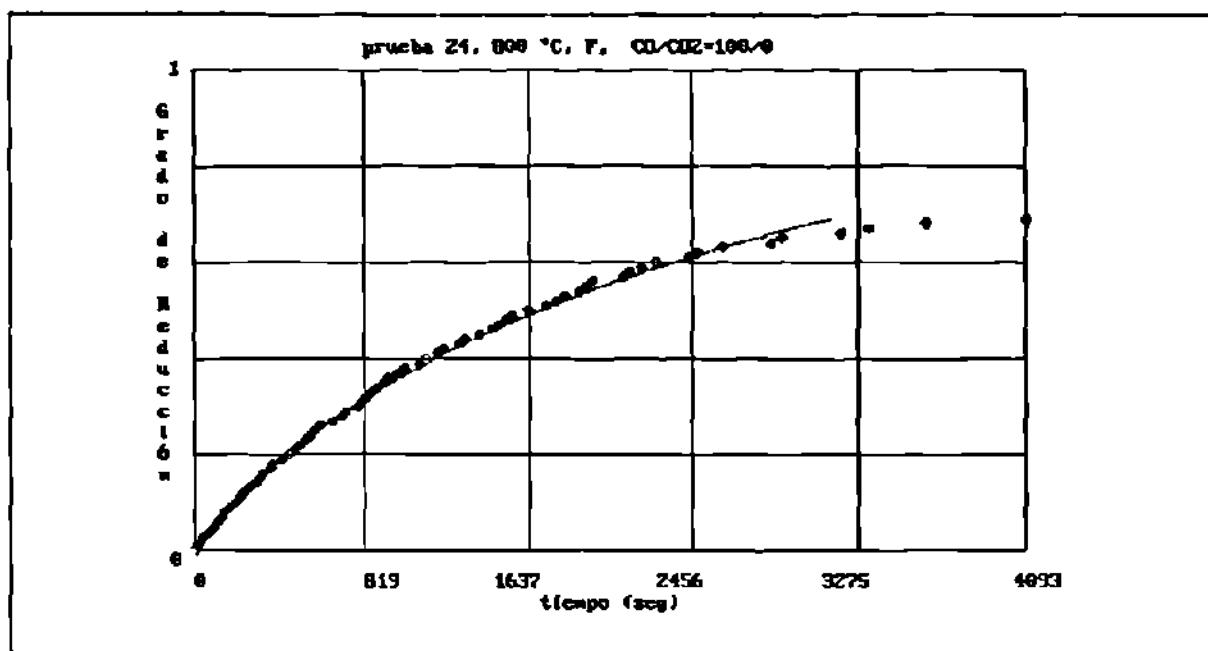


Figura 49. Datos experimentales prueba 24 y curva teórica obtenida en este trabajo

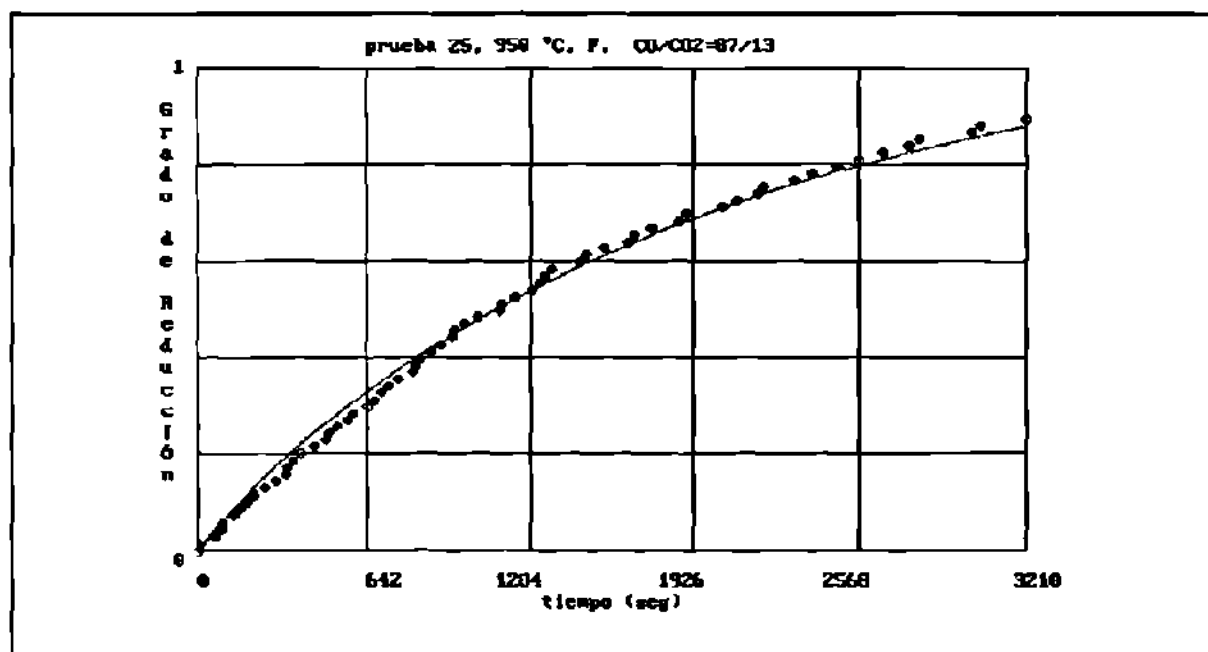


Figura 50. Datos experimentales prueba 25 y curva teórica obtenida en este trabajo

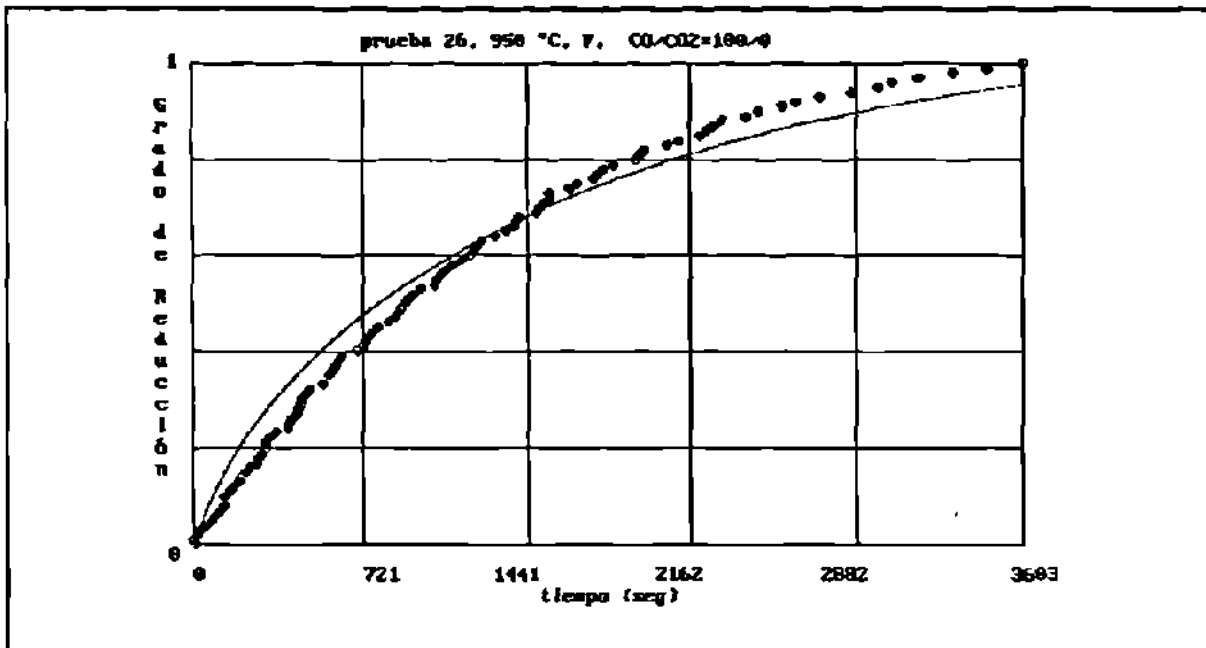


Figura 51. Datos experimentales prueba 26 y curva teórica obtenida en este trabajo



Tabla VI  
Constantes para el modelo de este trabajo

| Número de prueba | $r_0/r_0'$ | $1 - \alpha$ | $A \times 10^6 / (\rho r_0^2)$ |
|------------------|------------|--------------|--------------------------------|
| 1                | 0.7342     |              | 540.85                         |
| 2                | 0.9214     |              | 214.934                        |
| 3                | 0.9668     |              | 591.085                        |
| 4                | 0.8083     |              | 436.784                        |
| 5                | 0.9143     |              | 152.734                        |
| 7                | 0.8743     |              | 128.787                        |
| 10               | 0.8482     |              | 291.509                        |
| 11               | 0.9128     |              | 51.896                         |
| 12               | 0.9150     |              | 47.022                         |
| 13               | 0.8367     |              | 108.324                        |
| 15               | 0.9198     |              | 101.763                        |
| 16               | 0.8644     |              | 119.790                        |
| 17               | 0.8749     |              | 46.282                         |
| 18               | 0.8644     |              | 45.768                         |
| 19               | 0.3726     |              | 210.919                        |
| 20               | 0.7124     |              | 92.975                         |
| 21               | 0.6293     |              | 74.566                         |
| 22               | 0.7115     |              | 138.571                        |
| 24               | 0.9115     |              | 19.542                         |
| 25               | 0.8060     |              | 44.161                         |
| 26               | 0.9202     |              | 40.137                         |

Los valores de la tabla anterior, están basados únicamente en los datos de las curvas experimentales y al adjudicarles su significado físico el orden de magnitud del valor A (que puede ser A, B o F) si tienen sentido, de  $\alpha$  se discutirá posteriormente. Como los valores corresponden a cada una de las etapas con cada uno de los reductores, es decir, que el sistema de ecuaciones acoplado que describe a la reducción se forma por componentes que se refieren a

el gas y al mineral para cada etapa, así existe un juego de A, B y F que se apegan a la experimentación.

Los valores que se encuentran partiendo de las definiciones de A, B y F, para los coeficientes de difusión en el gas del  $H_2/H_2O$  y del  $CO/CO_2$ , están dados en la tabla VII.

Tabla VII  
Coeficientes D para el modelo de este trabajo

| Número de prueba | Temperatura °C | Tipo de prueba | Potencial $C_1^0$ (%) | Potencial termodinámico $C_1^0$ | Difusión $\times 10^2$ $cm^2/seg$ |
|------------------|----------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1                | 650            | M, $H_2$       | 41                    | 0                               | 33.265                            |
| 2                | 750            | M, $H_2$       | 9                     | 0                               | 66.746                            |
| 3                | 750            | M, $H_2$       | 27                    | 0                               | 61.185                            |
| 4                | 800            | M, $H_2$       | 18.7                  | 0                               | 68.471                            |
| 5                | 850            | M, CO          | 18                    | 0                               | 26.033                            |
| 7                | 750            | W, $H_2$       | 58                    | 47.6                            | 57.632                            |
| 10               | 950            | W, $H_2$       | 47                    | 21.55                           | 63.727                            |
| 11               | 800            | W, CO          | 52.7                  | 37.06                           | 16.197                            |
| 12               | 850            | W, CO          | 53                    | 33.81                           | 12.518                            |
| 13               | 850            | W, CO          | 66                    | 33.81                           | 17.192                            |
| 15               | 950            | W, CO          | 56.5                  | 28.43                           | 20.170                            |
| 16               | 950            | W, CO          | 69                    | 28.43                           | 16.428                            |
| 17               | 650            | F, $H_2$       | 100                   | 72.51                           | 26.902                            |
| 18               | 750            | F, $H_2$       | 85                    | 68.4                            | 48.829                            |
| 19               | 750            | F, $H_2$       | 100                   | 68.4                            | 118.21                            |
| 20               | 850            | F, $H_2$       | 84                    | 64.71                           | 93.703                            |
| 21               | 950            | F, $H_2$       | 76                    | 61.49                           | 108.79                            |
| 22               | 950            | F, $H_2$       | 82                    | 61.49                           | 143.04                            |
| 24               | 800            | F, CO          | 100                   | 64.49                           | 10.223                            |
| 25               | 950            | F, CO          | 87                    | 69.78                           | 54.296                            |
| 26               | 950            | F, CO          | 100                   | 69.78                           | 28.120                            |

$\rho_1=0.05231$ ,  $\rho_2=0.013747$ ,  $\rho_3=0.0082558$  moles oxígeno/ $cm^3$

Este coeficiente no corresponde ni a la difusión gas - gas, ni a la difusión del gas en el mineral, el valor que tiene sentido dentro del modelo debe incluir a la porosidad, al factor laberíntico y un factor de área efectiva.

En las figuras 52, 53 y 54 se muestran las curvas que se obtienen al ajustar con todos los parámetros en las pruebas desarrolladas por HYLSA en el laboratorio de reducibilidad.

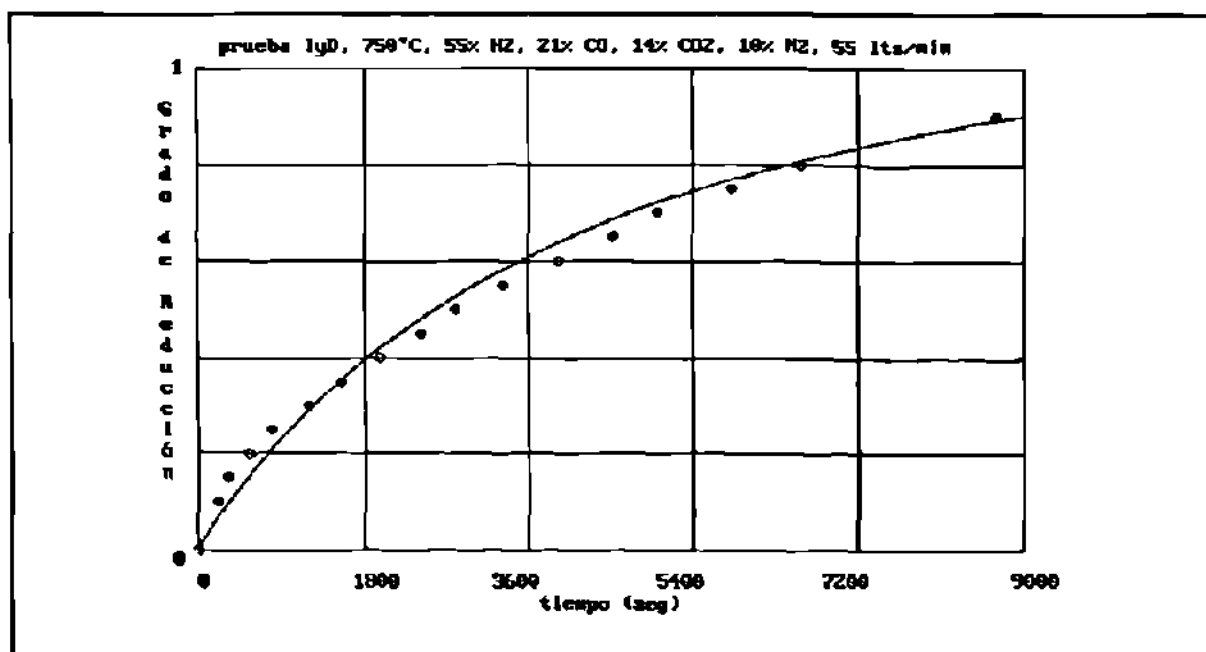


Figura 52. Prueba de reducibilidad, 750°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)

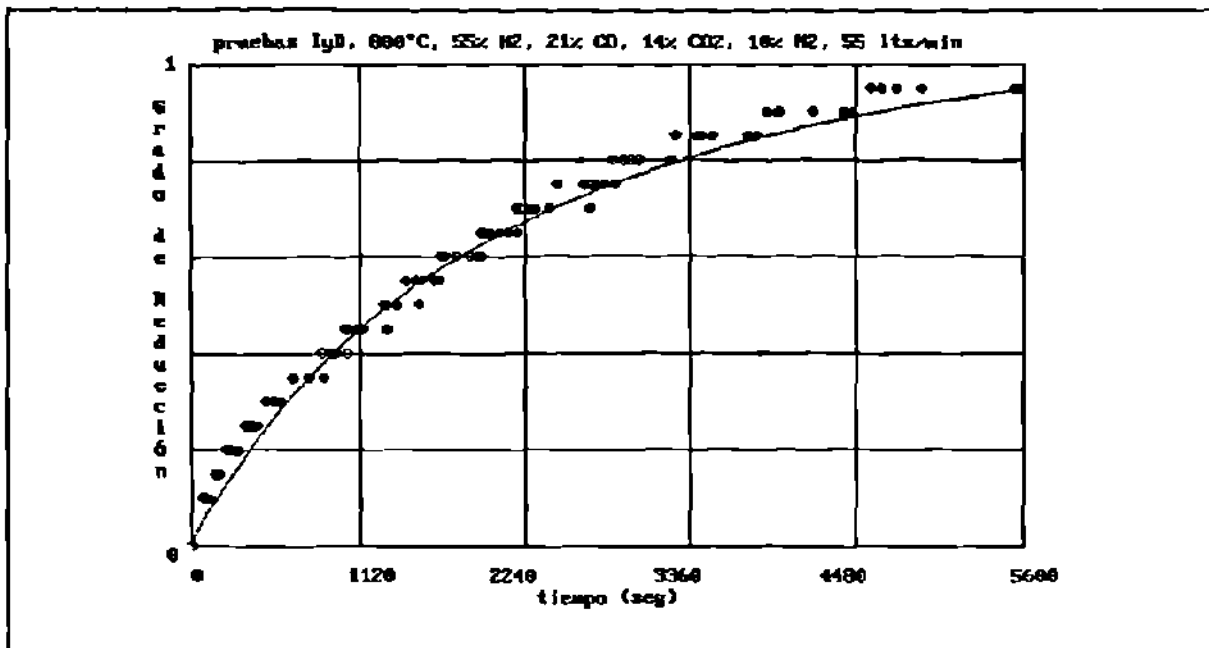


Figura 53. Prueba de reducibilidad, 800°C, 55 litros/minuto, (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)

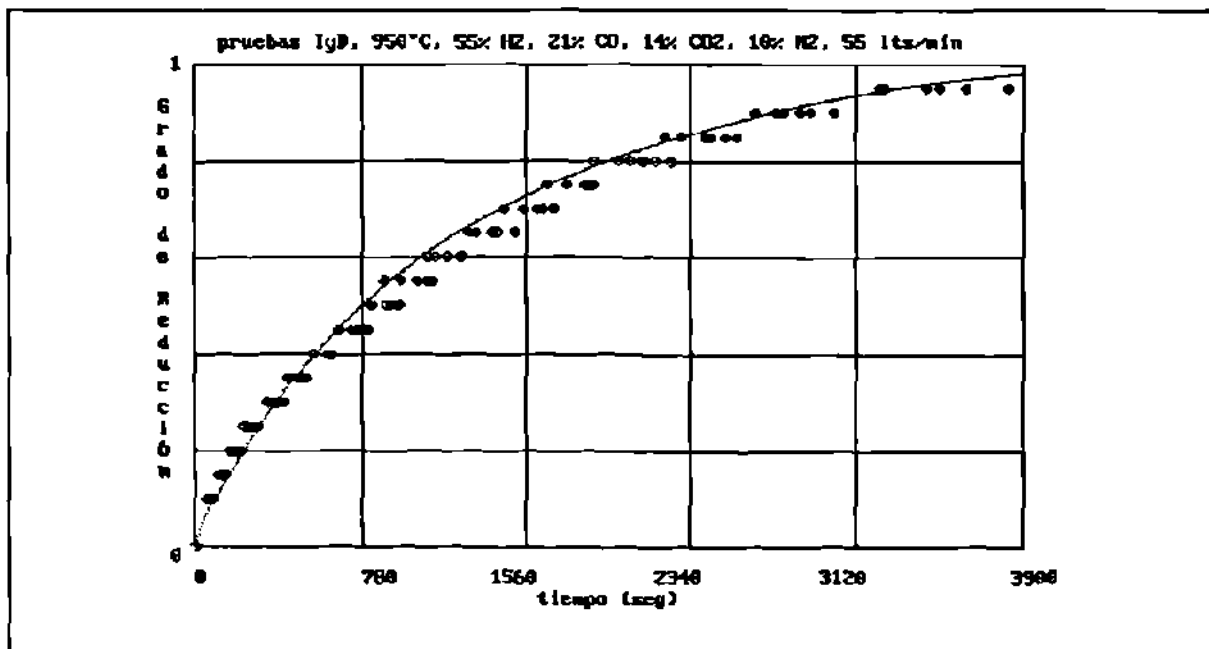


Figura 54. Prueba de reducibilidad, 950°C, 55 litros/minuto (55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>)

Con la finalidad de conocer el efecto de  $\lambda$  y la veracidad en los valores de coeficiente de difusión (es posible que ésta esté afectada por un factor laberintico, o que la influencia del tamaño del poro sea importante). Se puede asumir que  $\lambda$  tiene un valor grande, tal que:

$$\sinh(\lambda) = \cosh(\lambda) \quad (66)$$

y se resuelve la ecuación <sup>6)</sup>6 con éste, de manera que:

$$A t = - (1 - \alpha) \frac{R}{3} + \frac{1}{2} (1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}}) + \frac{1}{\lambda} (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) + (67)$$

$$\frac{1}{3 \lambda^2} \ln\left(\frac{1}{1 - R}\right) \quad (68)$$

Se puede notar, que esta ecuación reúne muchas de las cinéticas que comunmente se proponen y se utilizan. Eliminando el término logaritmico tiene la forma de la expresión de B. B. Ross<sup>20</sup>, tomando únicamente el término logaritmico se tiene una cinética regida por primer orden, así, de acuerdo a las hipótesis que se planteen es el tipo de modelo que se obtiene, y dependiendo de éste es el significado físico real que tienen las constantes.

Rearreglando la ecuación anterior como:

$$\frac{A t}{\rho r_0^2} = \alpha \frac{R}{3} - \frac{R}{3} + \frac{1}{2} (1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}}) + (69)$$

$$\frac{1}{\lambda} (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) + \frac{1}{3 \lambda^2} \ln\left(\frac{1}{1 - R}\right) \quad (70)$$

Se identifican los términos:

$$\alpha \frac{R}{3} \quad (71)$$

que corresponde a control por transporte de materia,

$$-\frac{R}{3} + \frac{1}{2} (1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}}) \quad (72)$$

que corresponde a difusión,

$$- \frac{1}{\lambda} (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) \quad (73)$$

que corresponde a reacción química, y finalmente

$$\frac{1}{3 \lambda^2} \ln \left( \frac{1}{1 - R} \right) \quad (74)$$

que también corresponde a cinética de reacción química, y representa a la reacción considerada como de primer orden.

Si se encuentran los valores de las constantes utilizando cuadrados mínimos, se observa que  $\lambda$  y  $\alpha$  son consistentes, es decir, tienen el mismo orden de magnitud que en el caso anterior, pero  $\lambda$  varía mucho con la prueba, así que debe haber algo más que no se ha tomado en cuenta.

Dado que en este trabajo se busca obtener parámetros cinéticos, no es suficiente con encontrar valores que ajusten las curvas, sino que dichos valores deben tener una interpretación física de manera

que se puedan hacer predicciones sobre el comportamiento de un mineral, y más aún modelación de procesos industriales.

Al coeficiente  $r_0/r_0'$  se le relaciona con el transporte de materia y al parecer es característico del gas, es  $1 - \alpha$ , y  $\alpha$  es función del número de Sherwood a través de los números de Reynolds <sup>21</sup>;

$$Reynolds = d \left( \frac{G_g}{A} \right) \mu \quad (75)$$

en donde:

$d$  es el diámetro de pelet

$G_g$  es el gasto de gases

$A$  es la sección transversal del reactor

$\mu$  es la viscosidad

y el número de Schmidt <sup>22</sup> que es función del propio Sherwood:

$$Schmidt = \frac{\nu}{D} \quad (76)$$

en donde:

$\nu$  es la viscosidad cinemática del gas

$D$  es el coeficiente de difusión del gas en el pelet

y;

$$Coeficiente_{Sherwood_1} = 0.91 [6 (1 - P)]^{0.51} \quad (77)$$

$$Coeficiente_{Sherwood_2} = 0.61 [6 (1 - P)]^{0.41} \quad (78)$$

en donde  $P$  es la porosidad del lecho;

y cuando:

$$\text{Log (Reynolds)} < \frac{\text{Coeficiente}_{\text{Sherwood}_1}}{\text{Coeficiente}_{\text{Sherwood}_2}} \quad (79)$$

entonces:

$$\text{Sherwood} = \text{Coeficiente}_{\text{Sherwood}_1} \text{ Reynolds}^{0.49} \text{ Schmitd}^{\frac{1}{3}} \quad (80)$$

de otro modo;

$$\text{Sherwood} = \text{Coeficiente}_{\text{Sherwood}_2} \text{ Reynolds}^{0.59} \text{ Schmitd}^{\frac{1}{3}} \quad (81)$$

Con ésto se encuentra  $\alpha$  de un modo analítico ya que se cuenta con datos para cada uno de los parámetros del gas.

$$\alpha = \frac{2}{\text{Sherwood}} \quad (82)$$

Con las condiciones de cada prueba se intentó obtener el número de Sherwood utilizando el número de Schmitd igual a 0.216 (reportado en Bougdandy<sup>12</sup>) y las relaciones que se encuentran son similares a las reportadas en las ecuaciones anteriores.

Dado el tipo de proceso, es muy difícil tener una prueba isotérmica, es decir, la prueba de reducibilidad es un lecho cuya temperatura y grado de reducción puede variar con la altura, así, los datos que se han obtenido son promedio y por lo tanto lo que debe hacerse es simular el lecho.



En las figuras 55, 56, y 57 se muestran las curvas de temperatura contra tiempo para algunas pruebas y se observa que principalmente para las reducciones con hidrógeno la temperatura varía considerablemente.

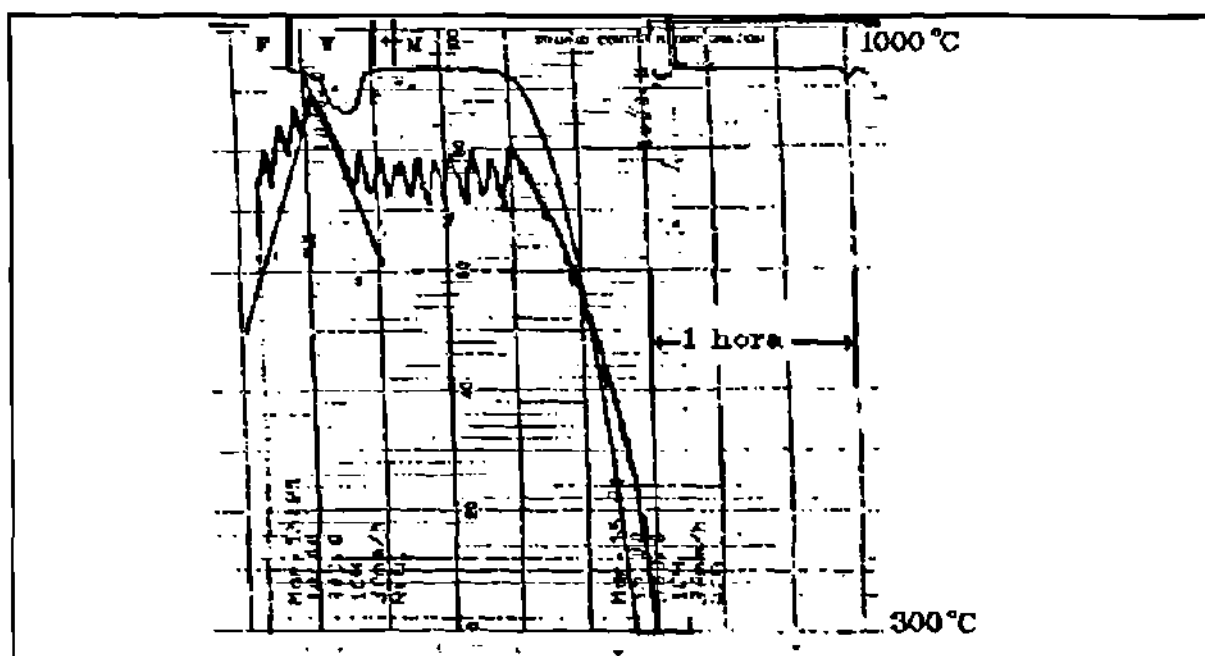


Figura 55. Gráfica de temperatura contra tiempo para una prueba de reducción con hidrógeno a 950°C

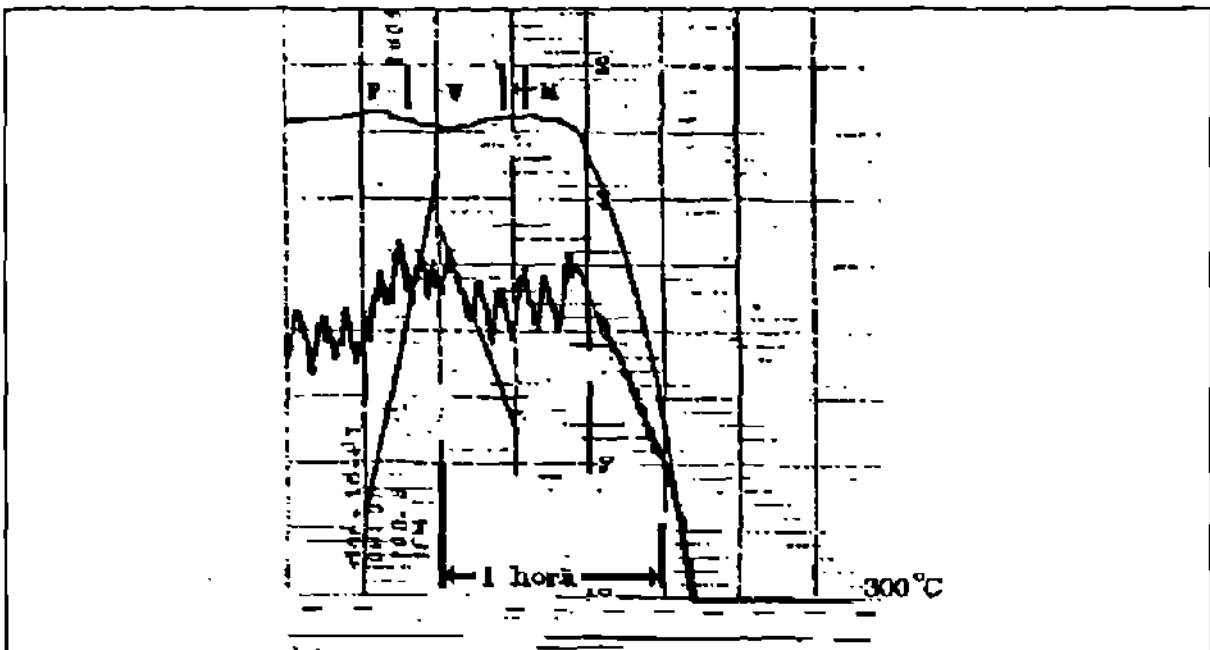


Figura 56. Gráfica de temperatura contra tiempo para una prueba de reducción con monóxido de carbono a 800°C

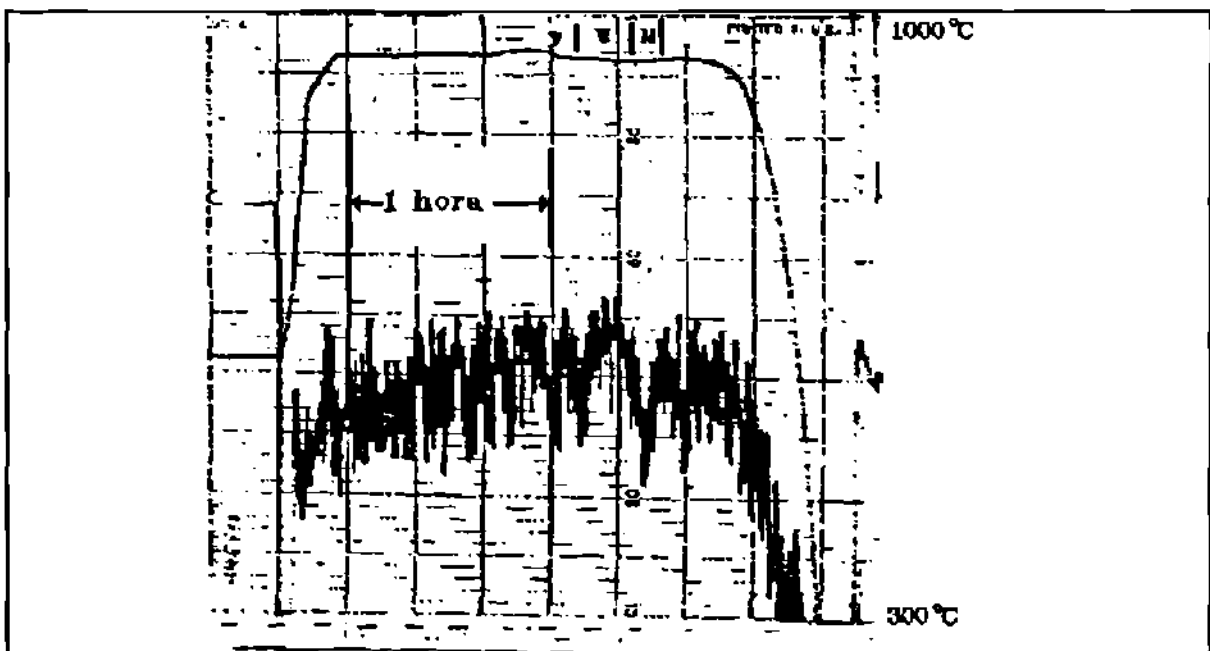


Figura 57. Gráfica de temperatura contra tiempo para una prueba de reducción con monóxido de carbono a 950°C

De las figuras anteriores se reitera la conclusión de que las pruebas isotérmicas realmente no son posibles (en la figura 69 la temperatura disminuyó 56°C).

Existen dos medios para minimizar los cambios de temperatura, el primero: es integrar al reactor un sistema de enfriamiento que permita que la temperatura disminuya a una velocidad mayor que la normal por pérdidas del horno.

El segundo: sería utilizar un controlador denominado "inteligente". Este tipo de control tiene integrado un programa que le permite predecir como se van a presentar los cambios de temperatura con respecto a la reacción, el inconveniente es que sin sistema de enfriamiento sólo es útil para el caso de las reacciones endotérmicas, además presupone que se conoce el comportamiento de la reacción, lo cual es precisamente lo que se desea evaluar.

Aunque Okura<sup>23</sup> desarrolló un modelo para condiciones no isotérmicas, no contempla las etapas de reducción del mineral de hierro, entonces es necesario minimizar o cuantificar de alguna forma el efecto del cambio de temperatura, que por afectar tanto a la cinética como a las condiciones de equilibrio da resultados que no se pueden explicar integralmente.

Los métodos descritos anteriormente son difíciles de aplicar, y en el caso de pruebas comparativas no proporcionaría información adicional a la que se tiene actualmente, por otra parte, se supone que el mineral que se desea probar en un momento dado es desconocido, así que integrar un sistema "inteligente" ocultaría información valiosa desde el punto de vista experimental.

De aquí, queda bien clara la necesidad de integrar el modelo cinético dentro de un modelo térmico de un lecho, que considere por lo tanto la caída de temperatura, el agotamiento del gas reductor y el tipo de reactor en sí, dicho de otro modo, que simule el proceso real.

Un modelo para cumplir con estos requisitos se presenta a continuación.

#### 9.4 Simulación del lecho

Como se mencionó anteriormente, las pruebas de reducción proporcionan información promedio del lecho. Es decir, que la información final no proporciona datos acerca del agotamiento del gas ni del gradiente de reducción con respecto a la altura del lecho que haya podido existir durante la reducción.

Se ha desarrollado un modelo de simulación que es capaz de simular la reducción de un lecho, en función de los parámetros que se han descrito anteriormente.

El modelo incluye al modelo matemático de reducción de mineral de hierro controlada por difusión, los efectos del calentamiento y enfriamiento del lecho, el flujo de gas reductor y las reacciones químicas gas - gas.

La manera en que se modela el lecho es la siguiente:

Se considera que el reactor es un cilindro con paredes compuestas de refractario y aislante, de espesor  $E_r$  y  $E_a$  respectivamente, dentro del cilindro de radio  $R$  se encuentra el mineral a reducir. Se supone que el flujo de gas es unidireccional en el eje  $z$ . Se tienen ecuaciones diferenciales que describen a la transferencia de calor gas - pelet, gas - refractario, refractario - aislante - medio, y ganancia de calor debido a las reacciones que ocurren durante la reducción.

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, se emplea el método de diferencias finitas, por lo que se utilizan intervalos de tiempo pequeños y se divide la altura del lecho  $H$  en un número suficiente de elementos de manera que el método sea válido.

Los parámetros que varían durante el proceso pueden ser evaluados a cada intervalo de tiempo en cada uno de los elementos.

En este caso, el programa sirve para encontrar las constantes que corresponden al modelo matemático descrito en este trabajo, ya que utilizando la composición del gas reductor calcula  $\alpha$ ,  $\alpha$  es función de las propiedades físicas del gas, como la viscosidad y la densidad, y de las características del flujo, las cuales son función de las dimensiones del reactor y de las condiciones de la

prueba en sí.

Para poder determinar experimentalmente las constantes, se requiere individualizar los experimentos, lo cual se describe en el diseño de experimentos, entonces en cada prueba se tiene una sola incógnita.

Utilizando el simulador descrito, se encuentran las constantes tomando en cuenta los efectos de la experimentación propia tales como el control de temperatura, así, las ambigüedades que se presentan al no conocer el comportamiento del sistema se minimizan. Cabe aclarar que los coeficientes  $D_3$ ,  $D_2$  y  $D_1$  (magnetita, wustita y hierro) son coeficientes de difusión que están afectados por la porosidad y el factor laberíntico. Existe un parámetro para cada etapa de reducción, un  $PlabM$  (porosidad por factor laberíntico) para la reducción hematita a magnetita, un  $PlabW$  para la etapa magnetita a wustita, y un  $PlabF$  para el caso de la wustita a hierro.

Estos parámetros son función del mineral y son los que se obtienen experimentalmente.

Uno de los datos que se requieren, es el ciclo de calentamiento del reactor durante las pruebas, para esto, se utilizó la lectura que proporciona un termopar colocado entre la pared del horno y la pared externa del reactor de manera que de las figuras 55, 56 y 57 se pueden obtener las pendientes de calentamiento y enfriamiento. Las figuras 58 a 78 muestran los resultados con este modelo y los datos se muestran en la tabla VIII.

Tabla VIII

Factores de porosidad por factor laberíntico para este trabajo considerando que la prueba se realiza en un lecho

| Número de prueba | PlabM  | PlabW | PlabF |
|------------------|--------|-------|-------|
| 1                | 0.0375 |       |       |
| 2                | 0.175  |       |       |
| 3                | 0.175  |       |       |
| 4                | 0.1    |       |       |
| 5                | 0.19   |       |       |
| 7                |        | 0.1   |       |
| 10               |        | 0.21  |       |
| 11               |        | 0.15  |       |
| 12               |        | 0.1   |       |
| 13               |        | 0.1   |       |
| 15               |        | 0.15  |       |
| 16               |        | 0.09  |       |
| 17               |        |       | 0.06  |
| 18               |        |       | 0.1   |
| 19               |        |       | 0.09  |
| 20               |        |       | 0.012 |
| 21               |        |       | 0.09  |
| 22               |        |       | 0.22  |
| 24               |        |       | 0.075 |
| 25               |        |       | 0.25  |
| 26               |        |       | 0.19  |

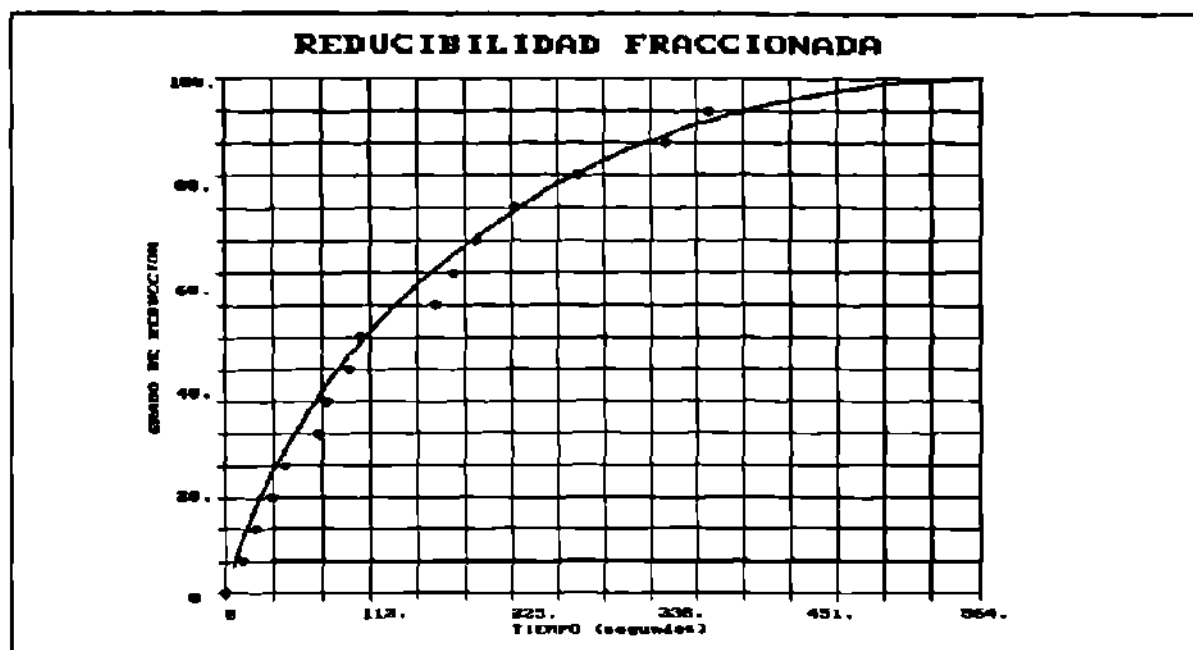


Figura 58. Datos experimentales (prueba 1, 650°C, M,  $H_2/H_2O=41/59$ ) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho

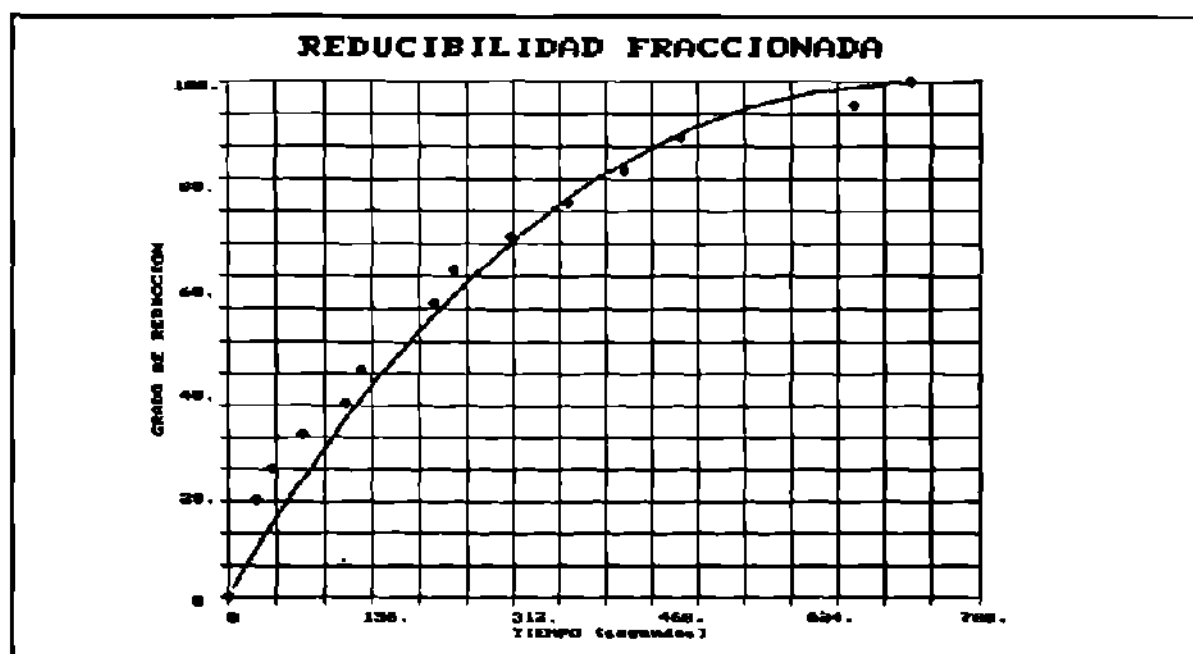


Figura 59. Datos experimentales (prueba 2, 750°C,  $H_2/H_2O=9/91$ ) y curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho

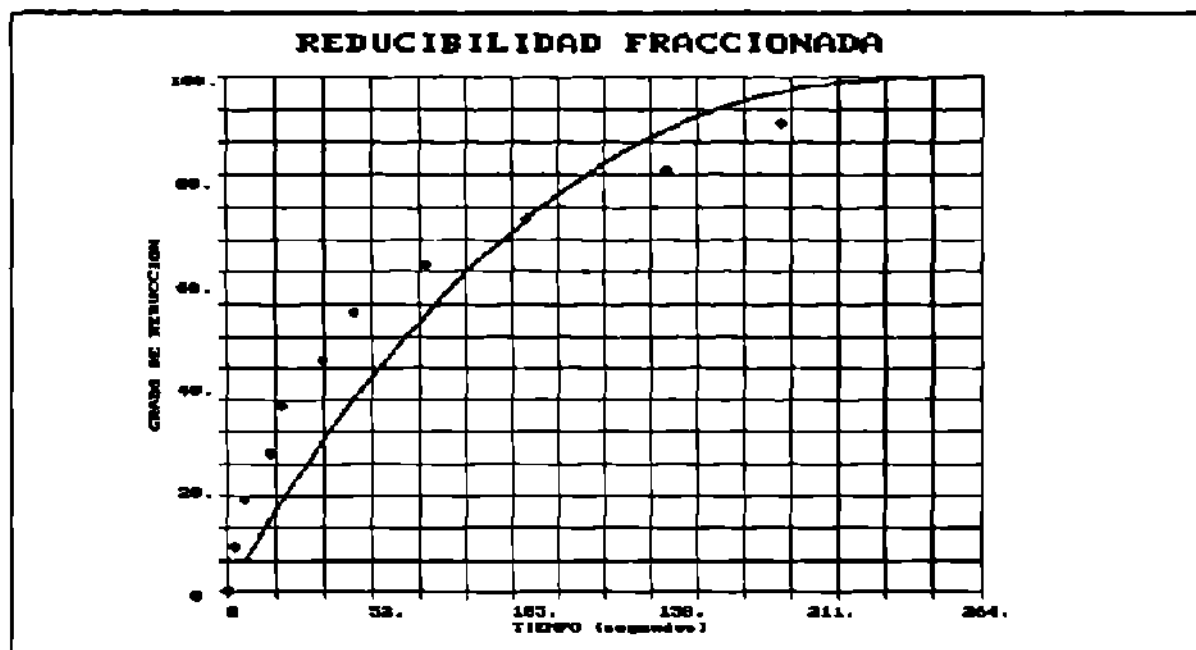


Figura 60. Datos experimentales (prueba 3, 750°C, M,  $H_2/H_2O=27/73$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

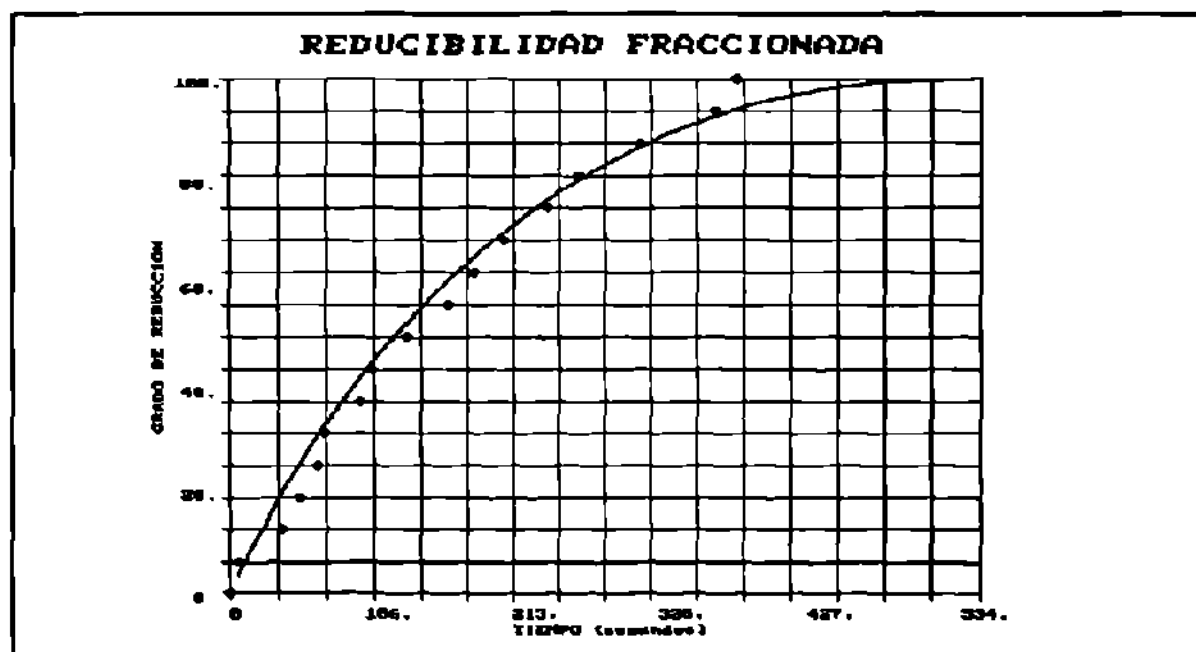


Figura 61. Datos experimentales (prueba 4, 800°C,  $H_2/H_2O=18.7/81.3$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho



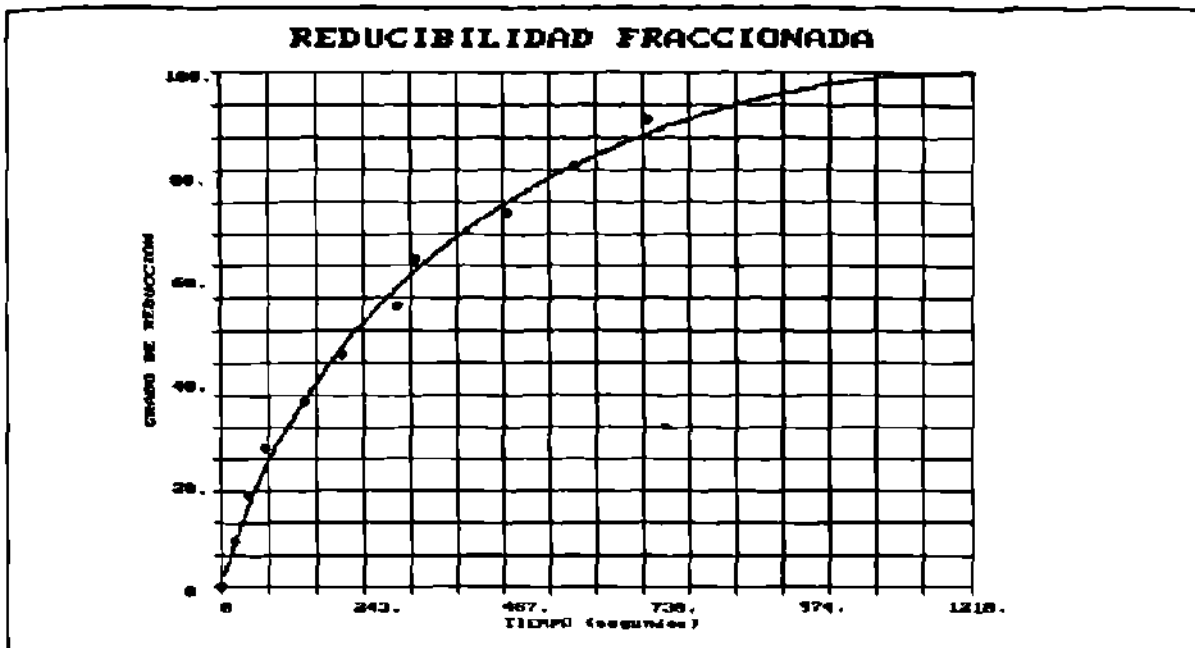


Figura 62. Datos experimentales (prueba 5, 850°C, M,  $\text{CO}/\text{CO}_2=18/82$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

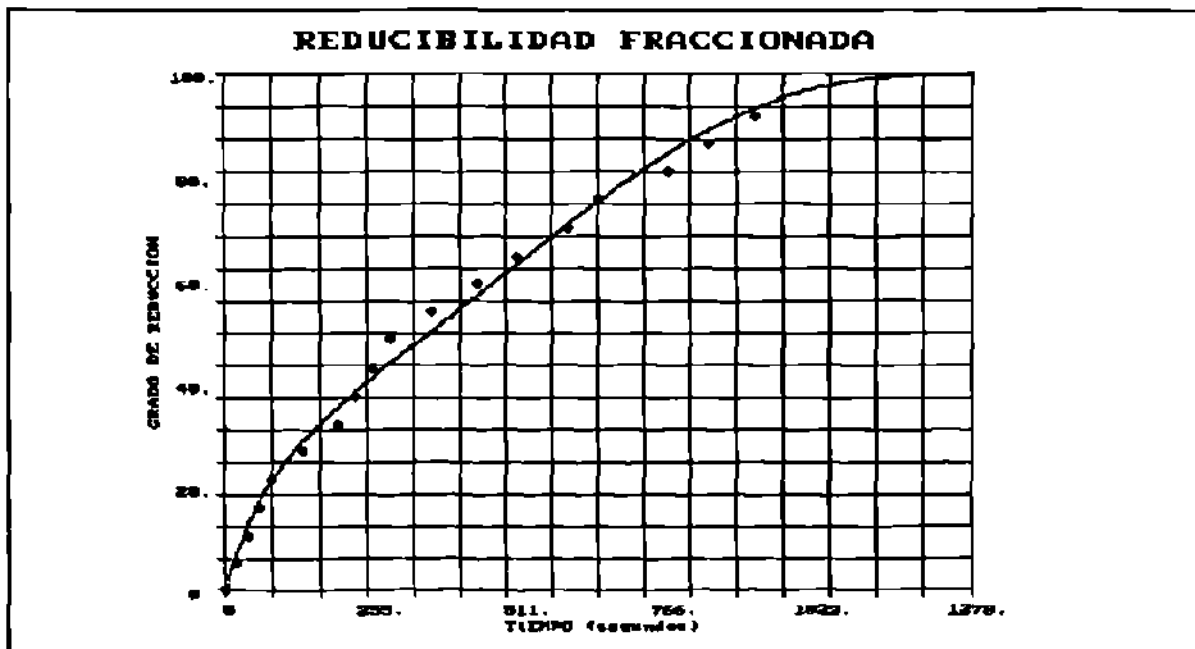


Figura 63. Datos experimentales (prueba 7, 750°C, W,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}=58/42$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

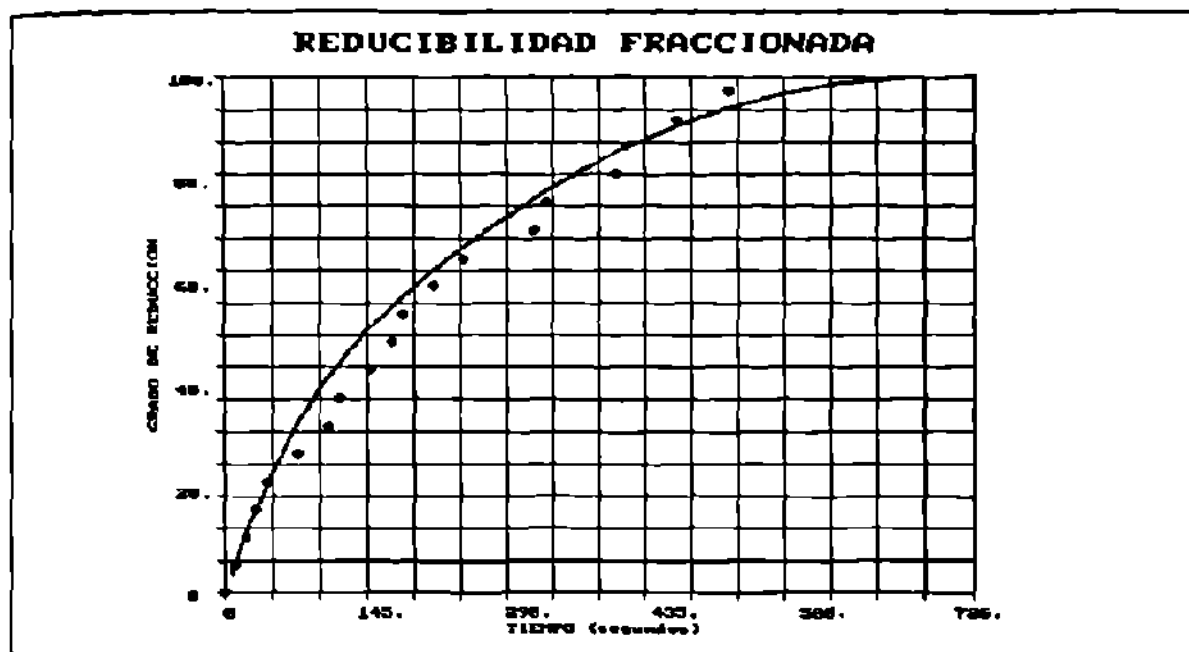


Figura 64. Datos experimentales (prueba 10, 950°C, W,  $H_2/H_2O=47/53$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

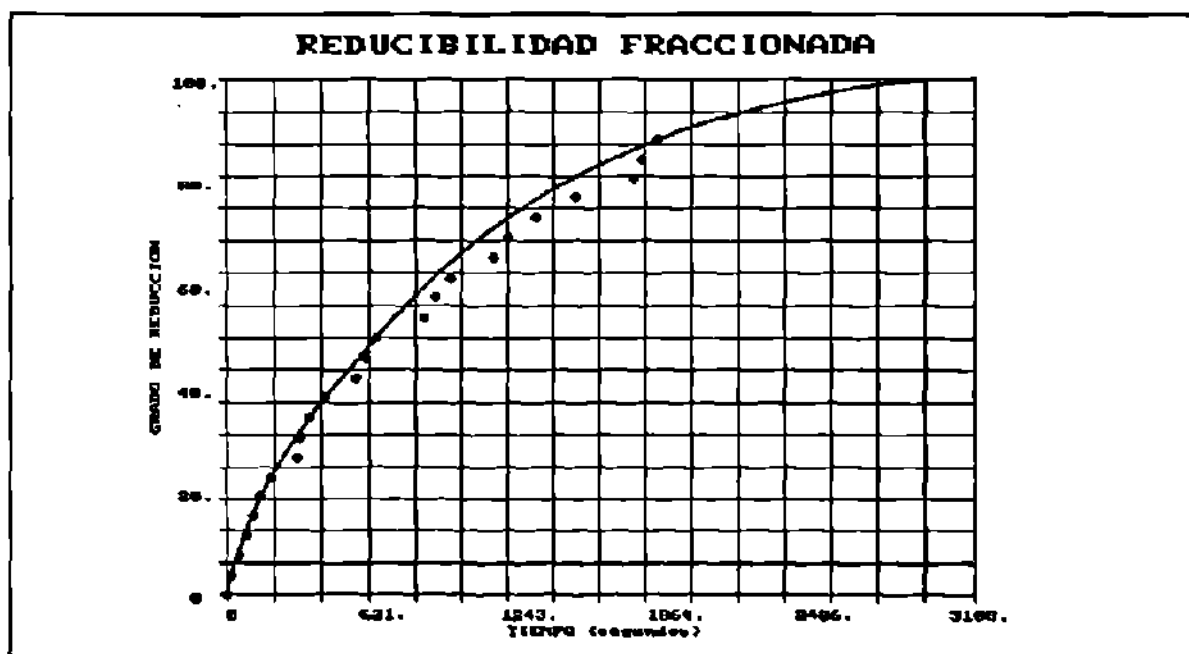


Figura 65. Datos experimentales (prueba 11, 800°C, W,  $CO/CO_2=52.7/47.3$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

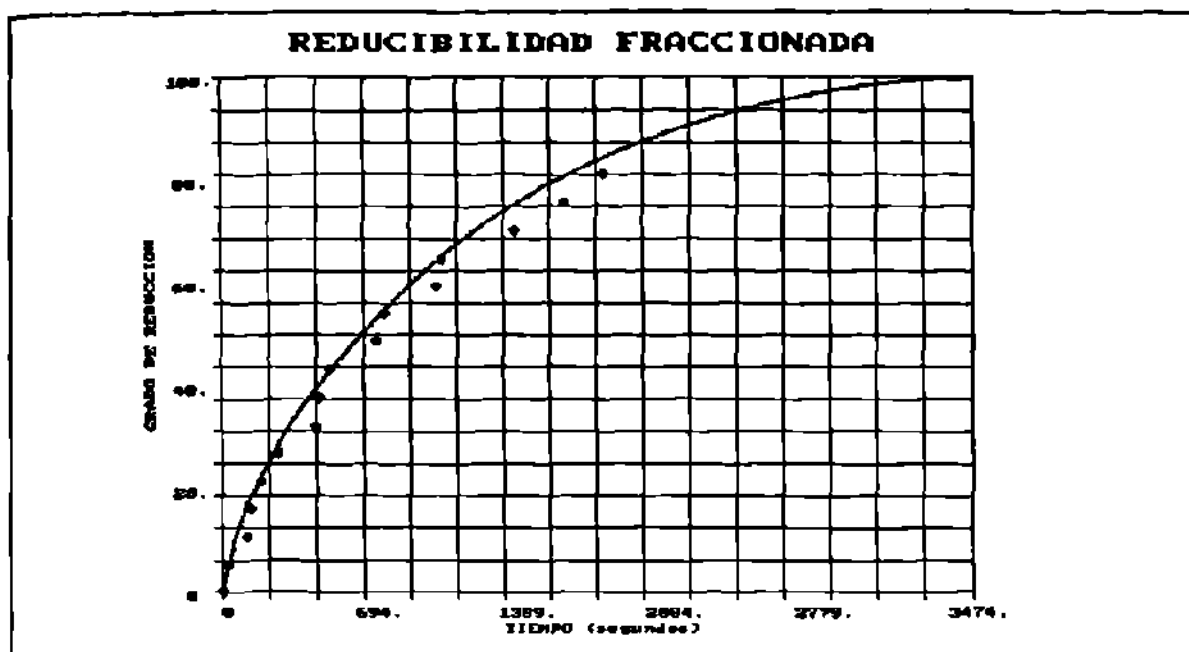


Figura 66. Datos experimentales (prueba 12, 850°C, W, CO/CO<sub>2</sub>=53/47) y curva teórica considerando reducción en un lecho

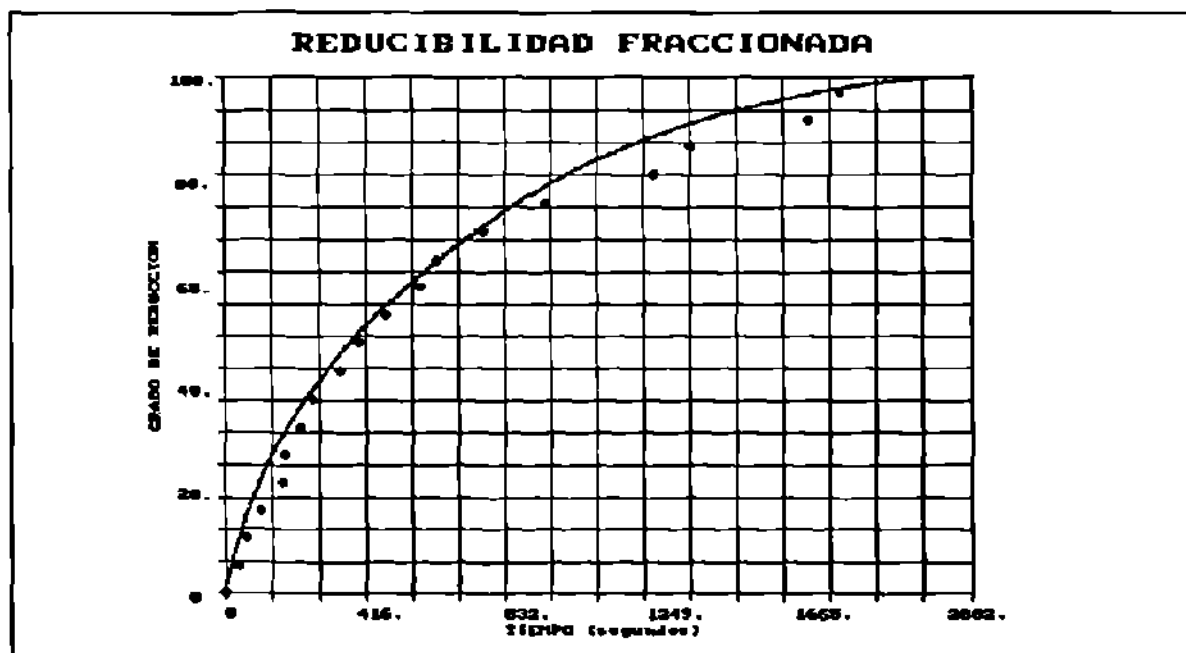


Figura 67. Datos experimentales (prueba 13, 850°C, W, CO/CO<sub>2</sub>=66/34) y curva teórica considerando reducción en un lecho

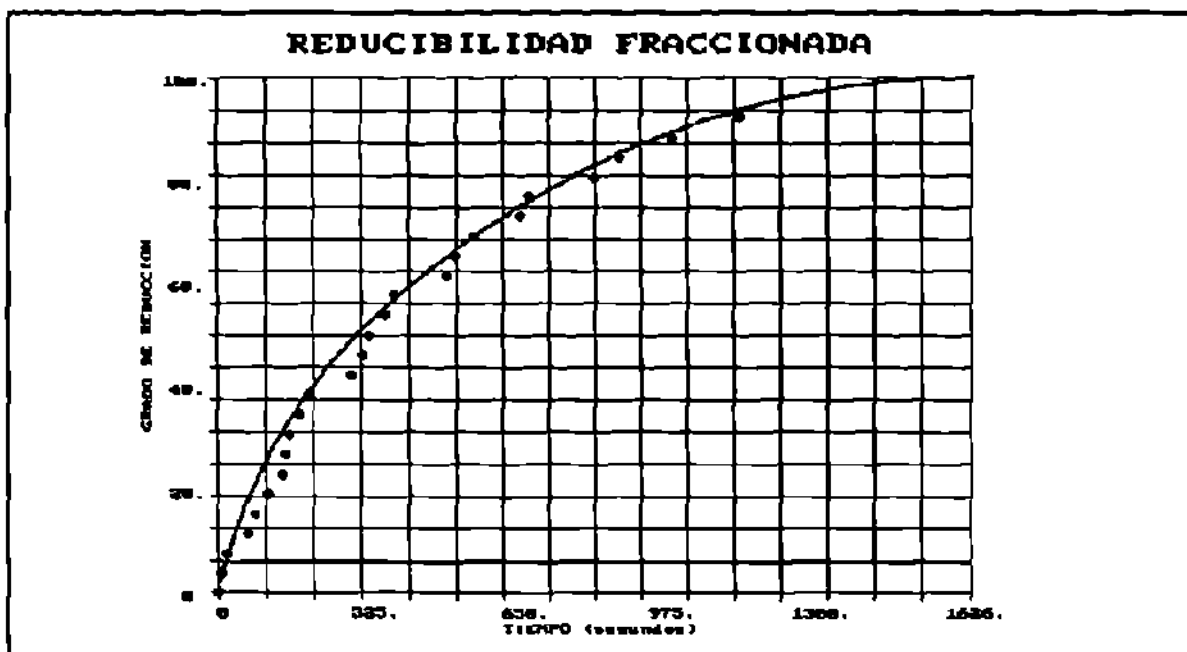


Figura 68. Datos experimentales (prueba 15, 950°C, W,  $CO/CO_2=56.5/43.5$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

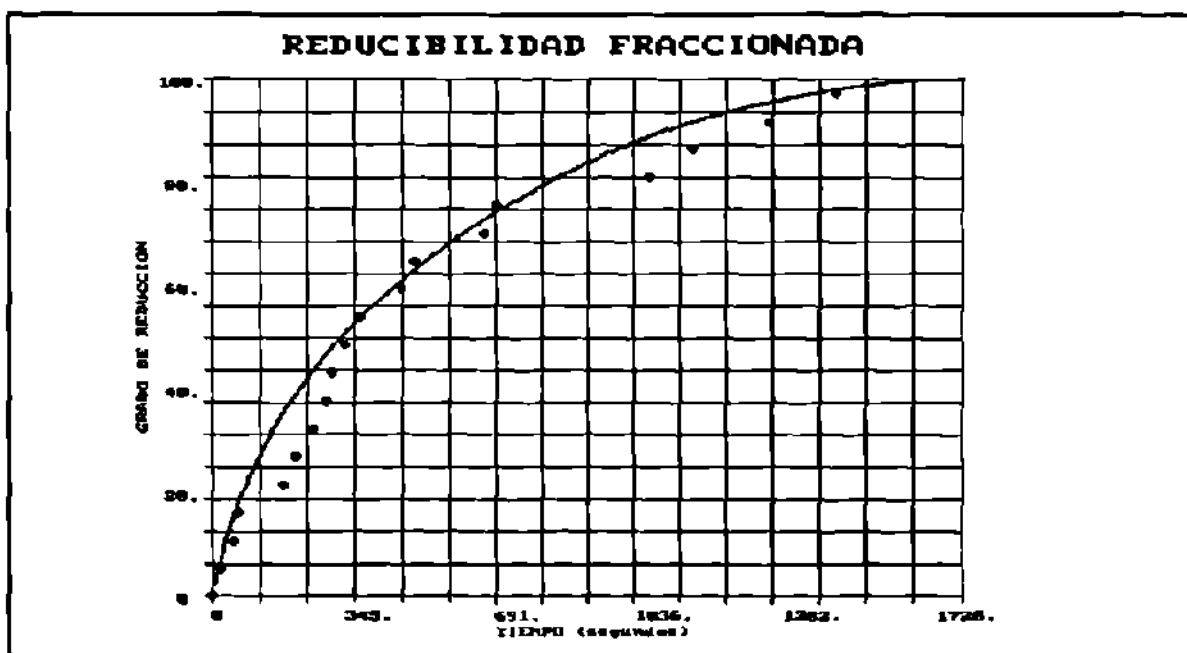


Figura 69. Datos experimentales (prueba 16, 950°C, W,  $CO/CO_2=69/31$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

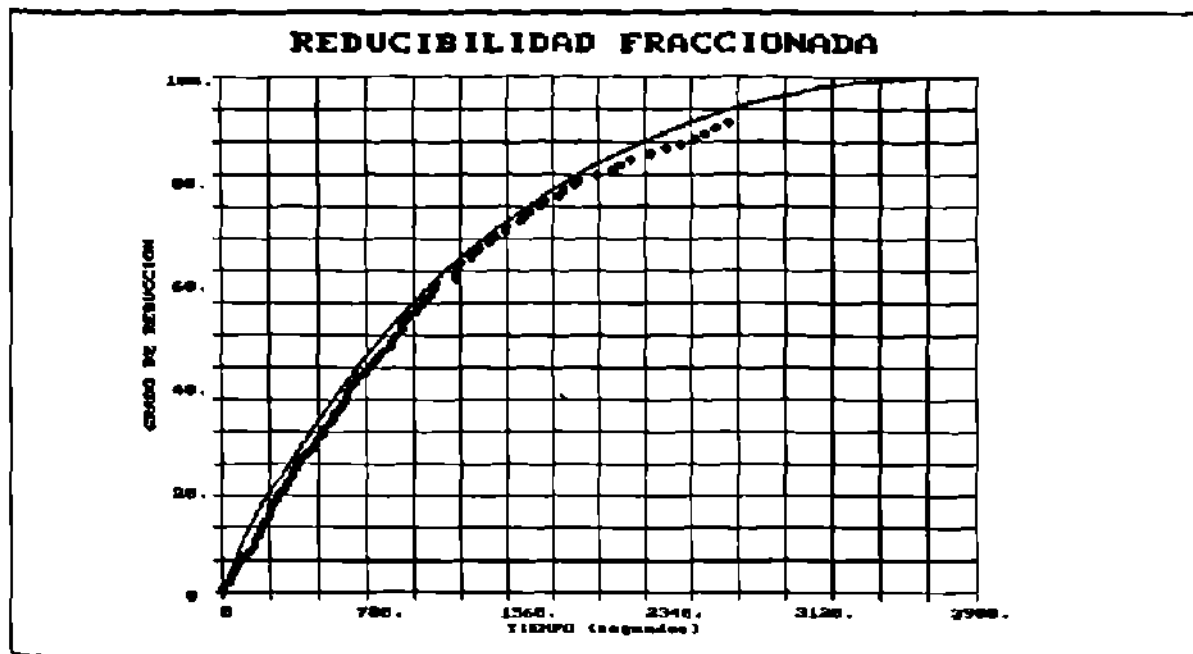


Figura 70. Datos experimentales (prueba 17, 650°C, F,  $H_2/H_2O=100/0$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

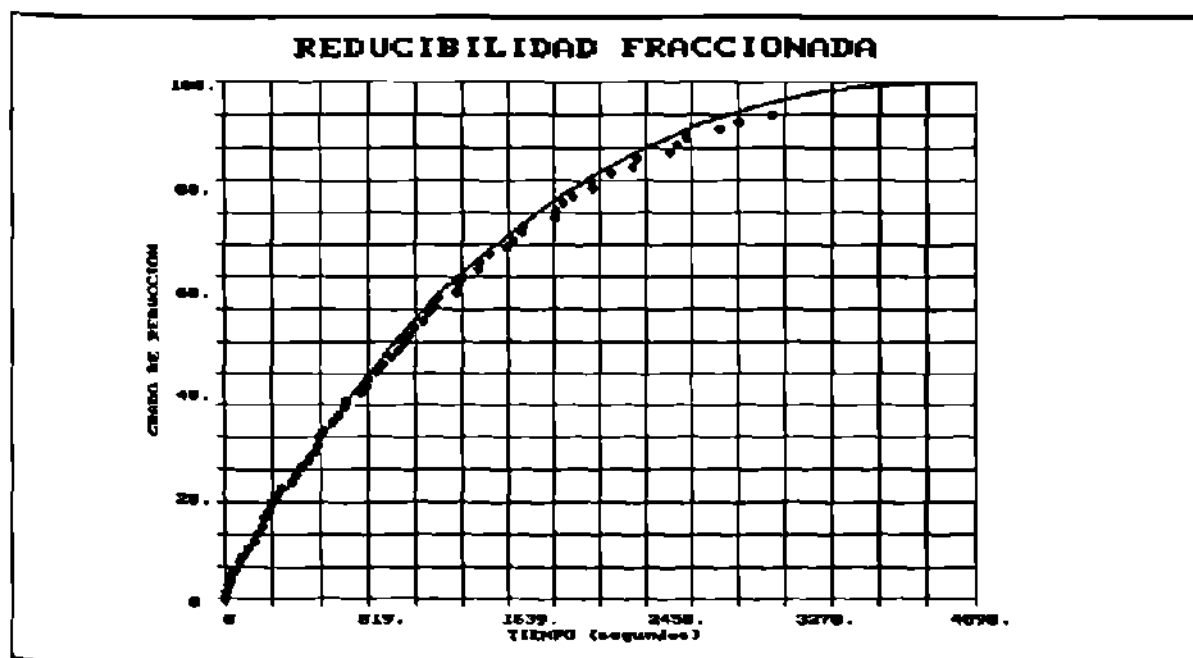


Figura 71. Datos experimentales (prueba 18, 750°C, F,  $H_2/H_2O=85/15$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

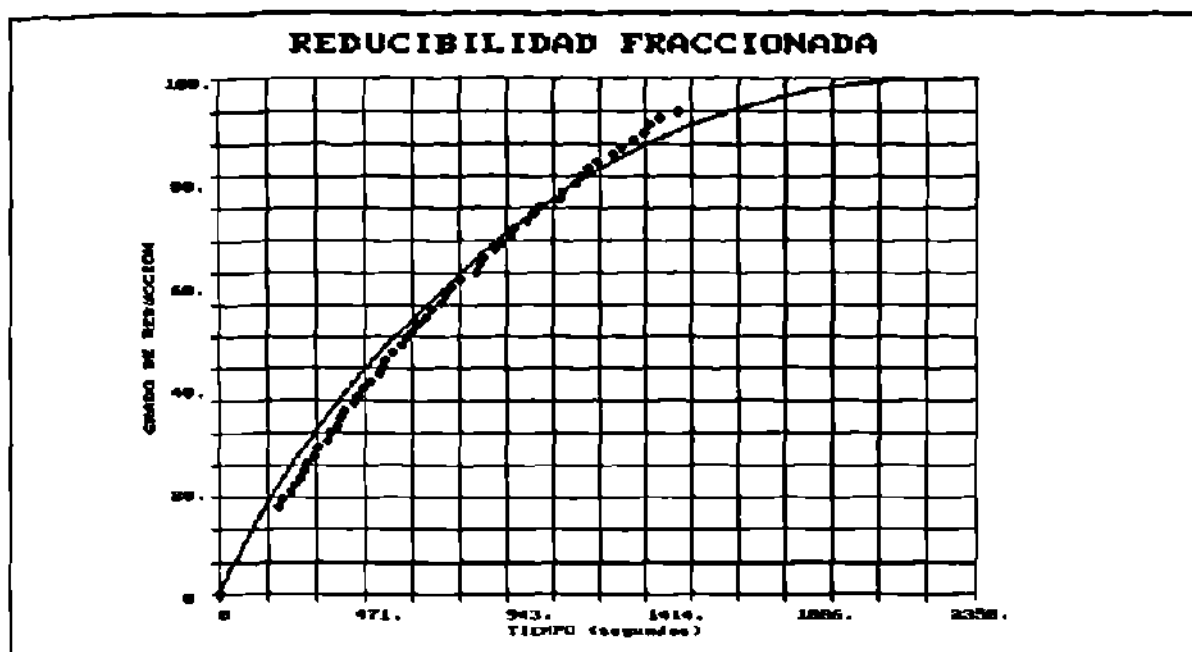


Figura 72. Datos experimentales (prueba 19, 750°C, F,  $H_2/H_2O=100/0$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

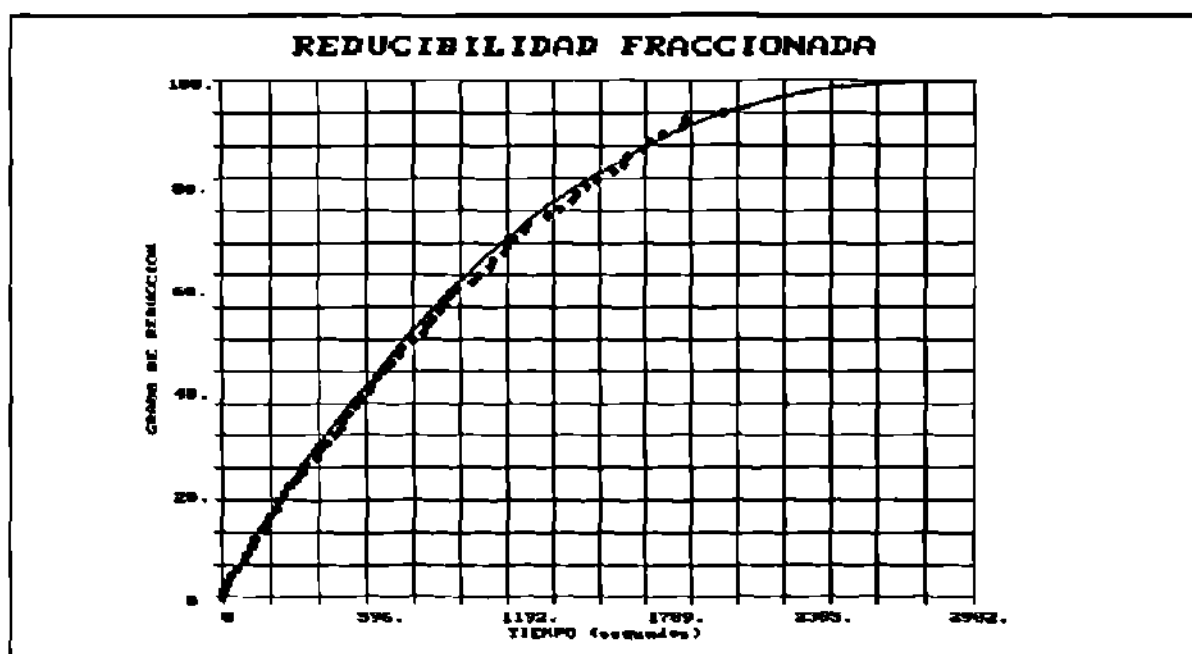


Figura 73. Datos experimentales (prueba 20, 850°C, F,  $H_2/H_2O=84/16$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

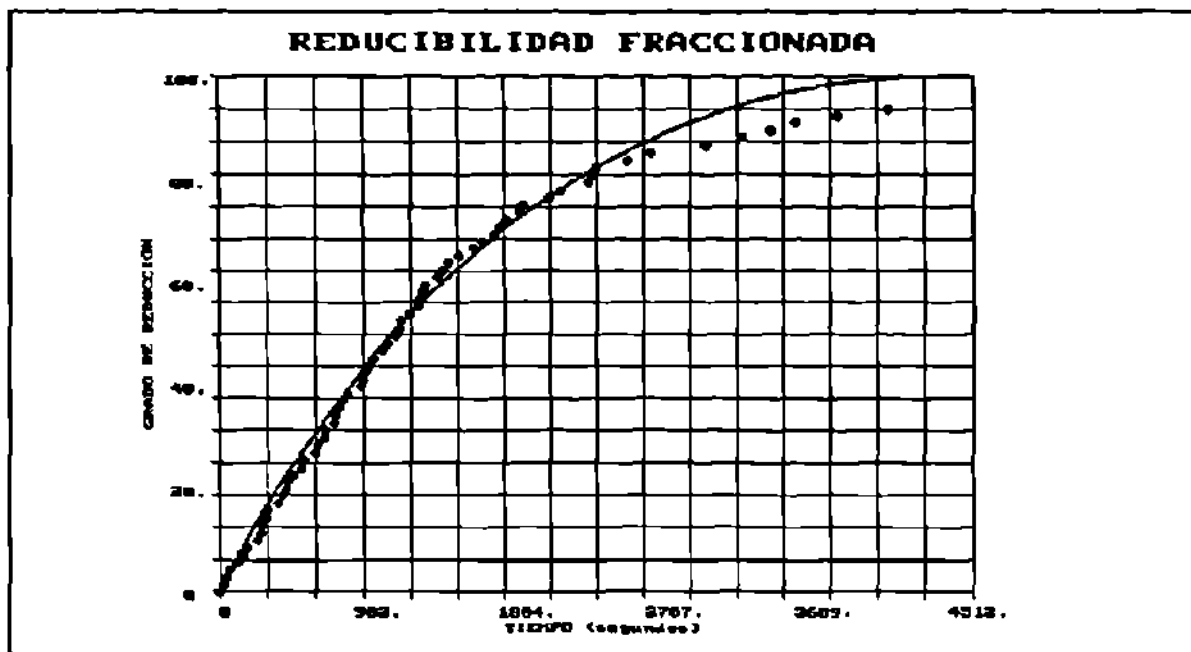


Figura 74. Datos experimentales (prueba 21, 950°C, F,  $H_2/H_2O=76/24$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

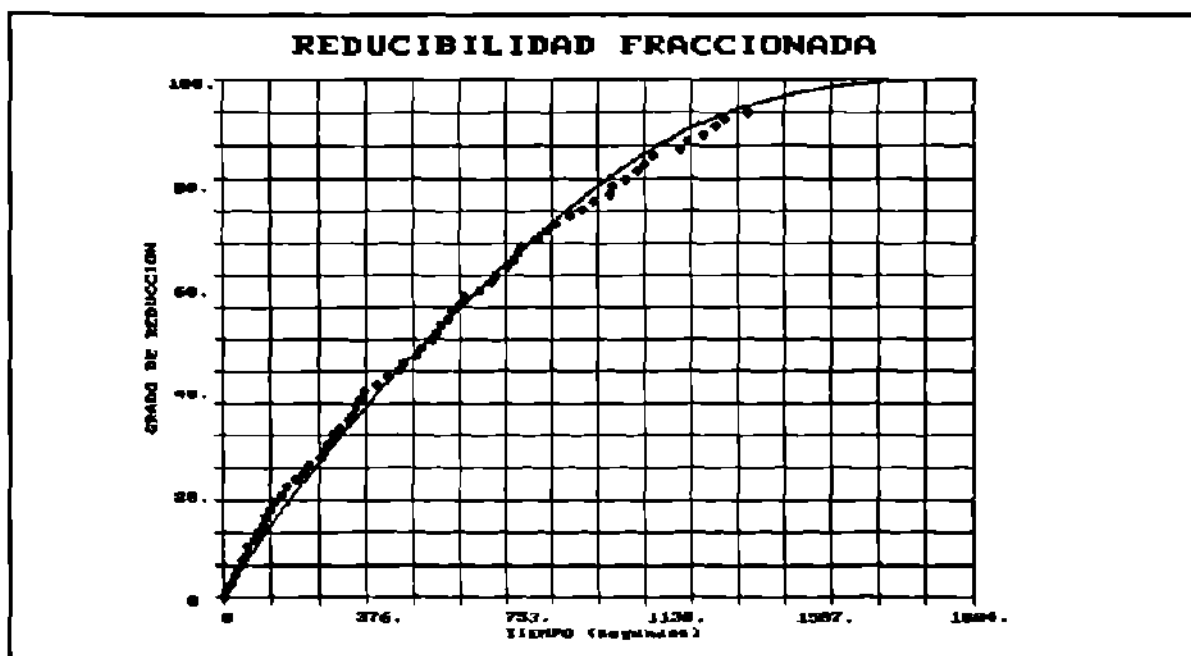


Figura 75. Datos experimentales (prueba 22, 950°C, F,  $H_2/H_2O=82/18$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

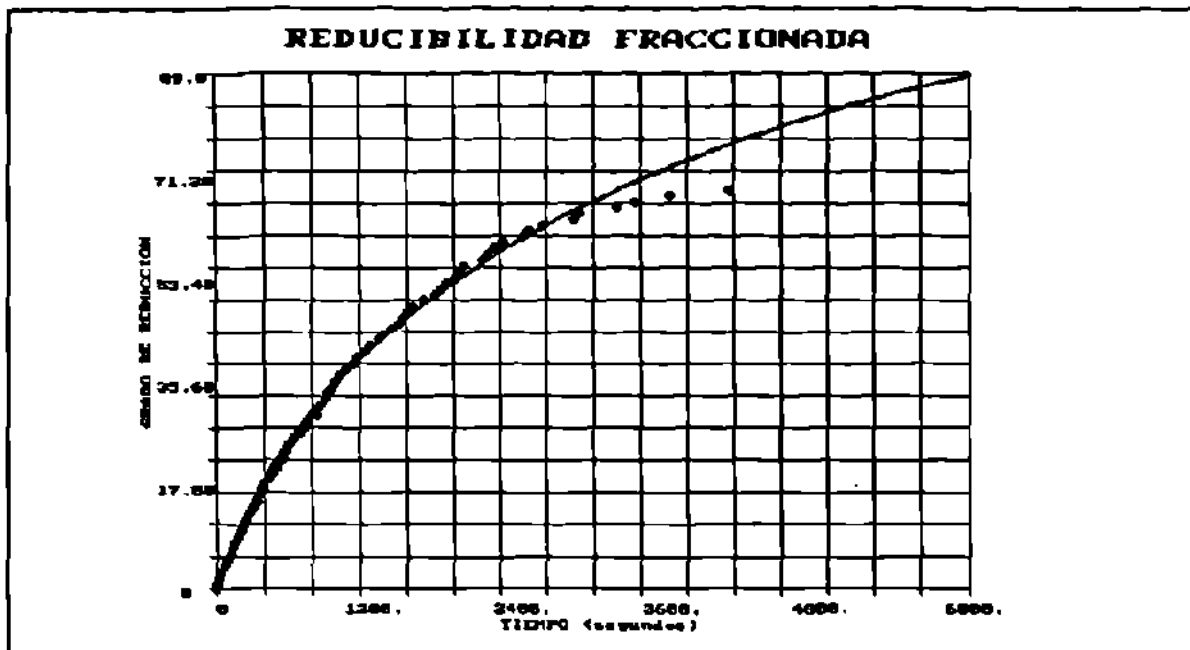


Figura 76. Datos experimentales (prueba 24, 800°C, F,  $CO/CO_2=100/0$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho

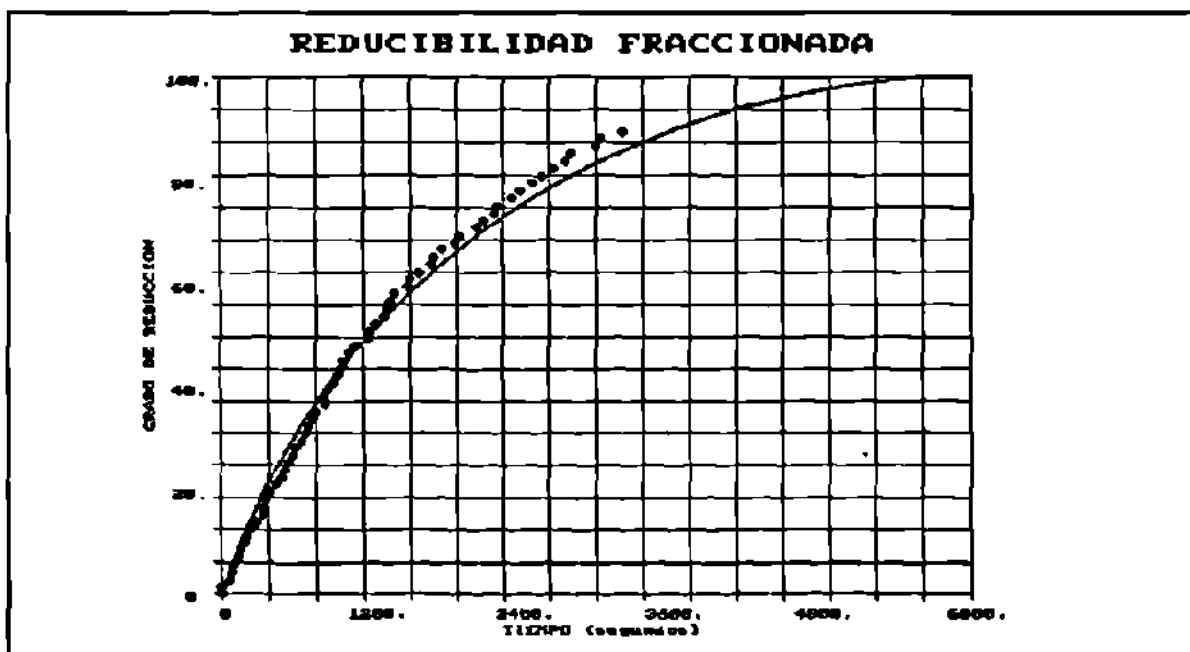


Figura 77. Datos experimentales (prueba 25, 950°C, F,  $CO/CO_2=87/13$ ) y curva teórica considerando reducción en un lecho



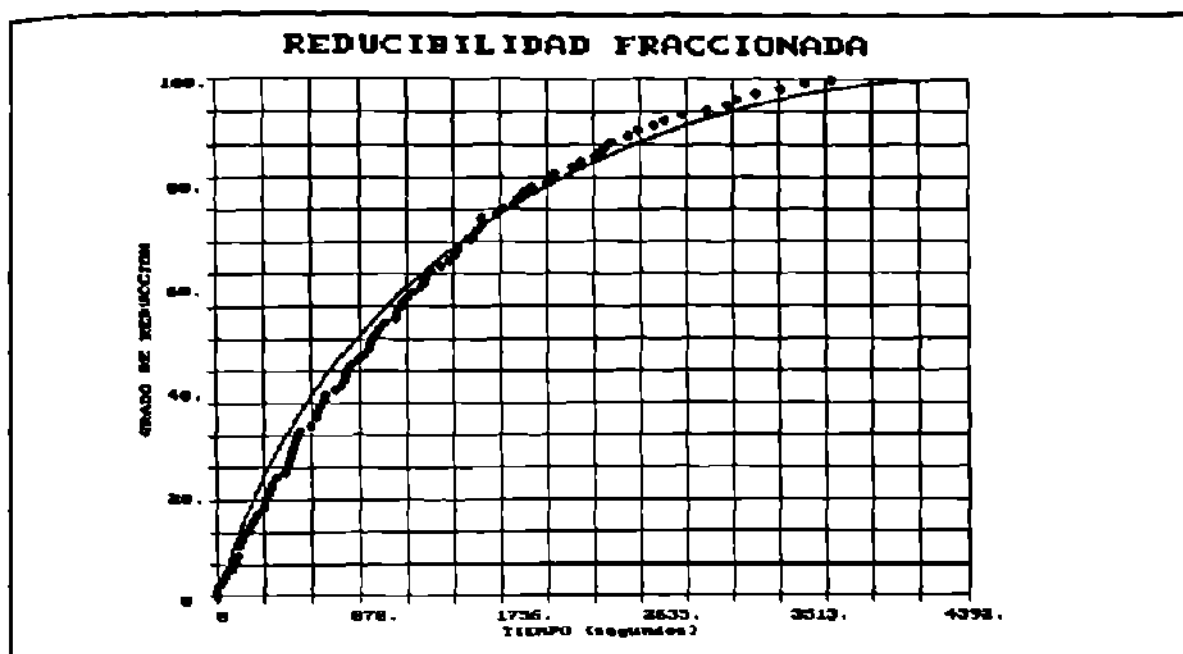


Figura 78. Datos experimentales (prueba 26, 950°C, F, CO/CO<sub>2</sub>=100/0) y curva teórica considerando reducción en un lecho

En estas figuras se aprecia una desviación un poco mayor que en las gráficas en las cuales se encuentra  $\alpha$  y A mediante mínimos cuadrados, sin embargo los datos que se presentan utilizando los factores de porosidad por factor laberíntico (Plab) que son propios de cada mineral y que son obtenibles mediante pruebas de laboratorio, ofrecen la ventaja de que podrían ser llevados al modelo de simulación de una planta piloto o de un reactor industrial.

La razón que hace parecer mejor las curvas ajustadas por cuadrados mínimos comparadas con las curvas utilizando factores de porosidad por factor laberíntico es que en el caso de aproximaciones mediante correlación siempre es posible encontrar valores que den el mejor ajuste sin tomar en cuenta el sentido físico de dichos valores, por lo que los valores que genera dependen de los datos que se proporcionan para la correlación. En cambio cuando las cifras se restringen a valores relacionados con parámetros físicos el conjunto

de valores obtenido resulta ser el que mejor ajusta para todos los casos.

En la tabla IX se presenta un condensado de las condiciones de una prueba de reducción de heamtita a magnetita con hidrógeno, mostrando como varían las condiciones dentro del lecho.

Tabla IX  
Condiciones del lecho durante la reducción

| Elemento con respecto a la longitud | Temperatura de gas °C | % de hidrógeno | % de agua | Temperatura de pellet °C | % de Red. a magnetita |
|-------------------------------------|-----------------------|----------------|-----------|--------------------------|-----------------------|
| 1                                   | 629                   | 41.00          | 59.00     | 643                      | 40.4                  |
| 5                                   | 629                   | 40.96          | 59.04     | 643                      | 40.4                  |
| 10                                  | 630                   | 40.91          | 59.09     | 643                      | 40.3                  |
| 20                                  | 630                   | 40.80          | 59.19     | 643                      | 40.2                  |
| 40                                  | 631                   | 40.60          | 59.40     | 644                      | 40.0                  |
| 60                                  | 632                   | 40.39          | 59.61     | 644                      | 39.8                  |
| 80                                  | 632                   | 40.18          | 59.81     | 645                      | 39.5                  |
| 100                                 | 633                   | 39.98          | 60.02     | 645                      | 39.3                  |
| 150                                 | 635                   | 39.46          | 60.53     | 646                      | 38.8                  |
| 200                                 | 637                   | 39.95          | 61.05     | 647                      | 38.3                  |
| 400                                 | 642                   | 36.90          | 63.09     | 649                      | 36.2                  |
| 600                                 | 646                   | 34.87          | 65.13     | 651                      | 34.1                  |
| 800                                 | 648                   | 32.86          | 67.13     | 651                      | 32.1                  |
| 900                                 | 649                   | 31.87          | 68.13     | 652                      | 31.1                  |
| 950                                 | 649                   | 31.37          | 68.62     | 652                      | 30.6                  |
| 980                                 | 650                   | 31.08          | 68.92     | 652                      | 30.4                  |
| 990                                 | 650                   | 30.98          | 69.02     | 652                      | 30.3                  |
| 995                                 | 650                   | 30.93          | 69.07     | 652                      | 30.2                  |
| 1000                                | 650                   | 30.87          | 69.13     | 652                      | 30.2                  |

Longitud del lecho, 1000 elementos

La tabla anterior es sólo un ejemplo de la simulación del lecho de

reducción.

Las figuras 79, 80 y 81 muestran al modelo aplicado a las pruebas de reducibilidad de HYLSA Investigación y Desarrollo con constantes que podrían ser extrapoladas a una planta.

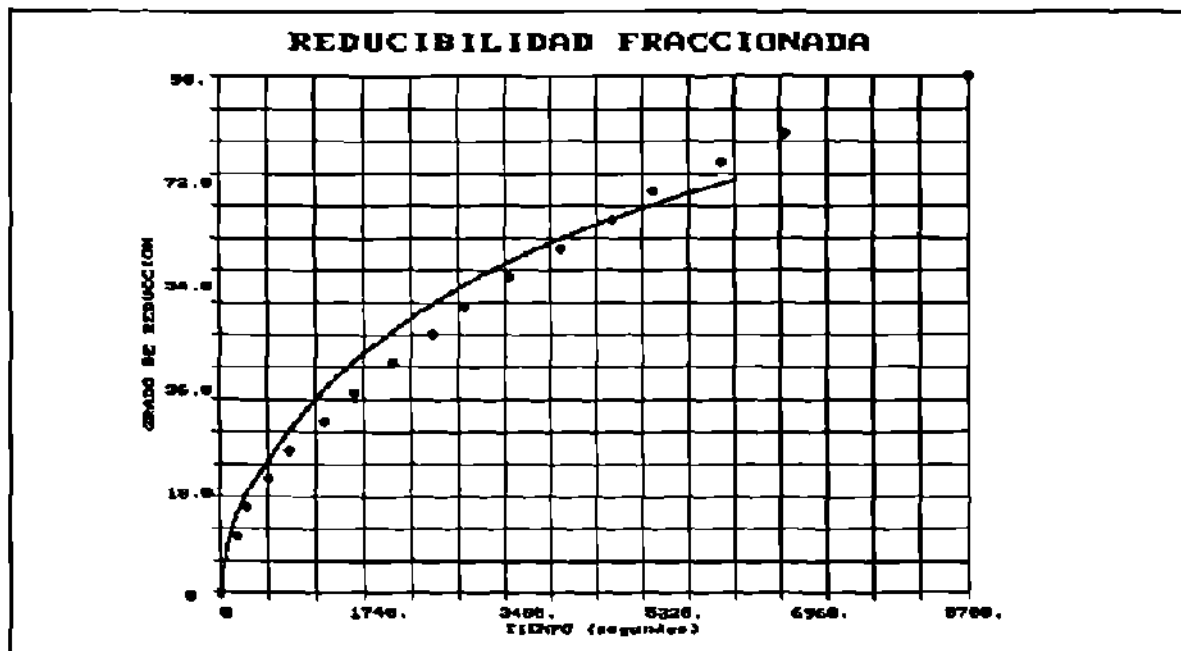


Figura 79. Prueba IyD, (750°C, 55% H<sub>2</sub>, 21% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>, 55 lts/min) y la curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho

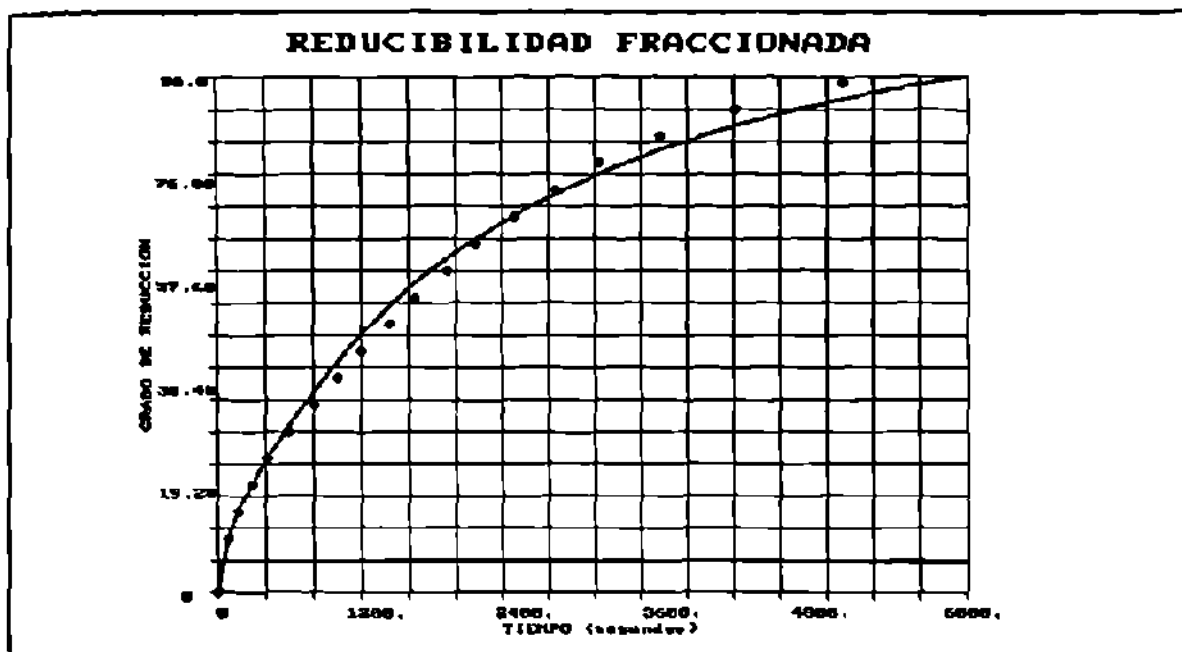


Figura 80. Prueba IyD, ( $800^{\circ}\text{C}$ , 55%  $\text{H}_2$ , 21%  $\text{CO}$ , 14%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{N}_2$ , 55 lts/min) y la curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho

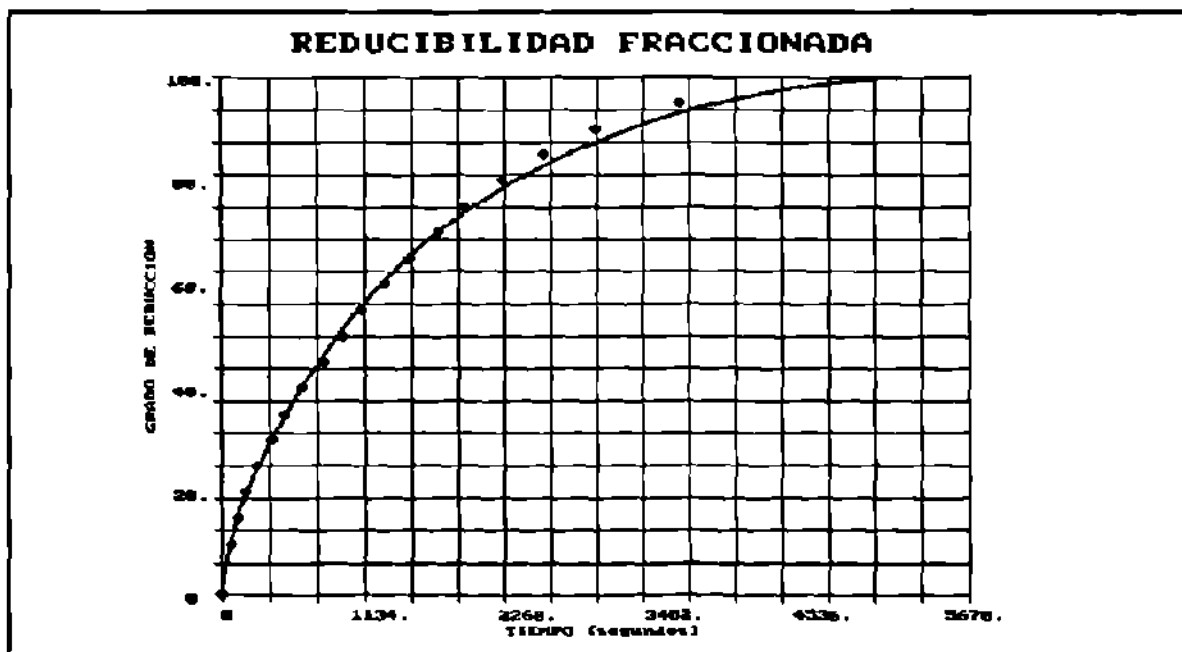


Figura 81. Prueba IyD, ( $950^{\circ}\text{C}$ , 55%  $\text{H}_2$ , 21%  $\text{CO}$ , 14%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{N}_2$ , 55 lts/min) y la curva teórica obtenida en este trabajo considerando reducción en un lecho

## 10. MODELOS DE REDUCCION

Como se mencionó anteriormente, todos los modelos están basados en los mismos principios, solo que dependiendo de las hipótesis que se acepten es el tipo de modelo que resultará.

Una primera aproximación consiste en suponer que la reducción desde hematita hasta hierro metálico ocurre en una sola etapa asignando una expresión para la reacción global.

En muchos casos no es necesario justificar el orden de reacción que se asigna, sino, más bien se asume, si el orden de reacción que se toma reproduce satisfactoriamente los datos experimentales, se acepta como válido.

Esta aproximación es aceptable siempre que se pretenda caracterizar el comportamiento de un mineral frente a cierta atmósfera sin la intención de explicar el fenómeno.

Considerando una cinética global, uno de los modelos más aceptados es el de B. B. L. y H. U. Ross <sup>20</sup>, que asumen que la cinética de reducción está controlada por el área de interfase óxido/metal y por los mecanismos de difusión gaseosa, se acepta que la atmósfera no se agota, lo cual es indispensable para obtener parámetros cinéticos, y se acepta también que la adsorción no tiene un papel importante.

En resumen se consideran tres teorías:

- \_La teoría de capa límite, donde la velocidad global está controlada por la resistencia de la capa de gas alrededor de la partícula.
- \_La teoría de difusión porosa, donde la velocidad global se supone controlada por la difusión del gas reductor al interior y del gas oxidado al exterior a través de poros en el hierro.
- \_La teoría de área de interfase, donde se considera que la velocidad de reacción está controlada por la interfase óxido/metal.

La ecuación generalizada que se propone es:

$$\frac{k_p}{r_0 d_0} (C_0 - C_e) t = [1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}] + k_p \frac{r_0}{k_d} \left[ \frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{\frac{2}{3}}}{2} \right] \quad (83)$$

con:

$$A = \frac{k_d}{d_0} [C_0 - C_{eq}] \quad (84)$$

y

$$B = \frac{k_d}{k_p} \quad (6)$$

En donde:

$k_p$  = constante de velocidad de reacción en el límite de fase

$r_0$  = radio inicial del pelet

$d_0$  = densidad inicial del pelet, proporcional a la cantidad de oxígeno removible en el pelet

$C_0$  = concentración de gas en la superficie del pelet

$C_e$  = concentración de equilibrio Fe/FeO a la temperatura de reducción

$t$  = tiempo de reducción

$R$  = grado de reducción

$k_d$  = constante de difusión del gas

Aunque una de las hipótesis originales se refieren al control por área óxido/metal, en realidad, de modo general se considera que la cinética de reducción puede ser controlada por reacción química, difusión o por ambas; asignando constantes de balance para cada uno de los regímenes.

Con las curvas de reducción de la figura 82 se obtienen los datos para construir las figuras 83 y 84, en las cuales se muestra la validez del modelo.

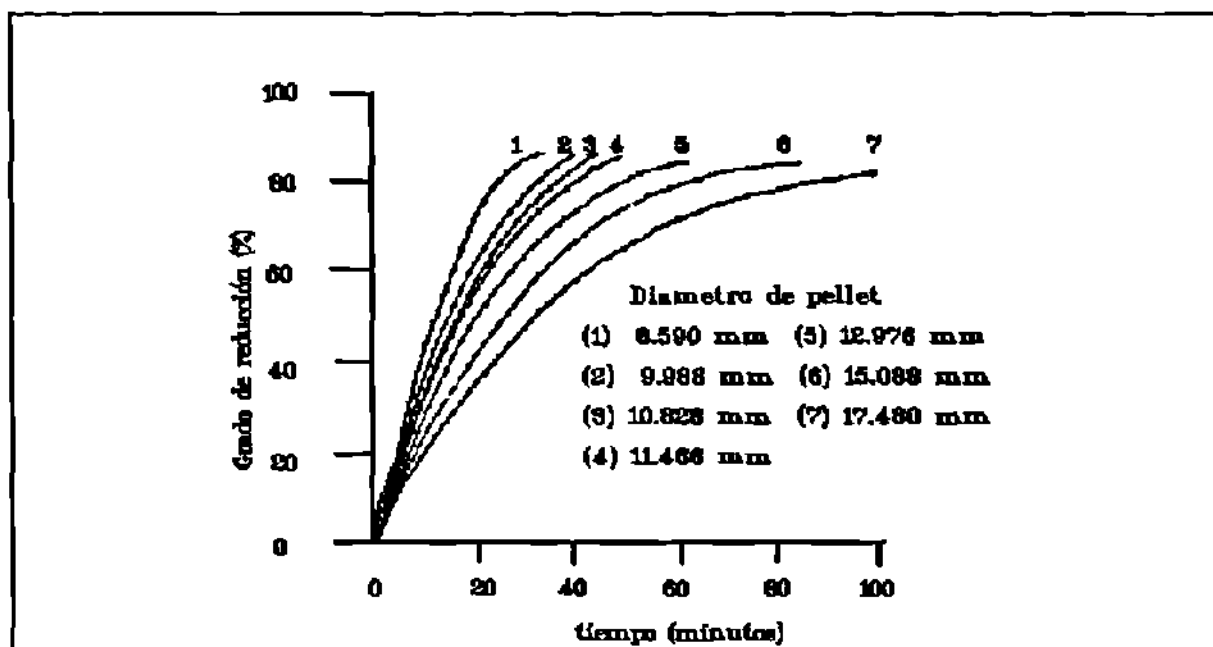


Figura 82. Reducción de pellets de óxido férrico grado reactivo sinterizados a 1600°C y reducidos a 750°C (B.B.L., H.U. Ross<sup>20</sup>)

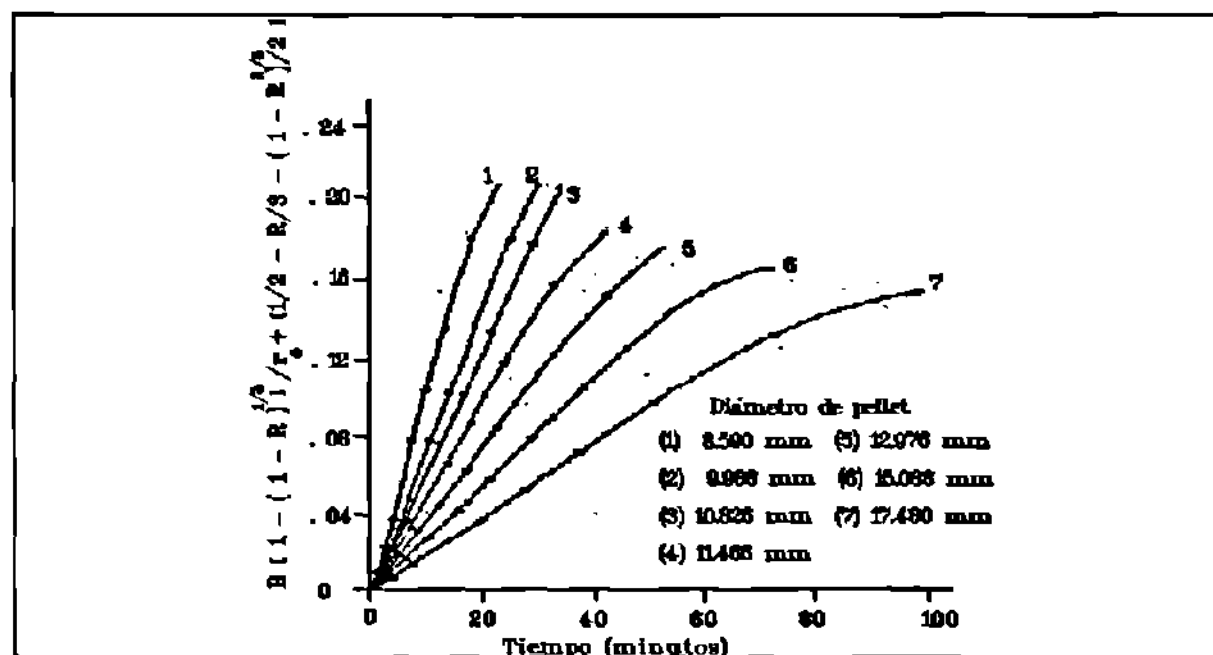


Figura 83. Reducción de pellets de óxido férrico grado reactivo a 750°C (B.B.L., H.U. Ross<sup>20</sup>)

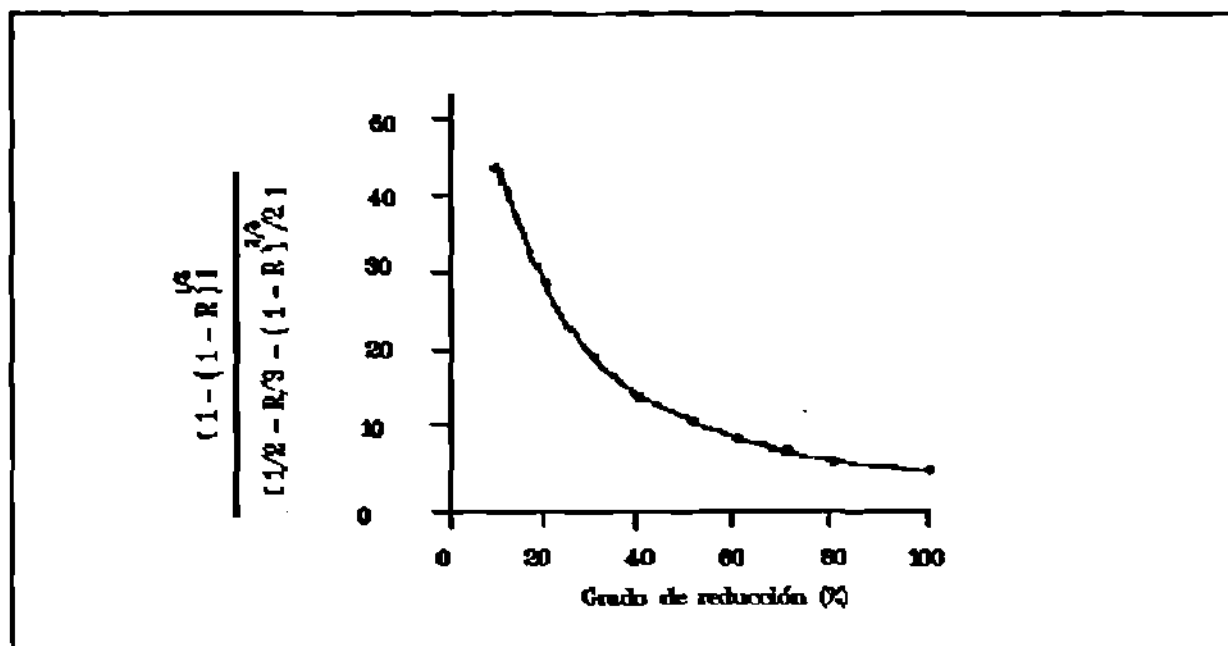


Figura 84. Variación de las contribuciones relativas de los mecanismos de área de interfase y difusión del gas con respecto al grado de reducción (B.B.L., H.U. Ross<sup>20</sup>)

Aún cuando este modelo se basa en geometría esférica, en algunos trabajos se ha utilizado para seguir la cinética de reducción de briquetas<sup>24</sup> de mineral que no tienen forma de esfera asumiendo que el frente de reacción tiende a ser esférico.

En otros modelos como el de A.K. Lahari y V. Seshadri<sup>25</sup> se considera también un frente de reducción concéntrico o de coraza, pero se modela para una esfera en la cual la difusión de las especies es a través de poros.

La base de este modelo es asumir que tanto el mineral, como el mineral reducido son porosos, y que el área de los poros es aproximadamente constante durante la reducción. Además, como se muestra en la figura 85 la zona 1 está completamente reducida y está rodeada por una película de gas, la zona 2 corresponde a la zona de reacción.



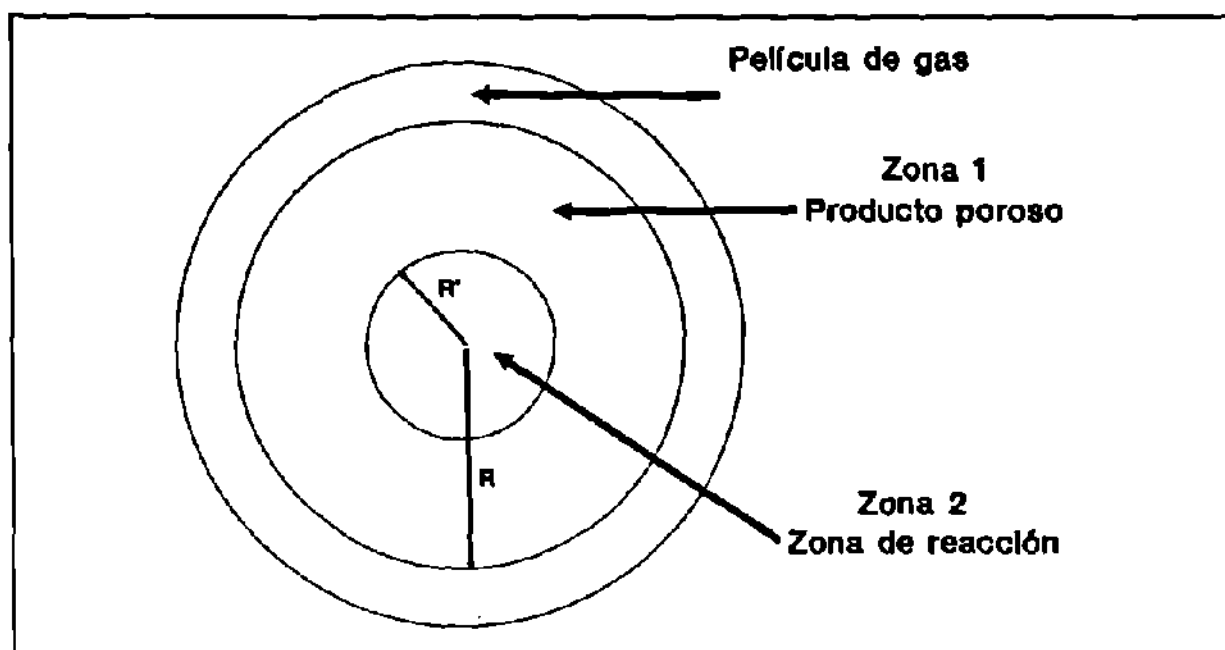


Figura 85. Modelo de reacción para un pellet poroso (A.K. Lahiri, V. Seshadri<sup>25</sup>)

La expresión que corresponde a este modelo es:

$$W_0 \frac{R}{A_0 (P_0 - P_e)} \left[ \frac{3}{2} \left[ 1 - (1 - f)^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{Rf}{R + y} \right] = k_d t \quad (7)$$

$W_0$  = peso inicial del pelet

$R$  = radio del pelet

$A_0$  = área exterior del pelet

$P_0$  = presión parcial del gas reductor

$P_e$  = presión de equilibrio

$f$  = fracción reducida del pelet

$y$  = espesor de la capa de gas

$k_d$  = coeficiente de difusión del gas

$t$  = tiempo

Por otra parte W. M. McKewan<sup>26,27</sup> presenta una ecuación que se basa en la hipótesis de que el control de la reducción corresponde a la interfase óxido/metal para una geometría esférica, pero que al

sustituir el término de radio de pelet por grado de reducción podría servir para otras formas geométricas.

La expresión es:

$$r_0 d_0 \sqrt[3]{1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}}} = K t \quad (8)$$

En donde;

$r_0$  = radio inicial del pelet

$d_0$  = densidad del pelet

$R$  = grado de reducción

$t$  = tiempo

$K$  = es una constante de proporcionalidad para velocidad de reacción

Las figura 86 muestra que aparentemente las ecuaciones 7 y 8 satisfacen los experimentos realizados.

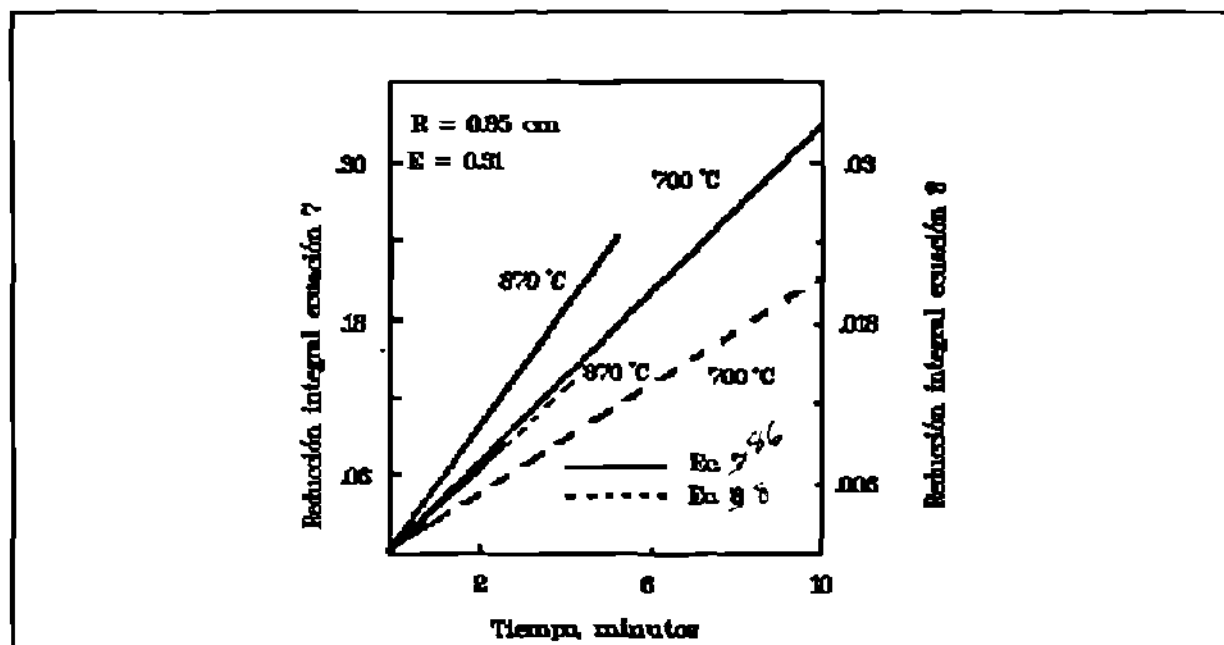


Figura 86. Reducción de pellet poroso de FeO en hidrógeno (A.K. Lahiri, V. Seshadri<sup>25</sup>)

Utilizando el modelo de A. K. Lahiri, Kawasaki <sup>28</sup> reporta una serie de experimentos, en los cuales la velocidad de reducción de una esfera de óxido de hierro en hidrógeno y monóxido de carbono fué observada entre los 700°C y los 1200°C.

En este mismo trabajo (Lahiri) se muestra una expresión para la cinética propuesta por N. D. Smith<sup>29</sup> que también fué verificada por Kawasaki, esta expresión es:

$$r_0 C_0 (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) = K t \quad (9)$$

en donde:

$r_0$  es el radio del pelet

$C_0$  es la concentración del reductor

$R$  es el grado de reducción

$K$  es la constante de velocidad de reacción

$t$  es el tiempo

Como observación adicional, en la figura 87 se muestra como el centro del mineral prácticamente no se reduce, apoyando a un proceso topoquímico.

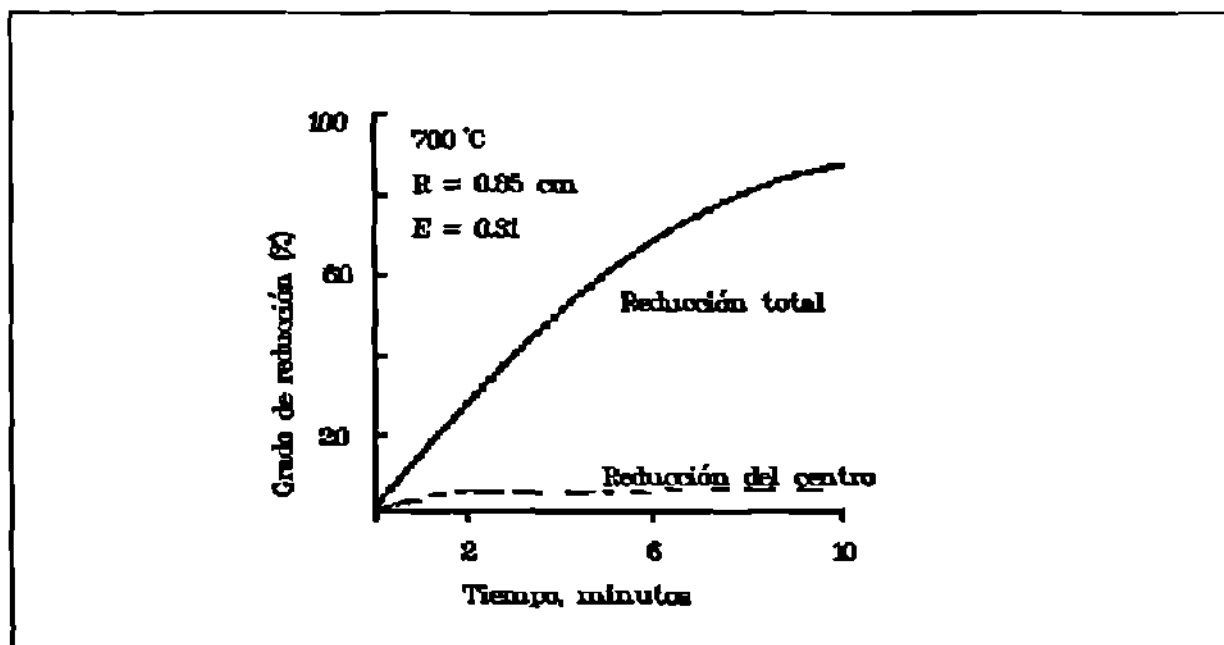


Figura 87. Reducción de pellet poroso de FeO en hidrógeno (A.K. Lahiri, V. Seshadri<sup>25</sup>)

Otro modelo que se ha propuesto para una sola etapa es el de Yagui<sup>30</sup> que toma en cuenta a los procesos que intervienen en la reducción de una forma análoga a un circuito eléctrico, en este circuito está incluido el gas en la atmósfera, la película de gas, la capa de hierro reducido y el centro de óxido.

La ecuación que resulta es:

$$\frac{(C_0 - C_s) t}{\varepsilon} - \frac{(3 - 3f + f^2)}{K_g} = \frac{I_0}{6D} (3f - 2f^2) + \frac{K}{K_r (1 + K)} \quad (10)$$

con:

$$f = 1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

en donde:

R es el grado de reducción

$C_0$  es la concentración de reductor

$C_e$  es la concentración de equilibrio

K es la constante de equilibrio

$K_a$  es la constante de adsorción

$K_r$  es la constante de reacción

D es el coeficiente de difusión del reductor

En los modelos anteriores se ha considerado a la reducción como un proceso de una sola etapa, y para procesos de este tipo no debe excluirse la reacción de primer orden:

$$\ln \left( \frac{1}{1 - R} \right) = k t \quad (12)$$

en donde:

R = grado de reducción

k = constante de velocidad de reacción

t = tiempo

Aunque esta ecuación no puede ser considerada como un modelo para la cinética de reducción de mineral de hierro, tiene la ventaja de que es sencilla de utilizar y se apega bien a pruebas experimentales.

Otros modelos sí toman en cuenta los diferentes óxidos que tiene el hierro y consideran por lo tanto las diferentes etapas.

El modelo de S. P. Trushenski y Kun Li <sup>31</sup> propone cinéticas separadas para la hematita, la magnetita y la wustita, y asume que la reacción de hematita a magnetita es irreversible, en tanto que las reacciones magnetita a wustita y wustita a hierro sí son reversibles, todas las reacciones son de primer orden; se incluye además un factor de sinterización para explicar los cambios de área que ocurren durante la reducción.

En las figuras 88 y 89 se observa como los datos del modelo se apegan perfectamente a los datos de reducción fraccionada, además en la figura 90 se hace una comparación de este modelo no topoquímico con el de Szekely <sup>33</sup>.

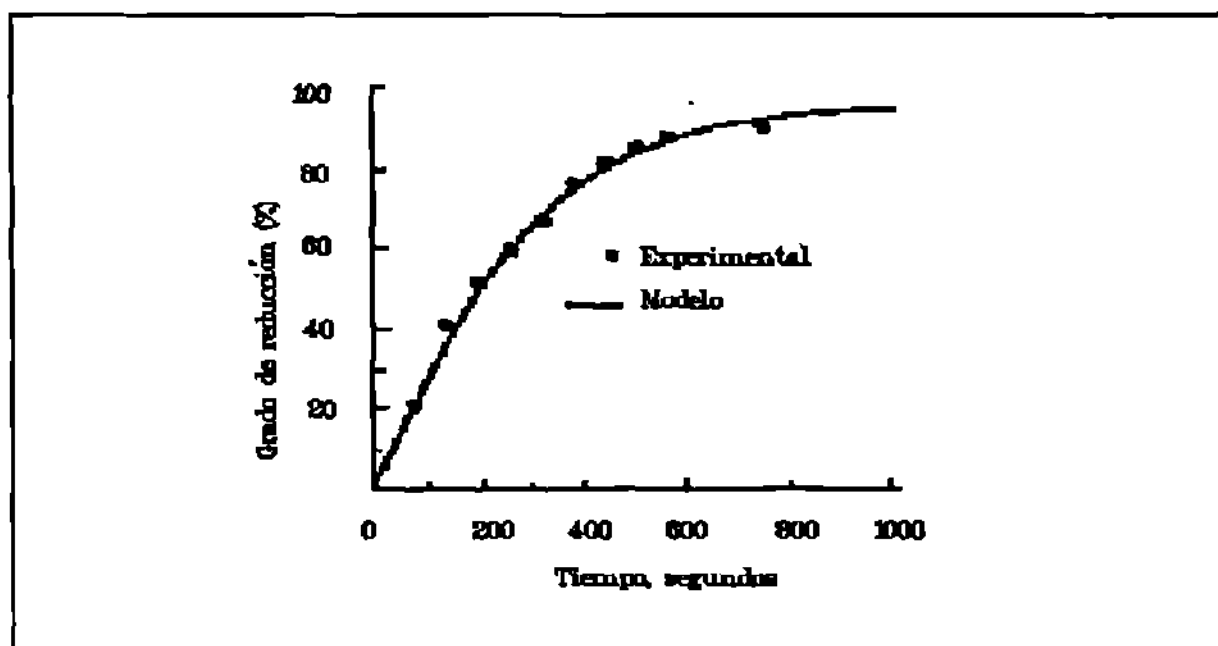


Figura 88. Comparación del modelo con datos experimentales de reducción de hematita a magnetita a 775°C, 14.1% CO (S.P. Trushenski, Kun Li<sup>31</sup>)

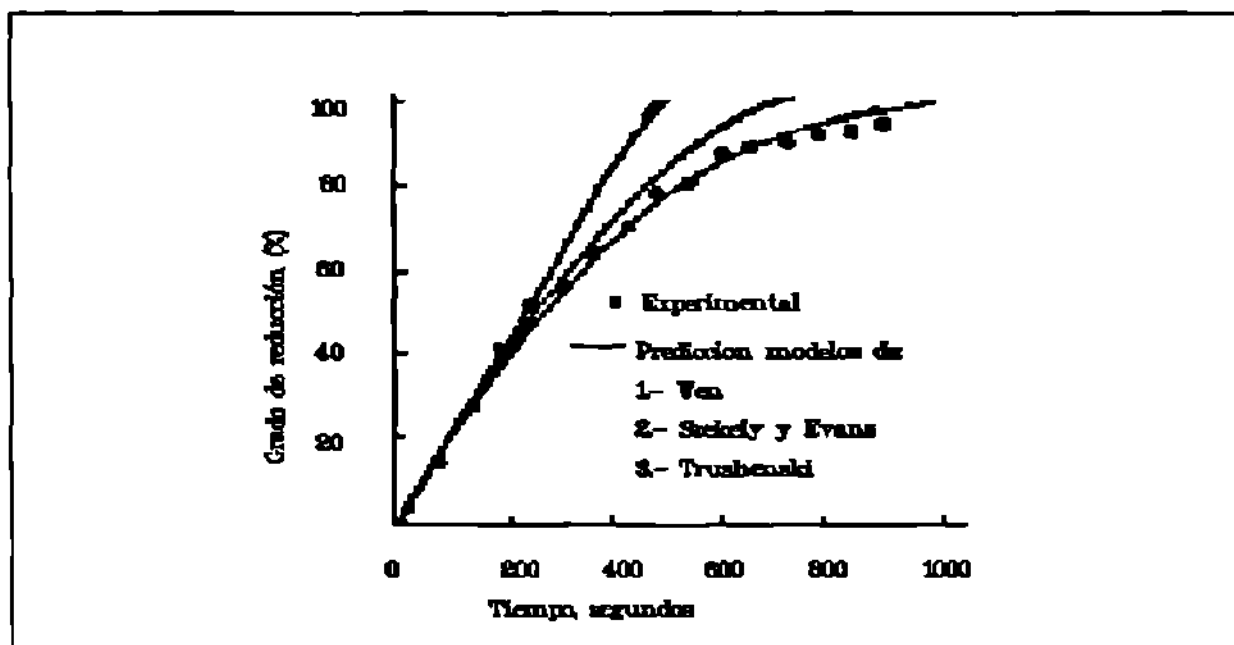


Figura 89. Comparación del modelo no-topoquímico con otros modelos. Reducción de hematita a magnetita a  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $10.7\%$   $\text{CO}$ ,  $r_0 = 0.675$  cm,  $\epsilon^0 = 0.71$  (Trushenski, Kun Li<sup>31</sup>)

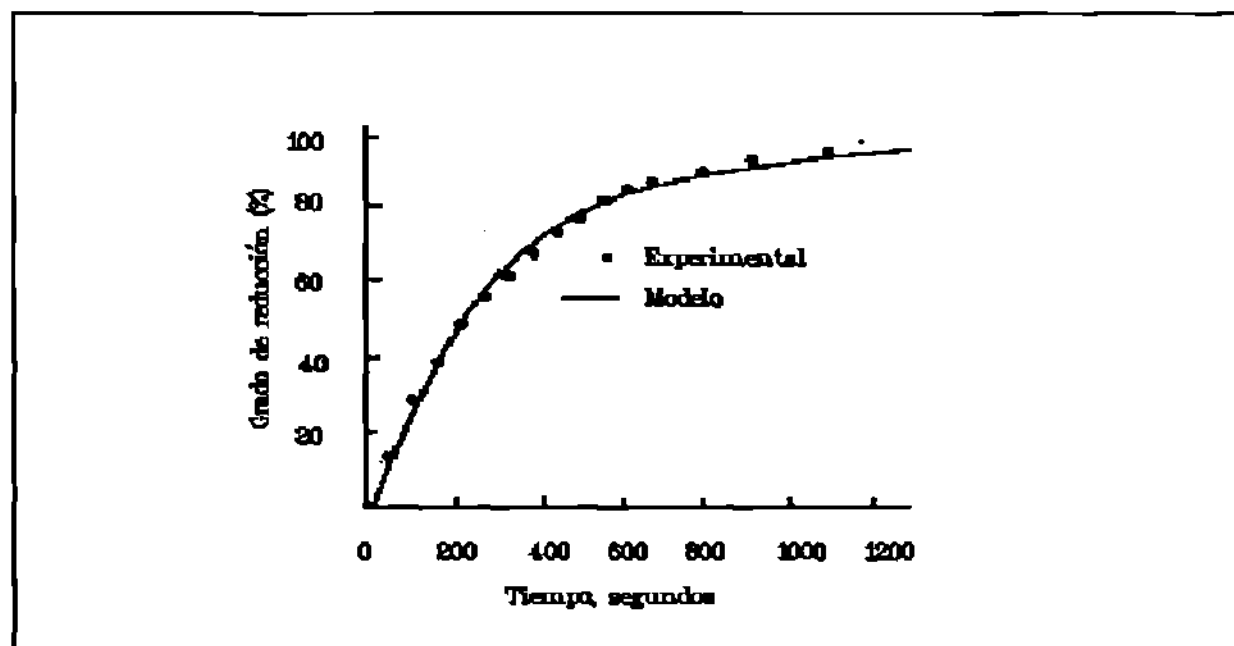


Figura 90: Comparación del modelo con los datos experimentales de reducción de magnetita a wustita a  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $49.11\%$   $\text{CO}$ ,  $r_0 = 0.635$  cm,  $\epsilon^0 = 0.59$  (S.P. Trushenski, Kun Li<sup>31</sup>)

Aunque Trushenski considera que la reducción no es topoquímica, acepta que a alta temperatura el comportamiento fue más bien topoquímico.

Por otra parte K. O. Yu <sup>36</sup> utiliza un método de elemento finito aplicado al modelo de Trushesnski, él encuentra dificultades para generalizar los resultados, pero sí puede aceptar que es posible extrapolar el comportamiento de un pelet al lecho dentro de un reactor aunque existen problemas en cuanto a la difusión de las especies, y en cuanto la isothermicidad del sistema.

En la figura 91 se muestra una comparación entre los resultados de un modelo simplificado y un modelo de multielemento contra los datos experimentales.

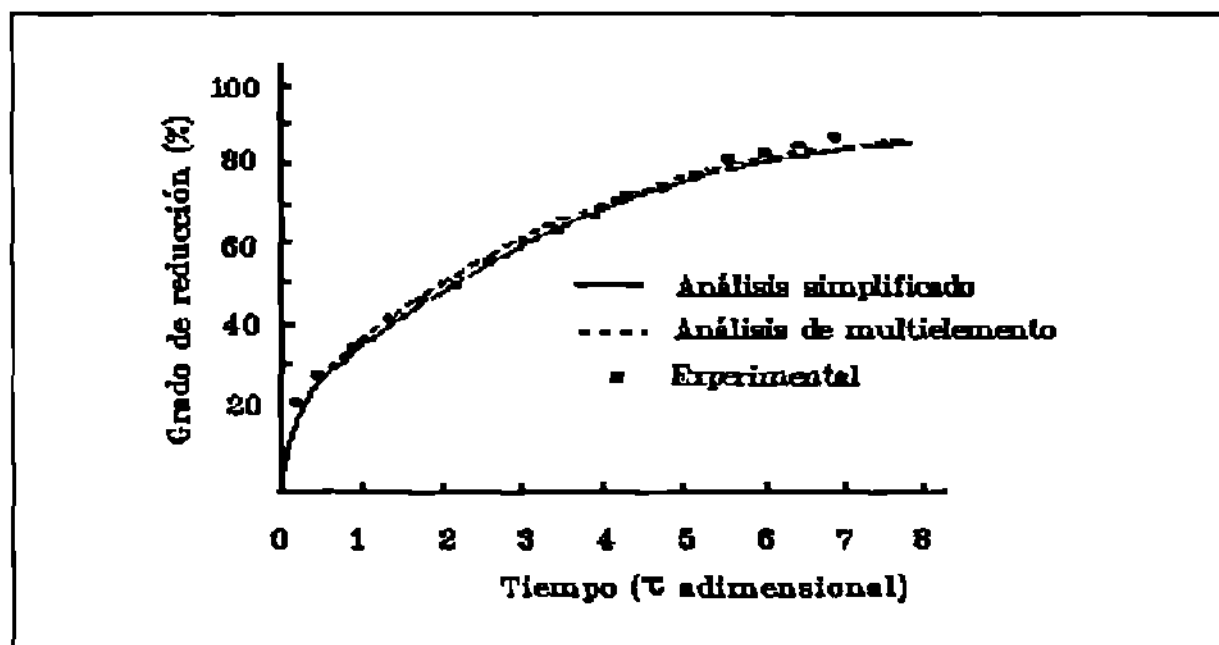


Figura 91. Comparación de los análisis simplificado y multielemento contra los datos experimentales (K.O. Yu, P.P. Gillis<sup>36</sup>)



Dentro de los modelos que consideran que la reducción se lleva a cabo en tres etapas, en forma topoquímica. Uno de ellos es el modelo de Q. T. Say <sup>36</sup> el cual asume:

La reducción de minerales de hierro con monóxido de carbono e hidrógeno están bien comprendidas, y en este modelo se manejan las etapas siguientes:

\_Transporte del reductor gaseoso desde la fase gaseosa hasta la superficie de la partícula.

\_Difusión del reductor a través de la capa de hierro poroso hasta la interfase hierro/wustita.

\_Parte del reductor reacciona con la wustita y forma hierro.

\_El reductor que no ha reaccionado difunde a través de la capa de wustita hasta la interfase wustita/magnetita.

\_Una parte del reductor reacciona con la magnetita y forma wustita.

\_El reductor que no ha reaccionado difunde a través de la capa de magnetita hasta la interfase magnetita/hematita.

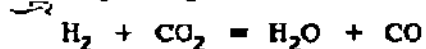
\_Reacción química de reducción de hematita a magnetita.

\_Salida de los productos de reacción en sentido contrario a la reducción.

Y las hipótesis son:

\_La velocidad de reacción se calcula sumando las contribuciones de la reducción con hidrógeno y monóxido de carbono, ya que se asume que son independientes.

\_Se desprecia el efecto catalítico del pelet, por lo que se acepta que la reacción:



no ocurre.

\_El proceso de difusión a través de poros sigue un comportamiento de mezcla binaria.

Say propone que las constantes cinéticas son de la forma Arrhenius y mediante experimentos individuales, es decir, para cada etapa de oxidación determina las constantes y como muestran las figuras 92 y 93, predice las curvas de reducción.

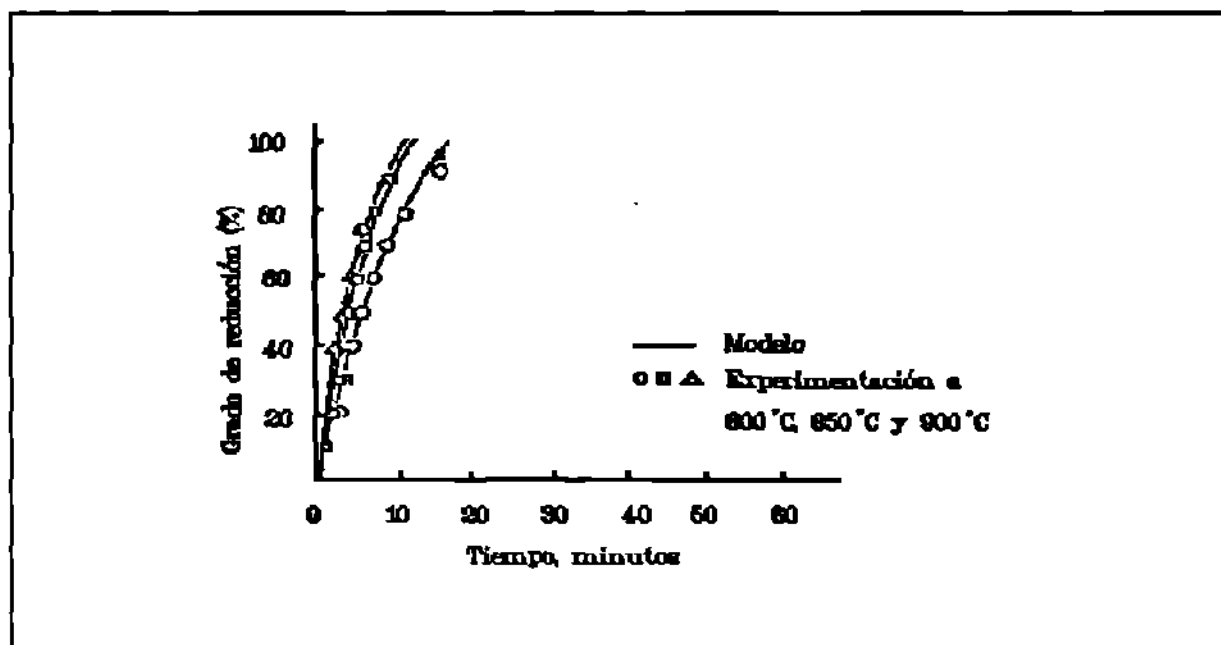


Figura 92. Comparación entre los datos experimentales y la predicción teórica para la reducción de hematita con hidrógeno (Q.T. Say<sup>36</sup>)

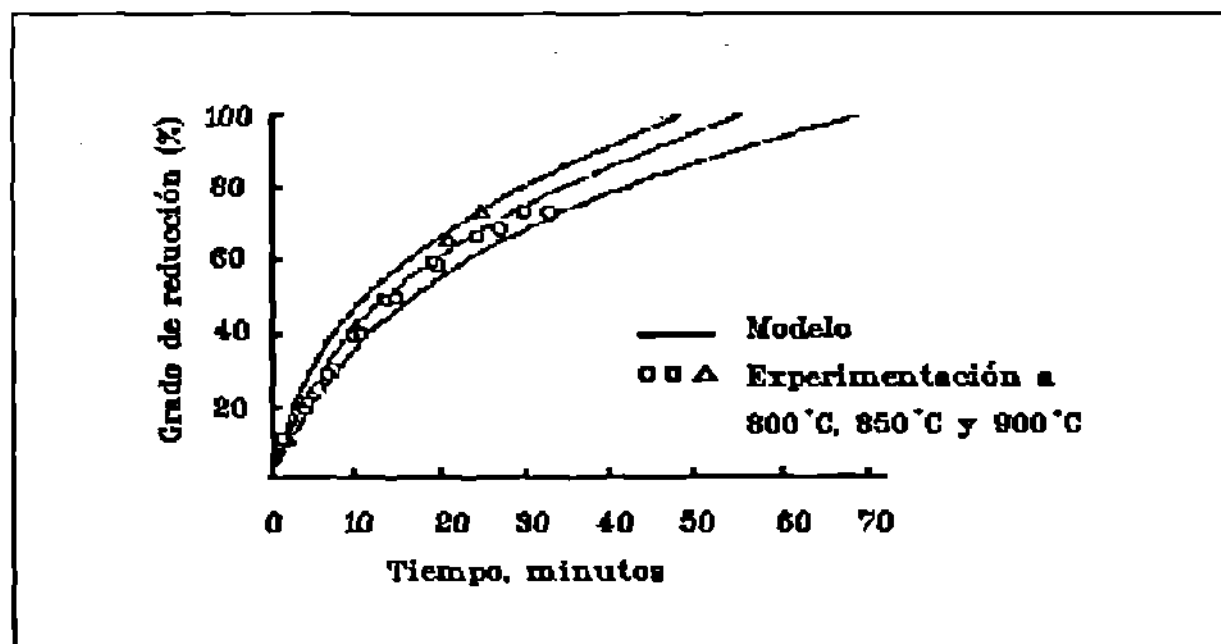


Figura 93. Comparación de los datos experimentales con la predicción del modelo para la reducción de hematita con monóxido de carbono (Q.T. Say<sup>36</sup>)

Por otra parte Tokuda <sup>37</sup> obtiene una ecuación en la cual reúne los pasos en que la reducción se lleva a cabo, en primer lugar hace una clasificación de las etapas elementales:

- \_Difusión tanto de reductor como de reductor oxidado a través de la película gaseosa que rodea al pelet.
- \_Difusión tanto de reductor como de reductor oxidado a través del hierro ó mineral reducido.
- \_Reacción química en la interfase hierro/óxido.

En segundo lugar se calcula la transferencia del reductor a través de la película gaseosa.

Una ecuación empírica para el coeficiente de transferencia de masa ( $k_f$ ) en una esfera es:

$$\frac{k_f d}{D} = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sh^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

En donde;

$d$  es el diámetro de la muestra

$D$  es el coeficiente de difusión del gas

$Re$  es el número de Reynolds

$Sh$  es el número de Schmidt

En tercer lugar se toma el coeficiente de transferencia de masa entre la superficie y la interfase de reacción.

Esto se divide en tres casos.

#### Caso 1

Difusión del sólido a través de la capa de óxido.

El proceso de reducción generalmente tiene lugar con la transferencia de oxígeno y iones hierro entre la interfase de

reacción y la superficie de la muestra cuando el agente reductor tiene un potencial reductor que resulta insuficiente para la reducción a hierro metálico, pero suficiente para algún óxido. En este caso, el oxígeno es removido de la superficie de la muestra, ahora, si el hierro difunde por un mecanismo de vacancias en la red, el cual controla el proceso, se tiene la expresión cinética:

$$\frac{d x}{d t} = -D_{Fe} \Delta C \frac{V}{X} \quad (14)$$

En donde:

X es el espesor de la capa de óxido a ser reducida

$D_{Fe}$  es el coeficiente de difusión del hierro en el óxido

$\Delta C$  es la diferencia de concentración de la especie iónica entre la interfase de reacción y la superficie.

V es el volumen molar de la capa formada por los iones hierro difundidos.

Esto es válido cuando la reducción es desde  $Fe_2O_3$  ó  $Fe_3O_4$  a  $FeO$ , cuando el ion metálico se comporta como un agente reductor.

En el trabajo de Tokuda, el espesor de la capa de  $FeO$  crece de manera parabólica tomada contra el tiempo de reducción, como se muestra:

$$X^2(t) = k t \quad (15)$$

## Caso 2

## Difusión del sólido a través de hierro metálico

Aquí se presenta el caso de difusión a través de la capa de hierro que se forma durante la reducción de wustita, es por esto que  $k$  de la ecuación ~~12~~<sub>al</sub> se escribe como:

$$k = 2 D_0 (C_0^i - C_0^a) (1 - y) \frac{M_{Fe}}{\rho_{Fe}} M_0 \quad (16)$$

En donde;

$D$  es el coeficiente de difusión del oxígeno en hierro metálico

$\Delta C$  es la diferencia de concentración de oxígeno entre la interfase de reacción y la superficie de la muestra

$M_{Fe}$  es el peso atómico del hierro

$M_0$  es el peso atómico del oxígeno

$\rho_{Fe}$  es la densidad del hierro metálico

## Caso 3

## Proceso de difusión de especies gaseosas entre partículas

La ecuación que se toma en cuenta para cuantificar la difusión por este caso es:

$$\frac{d r}{d t} = \frac{3 D_{eff} (H_2O_{eq} - H_2O)}{(1-\epsilon) C_0 r_0^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{1-R}\right)^3 - 1} \quad (17)$$

En donde;

$D_{eff}$  es el coeficiente de difusión efectivo

$H_2O$  es la concentración de agua

$H_2O_{eq}$  es la concentración de agua en equilibrio Fe/FeO

$r_0$  es el radio del pelet

$\epsilon$  es la porosidad

con:

$$D_{eff} = D_0 \epsilon \xi \quad (18)$$

$\xi$  es el factor laberíntico

Al integrar la ecuación 14 se tiene que:

$$3 r_0^2 (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} - 2R) = k t \quad (19)$$

Con R representando al grado de reducción.

En cuarto lugar: se tiene la reacción de remoción de oxígeno en la interfase. A este respecto ha sido confirmado que la cantidad de oxígeno removido:

$$-\frac{d N_0}{d t} \quad (20)$$

en la interfase es proporcional al área de reacción y a la presión parcial del reductor, así la velocidad de reacción puede ser escrita como:

$$-\frac{d N_0}{d t} = k A P \quad (21)$$

En donde;

k es la velocidad de reacción

A es el área de reacción

P es la presión parcial del reductor, que puede ser  $P - P_{eq}$

Si el óxido es esférico entonces la ecuación válida es:

$$r_0 d_0 (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) = k t \quad (22)$$

En donde;

$d_0$  es la densidad del oxígeno removible

El quinto punto es: la nucleación y el crecimiento del hierro. Esto es importante en la reducción de wustita a hierro, se supone que en el caso de magnetita a wustita no es tan importante porque los dos tienen la misma estructura cristalina, mientras que el hierro y la wustita son diferentes y en realidad se puede, de acuerdo a algunos investigadores, detectar el crecimiento de una fase a expensas de la otra.

Lo que Tokuda hace es superponer los cinco puntos anteriores de manera que generen un modelo global para la reducción de mineral de hierro.

Otro de los modelos ha sido propuesto por Y. Hara <sup>38</sup>, él propone que la reacción es topoquímica, se hace un estudio de cada etapa de reducción y luego las corazas en cada estado son superpuestas agregando el efecto de la resistencia entre cada coraza de óxido, un modelo global puede tomar estos efectos y agruparlos en términos que cubren toda la etapa, se puede considerar además el efecto de la resistencia de la entrada del gas a la partícula de óxido, aunque la representación es más bien compleja.

$$\frac{V_1 R_G T W_3}{P 4 \pi r_0^2} = A_3 (A_3 + B_2 + B_3 + F) + (A_2 + B_2) (B_3 + F) (Y - Y_{e1}) \quad (23)$$

$$-A_3 (B_2 + B_3 + F) + B_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (24)$$

$$-A_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e3}) \quad (25)$$

$$\frac{V_2 R_G T W_3}{P 4 \pi r_0^2} = (A_1 + B_1 + B_2) (A_3 + B_3 + F) + A_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (26)$$

$$-B_2 (A_3 + B_3 + F) + A_3 (B_3 + F) (Y - Y_{e1}) \quad (27)$$

$$-(A_1 + B_1) (B_3 + F) (Y - Y_{e3}) \quad (28)$$

$$\frac{V_3 R_G T W_3}{P 4 \pi r_0^2} = (A_1 + B_1) (A_2 + B_2 + B_3 + F) + A_2 (B_2 + B_3 + F) (Y - Y_{e3}) \quad (29)$$

$$-A_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e1}) \quad (30)$$

$$-(A_1 + B_1) (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (31)$$

$$A_1 = \frac{1}{(1 - R_1)^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{k_{c1} (1 + \frac{1}{K_1})} \quad (32)$$

$$A_2 = \frac{1}{(1 - R_2)^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{k_{c2} (1 + \frac{1}{K_2})} \quad (33)$$



$$A_3 = \frac{1}{(1 - R_3)^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{k_{c3} (1 + \frac{1}{K_3})} \quad (34)$$

$$B_1 = \frac{(1 - R_2)^{\frac{1}{3}} - (1 - R_1)^{\frac{1}{3}}}{(1 - R_1)^{\frac{1}{3}} (1 - R_2)^{\frac{1}{3}}} \frac{r_0}{D_{e1}} \quad (35)$$

$$B_2 = \frac{(1 - R_3)^{\frac{1}{3}} - (1 - R_2)^{\frac{1}{3}}}{(1 - R_2)^{\frac{1}{3}} (1 - R_3)^{\frac{1}{3}}} \frac{r_0}{D_{e2}} \quad (36)$$

$$B_3 = \frac{1 - (1 - R_3)^{\frac{1}{3}}}{(1 - R_3)^{\frac{1}{3}}} \frac{r_0}{D_{e3}} \quad (37)$$

$$F = \frac{1}{K_F} \quad (38)$$

$$W_3 = (A_1 + A_2) (A_3 (A_2 + B_2 + B_3 + F) + (A_3 + B_2) (B_3 + F)) + A_2 (A_3 (B_2 + B_3 + F) + B_2 (B_2 + F)) \quad (39)$$

En donde:

P es la presión

$R_g$  es la constante universal de los gases

T es la temperatura

W es el flujo de mineral

Y es la concentración de reductor

$Y_e$  es la concentración de equilibrio

A es la resistencia a la reacción química

B es la resistencia a la difusión transgranular

R es el grado de reducción

K es la constante de equilibrio

k es la constante de reacción química

Los subíndices se refieren al tipo de reacción, la primera reacción es hematita a magnetita, la segunda es magnetita a wustita y la tercera es wustita a hierro, éstas pueden ser tanto con  $H_2$  como con  $CO$ .

Y. Hara utiliza un reactor continuo y obtiene pelets como los que se muestran en las figuras 94, 95 y 96, en la figura 94 se muestra un corte de los pelets a la entrada del reactor, utilizando una mezcla  $H_2/CO$ ,  $800^\circ C$  (derecha) e  $H_2$  puro,  $900^\circ C$ . En la figura 95 se muestra un corte de los pelets de la parte media, y finalmente en la figura 96 se muestran los pelets reducidos que salen del reactor. Estas figuras muestran que la hipótesis de reducción topoquímica es válida.



Figura 94. Reducción topoquímica en la entrada al reactor (Y. Hara<sup>38</sup>)



Figura 95. Reducción topoquímica en la parte media del reactor (Y. Hara<sup>38</sup>)

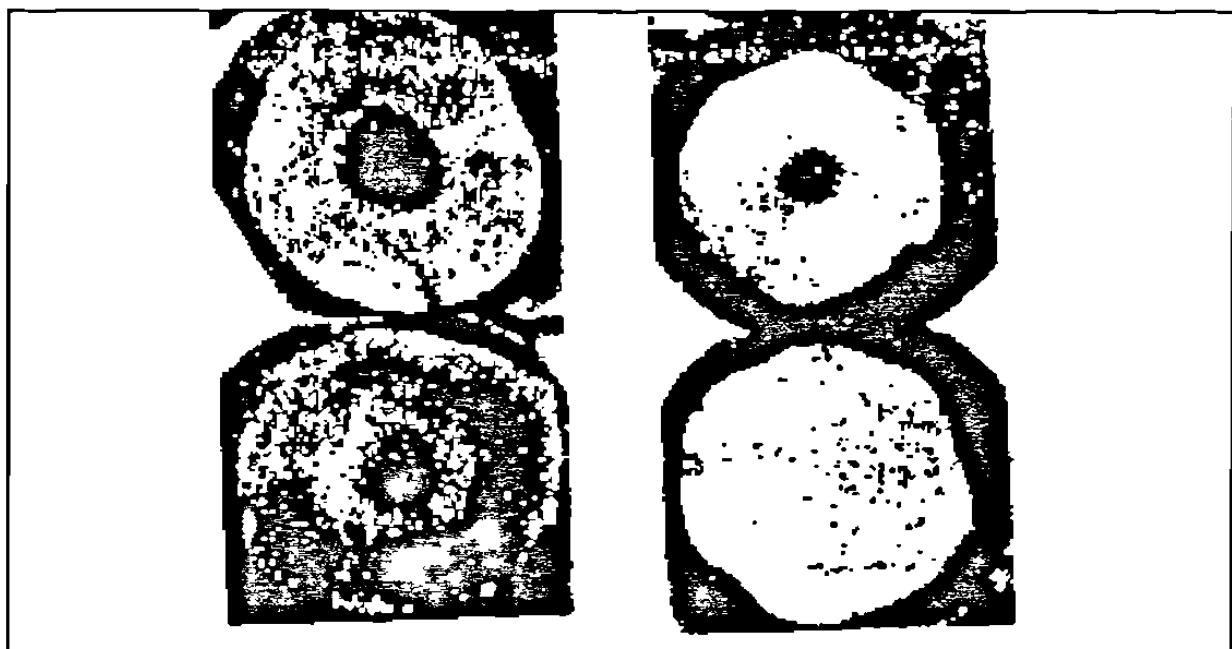


Figura 96. Reducción topoquímica en la salida del reactor (Y. Hara<sup>38</sup>)

## 11. DISCUSION

La evidencia experimental generada en este trabajo junto con los resultados que se han obtenido en las pruebas que realizan algunos investigadores, tales como análisis químico radial del pelet <sup>40</sup>, muestran que la reducción es en realidad topoquímica (figuras 97, 98, 99, 100, 101, 102 y 103).

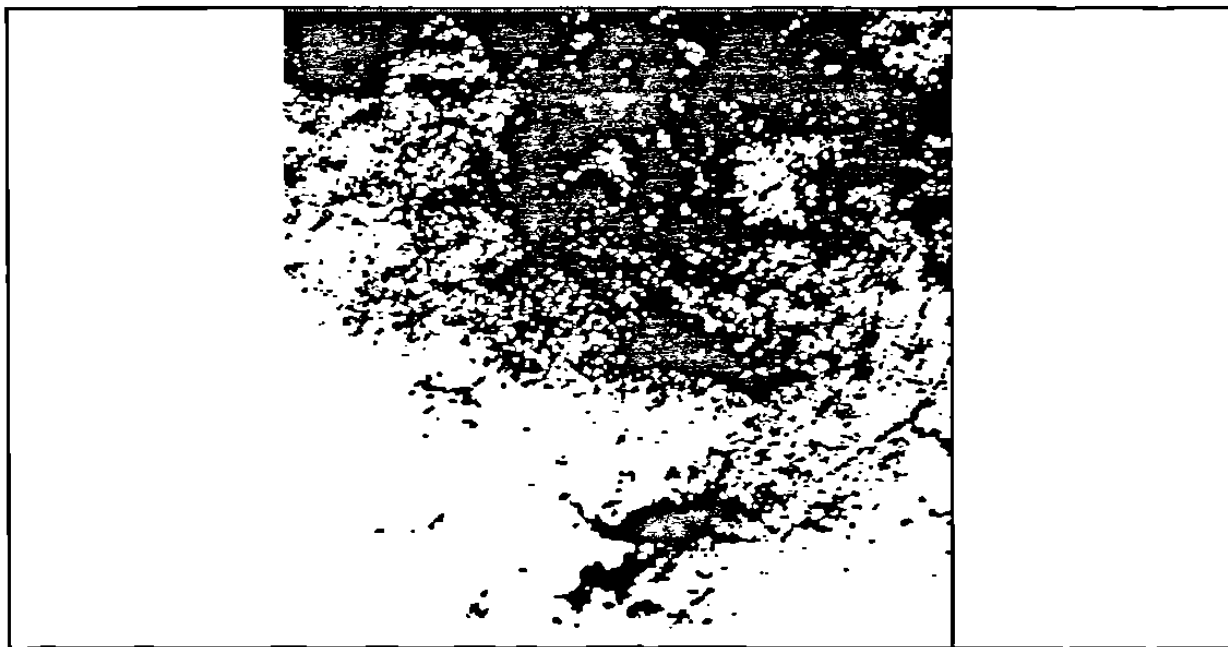


Figura 97. Reducción topoquímica (la parte obscura es wustita)

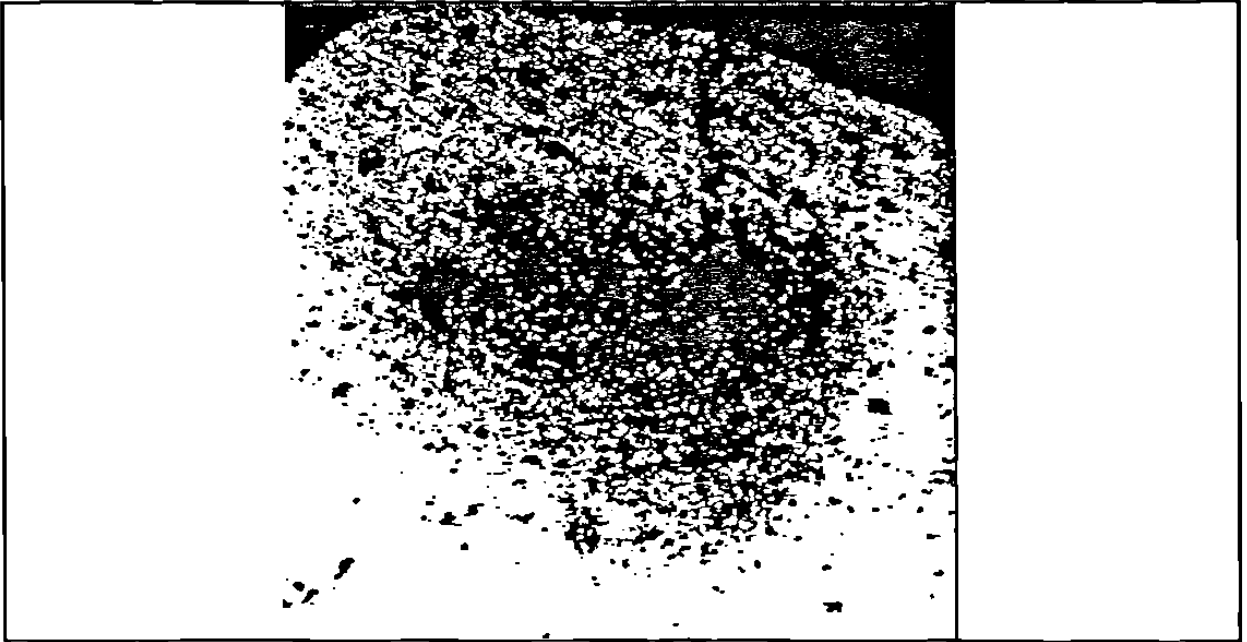


Figura 98. Reducción topoquímica (la parte oscura es wustita)



Figura 99. Reducción topoquímica (la parte oscura es wustita)

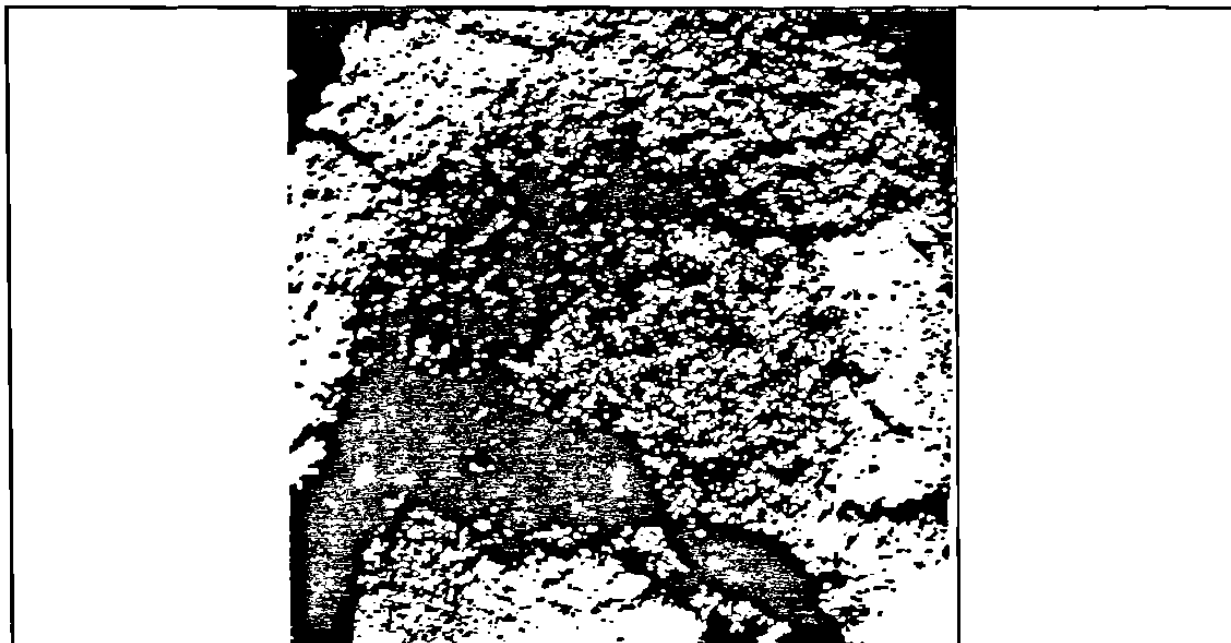


Figura 100. Reducción topoquímica (la parte oscura es wustita)

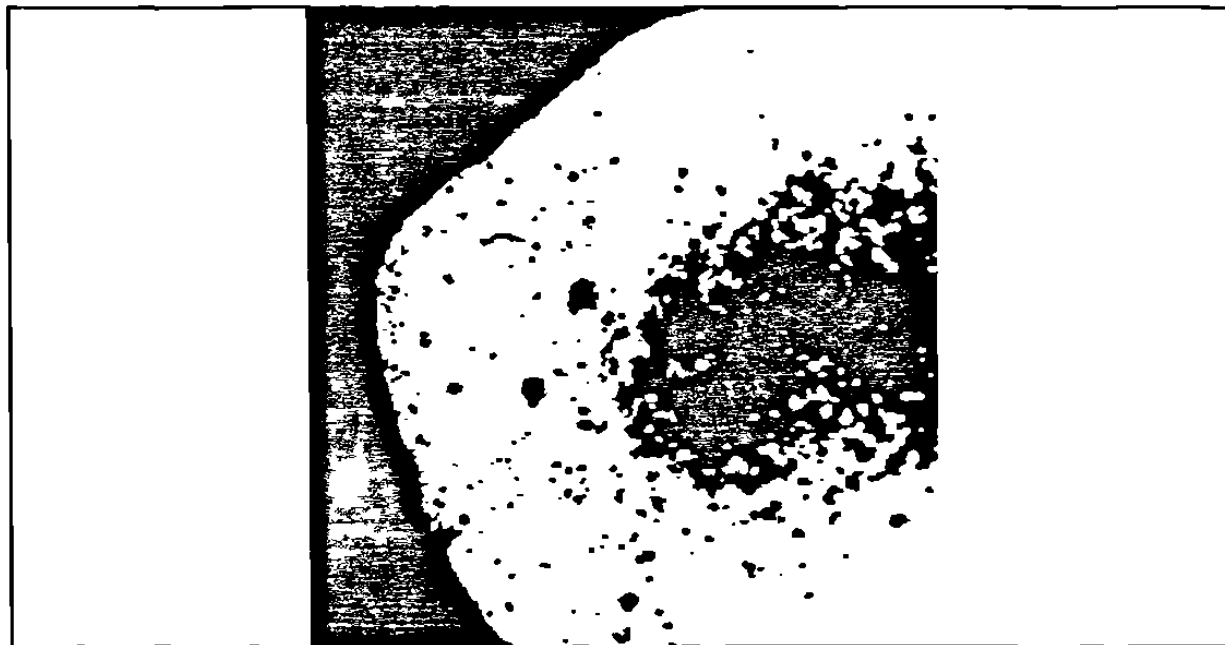


Figura 101. Reducción topoquímica (la parte oscura es wustita)



Figura 102. Reducción topoquímica (la parte oscura es wustita)

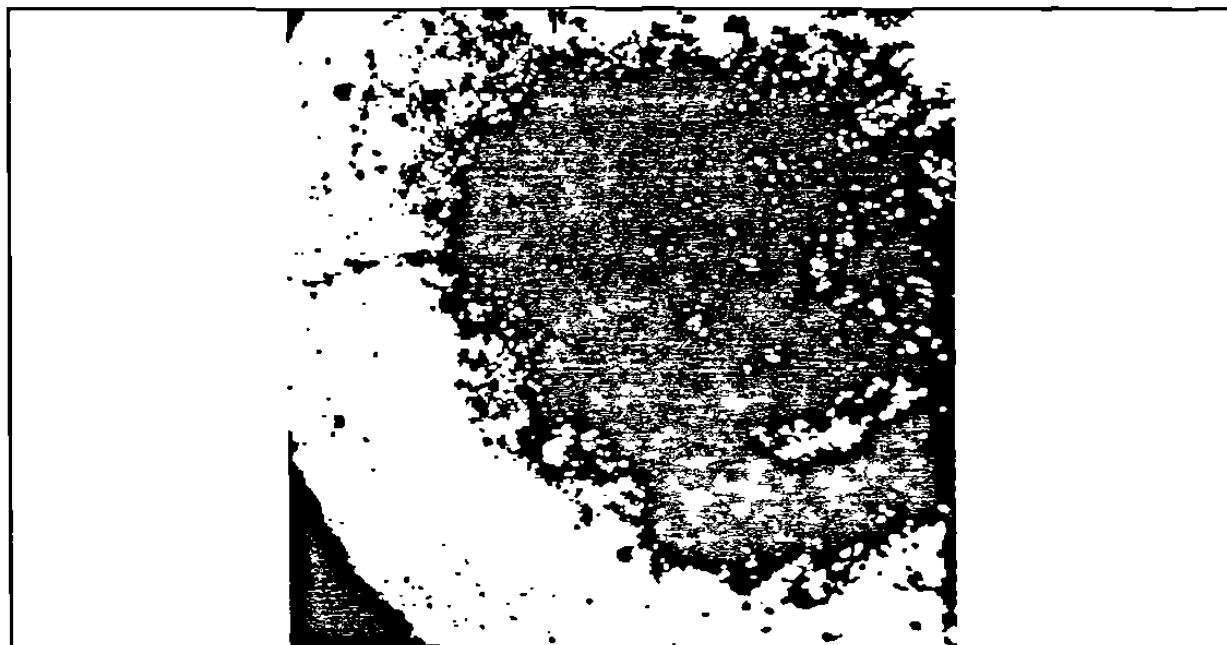


Figura 103. Reducción topoquímica (la parte oscura es wustita)

Los modelos para la cinética de reducción se pueden dividir en dos grandes grupos: los que consideran a la reducción como un proceso de una sola etapa, y los que consideran a la reducción como un proceso de varias etapas:

Los modelos que se encuentran dentro del primer grupo son:

Ross

$$K t = \frac{I_0^2 d_0}{(C_0 - C_e)} \left( \frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{\frac{2}{3}}}{2} \right) \quad (40)$$

Seth y Ross

$$\frac{k_p}{I_0 d_0} (C_0 - C_e) t = (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) + \frac{k_p I_0}{k_d} \left( \frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{\frac{2}{3}}}{2} \right) \quad (41)$$

Lahiri

$$\frac{W_0 I_0}{A_0 (P_0 - P_e)} \frac{3}{2} (1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}} - \frac{I_0 R}{I_0 + y}) \quad (42)$$

Smith

$$I_0 C_0 (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) = k t \quad (43)$$

McKewan

$$I_0 d_0 (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) = k t \quad (44)$$



T. Yagi

$$\frac{C_0 - C_e}{r_0 d_0} \frac{t}{f} - \frac{1}{k_g} (3 - 3f + f^2) = \frac{r_0}{6D} (3f - 2f^2) + \frac{K}{k(1+K)} \quad (45)$$

$$f = 1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} \quad (46)$$

Tokuda

$$3 r_0^2 (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}} - 2R) = k t \quad (47)$$

Y los modelos del segundo grupo son:

Q. T. Say

$$\frac{d x^{(t-s)}}{d \theta} = \frac{1}{\rho_c \phi^{(t-s)} (1 - e_c) R T_s} + k^{(t-s)} (p^{(t-s)} - \frac{P - p^{(t-s)}}{K^{(t-s)}}) \quad (48)$$

t-s son las reacciones hematita-magnetita, magnetita-wustita y wustita-hierro.

Y. Hara

$$\frac{V_1 R_G T W_3}{P 4 \pi r_0^2} = A_3 (A_3 + B_2 + B_3 + F) + (A_2 + B_2) (B_3 + F) (Y - Y_{e1}) \quad (49)$$

$$-A_3 (B_2 + B_3 + F) + B_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (50)$$

$$-A_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e3}) \quad (51)$$

$$\frac{V_2 R_G T W_3}{P 4 \pi r_0^2} = (A_1 + B_1 + B_2) (A_3 + B_3 + F) + A_3 (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (52)$$

$$-B_2 (A_3 + B_3 + F) + A_3 (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (53)$$

$$-(A_1 + B_1) (B_3 + F) (Y - Y_{e3}) \quad (54)$$

$$\frac{V_3 R_G T W_3}{P 4 \pi r_0^2} = (A_1 + B_1) (A_2 + B_2 + B_3 + F) + A_2 (B_2 + B_3 + F) (Y - Y_{e3}) \quad (55)$$

$$-A_2 (B_3 + F) (Y - Y_{e1}) \quad (56)$$

$$-(A_1 + B_1) (B_3 + F) (Y - Y_{e2}) \quad (57)$$

$$A_1 = \frac{1}{(1 - R_1)^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{k_{c1} (1 + \frac{1}{K_1})} \quad (58)$$

$$A_2 = \frac{1}{(1 - R_2)^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{k_{c2} (1 + \frac{1}{K_2})} \quad (59)$$

$$A_3 = \frac{1}{(1 - R_3)^{\frac{2}{3}}} \frac{1}{k_{c3} \left(1 + \frac{1}{K_3}\right)} \quad (60)$$

$$B_1 = \frac{(1 - R_2)^{\frac{1}{3}} - (1 - R_1)^{\frac{1}{3}}}{(1 - R_1)^{\frac{1}{3}} (1 - R_2)^{\frac{1}{3}}} \frac{r_0}{D_{e1}} \quad (61)$$

$$B_2 = \frac{(1 - R_3)^{\frac{1}{3}} - (1 - R_2)^{\frac{1}{3}}}{(1 - R_2)^{\frac{1}{3}} (1 - R_3)^{\frac{1}{3}}} \frac{r_0}{D_{e2}} \quad (62)$$

$$B_3 = \frac{1 - (1 - R_3)^{\frac{1}{3}}}{(1 - R_3)^{\frac{1}{3}}} \frac{r_0}{D_{e3}} \quad (63)$$

$$F = \frac{1}{k_p} \quad (64)$$

$$W_3 = (A_1 + A_2) (A_3 (A_2 + B_2 + B_3 + F) + (A_3 + B_2) (B_3 + F)) + A_2 (A_3 (B_2 + B_3 + F) + B_2 (B_2 + F)) \quad (65)$$

Además, se puede considerar un grupo de modelos que no son topoquímicos, pero dado que la evidencia experimental muestra comportamiento topoquímico no se consideran aquí.

Los modelos que consideran una sola etapa tienen el inconveniente de que debido a que las constantes son función de la concentración de reductor, o más bien de la diferencia entre las concentraciones real y de equilibrio, pero, para la reacción de hematita a hierro

no se conoce cual es la constante de equilibrio y por lo tanto no se conoce cual es la concentración de equilibrio.

Normalmente se considera esto de dos maneras: la primera es sumar las reacciones de hematita a magnetita, de magnetita a wustita y de wustita a hierro de manera que se obtiene una reacción total de hematita a hierro con una constante de equilibrio.

Uno de los inconvenientes de este método es que cuando se pretende reducir óxidos altos, es decir de hematita a magnetita, la concentración de equilibrio es tan alta que el modelo no predice reducción. De hecho la ley de Hess se aplica únicamente para procesos en equilibrio cuyos productos sean los reactantes de otra reacción que se involucra y no para reacciones simultáneas que ocurren a diferente velocidad. Es por esto que la constante de equilibrio encontrada es irreal y no se aplica a la reducción de un sólo óxido.

Por otro lado, el segundo método consiste en suponer que el equilibrio está regido por la wustita, ya que éste es el último óxido que se desea reducir, sin embargo, cuando se hacen pruebas aplicando cualquiera de los dos métodos se tiene error, ya que normalmente las mediciones se realizan por pérdida en peso y muchas combinaciones de las proporciones de hematita, magnetita, wustita y hierro, dan como resultado la misma pérdida de oxígeno (de peso). Lo anterior es común a los modelos de una sola etapa, pero tomando individualmente cada modelo se observa que:

El modelo de Ross es un modelo controlado por difusión, mientras que el modelo de Seth y Ross se acepta que la cinética de reducción está controlada por difusión y por reacción química, tal como se muestra en la descripción de los modelos.

El modelo de Lahiri maneja difusión en poros, aquí se requiere evaluar las características del mineral que están relacionadas con la difusión porosa, la cual Lahiri toma en cuenta pero no describe. El modelo de Smith; es función directa de la concentración del reductor así que, aquí, si el equilibrio que se considera es global o sólo para la reducción de wustita a hierro no es realmente importante, dado que el modelo se considera gobernado por reacción

química y la concentración es una fuerza motriz para la difusión. El modelo de McKewan, asigna únicamente una constante de reacción química por lo que se encuentra prácticamente en la posición del modelo de Smith.

Q. T. Yagui, muestra un modelo que considera prácticamente todos los aspectos para una sola etapa, maneja tanto reacción química como difusión y transporte de materia, sin embargo, en este trabajo se intentó obtener constantes para éste modelo con los datos experimentales y resultaron inconsistentes.

Los modelos que consideran la reducción global deben ser analizados cuidadosamente, pues comparten con este trabajo una hipótesis fundamental.

El modelo de Q. T. Say considera prácticamente todos los fenómenos que pueden ocurrir durante la reducción de un mineral esférico, la estimación de parámetros se hace de experimentación individualizada de las etapas, lo cual aísla al óxido del cual se desean obtener constantes.

Aunque el modelo reproduce bastante bien los datos experimentales, tal como se describió anteriormente en la sección referente al aspecto cinético, las constantes de reacción se relacionaron con la ecuación de Arrhenius, es decir que se estimaron los factores de frecuencia y las energías de activación para cada óxido, esto, junto con ajustes para la porosidad y coeficientes de difusión basados en difusión gaseosa de mezclas pseudobinarias, reproducen los experimentos propuestos por Szekely, pero el inconveniente es que las constantes encontradas no corresponden a propiedades específicas del mineral que permitan extrapolar los resultados a un reactor piloto o industrial.

El modelo de Y. Hara sí está orientado a reproducir valores de reactores industriales, pero debido a esto, en la experimentación que se llevó a cabo no fué posible aislar los efectos térmicos, de transporte de masa e inherentes a las reacciones del gas.

El modelo que se desarrolla en este trabajo, cuando se analiza para una sola etapa, tiene el aspecto de algunos que se han propuesto anteriormente.

$$A t = -(1 - \alpha) \frac{R}{3} + \frac{1}{2} (1 - (1 - R)^{\frac{2}{3}}) + \frac{1}{\lambda} (1 - (1 - R)^{\frac{1}{3}}) \quad (66)$$

$$+ \frac{1}{3 \lambda^2} \ln \left( \frac{1}{1 - R} \right) \quad (67)$$

sin embargo, cuando se toman las tres ecuaciones diferenciales que lo componen, se pueden apreciar diferencias importantes.

Las constantes que integran al modelo están referidas a propiedades del gas, dadas en  $\alpha$ , y propiedades del pelet, dadas en  $D$ , el cual incluye a la porosidad y al factor laberíntico. Entonces, con pruebas de laboratorio en que se haga la reducción etapa por etapa, se encuentran las constantes, función de parámetros físicos, que corresponden a cada etapa, y de allí, se tiene un conjunto de ecuaciones diferenciales con todos sus parámetros. Este conjunto se integra posteriormente a un modelo térmico, que considere a un lecho de reducción y que por lo tanto considere que el gas se agota, es decir, que su potencial reductor disminuye por el oxígeno que se integra a éste desde el mineral, y que por esto la velocidad de reducción es función de la posición dentro del lecho.

En las pruebas de reducibilidad que se llevaron a cabo, el calentamiento del lecho, a diferencia del proceso industrial en el que es el gas el que proporciona el calor, se hace mediante resistencia eléctrica. Pero de cualquier manera, como se mostró en la tabla IX, no es posible mantener la temperatura constante debido a que no solo se requiere calor para calentar el lecho, sino que también se requiere calor para llevar a cabo las reacciones de reducción que son fundamentalmente endotérmicas.

Al evaluar los parámetros dentro de un modelo térmico, si se considera todo lo anterior y al hacerlo así, permite que los datos que se obtengan en el laboratorio se puedan utilizar en un simulador del proceso a nivel piloto ó industrial. Aunque siempre existe la posibilidad de integrar alguno de los modelos descritos a un modelo térmico, ninguno proporciona datos que pudieran ser tomados del laboratorio y llevados a la planta.

Se hace una comparación del modelo de este trabajo con otros modelos que normalmente se utilizan.

Con los datos experimentales de algunas pruebas, se encuentran las constantes que corresponden a las expresiones anteriormente descritas, y se intenta generar las curvas, la curva generada por este modelo corresponde a la obtenida sin considerar el modelo térmico.

Las constantes provienen de los experimentos globales de HYLSA IyD. Los resultados de estas comparaciones se muestran gráficamente en las figuras 104, 105, 106 y 107.

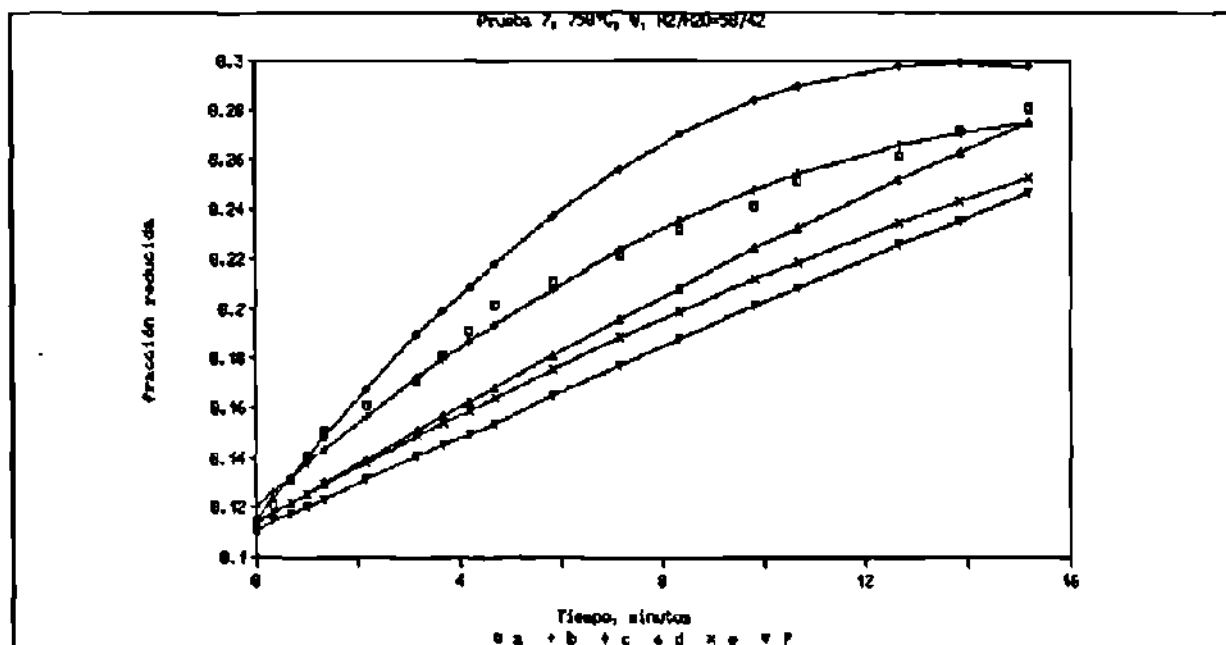


Figura 104. Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith

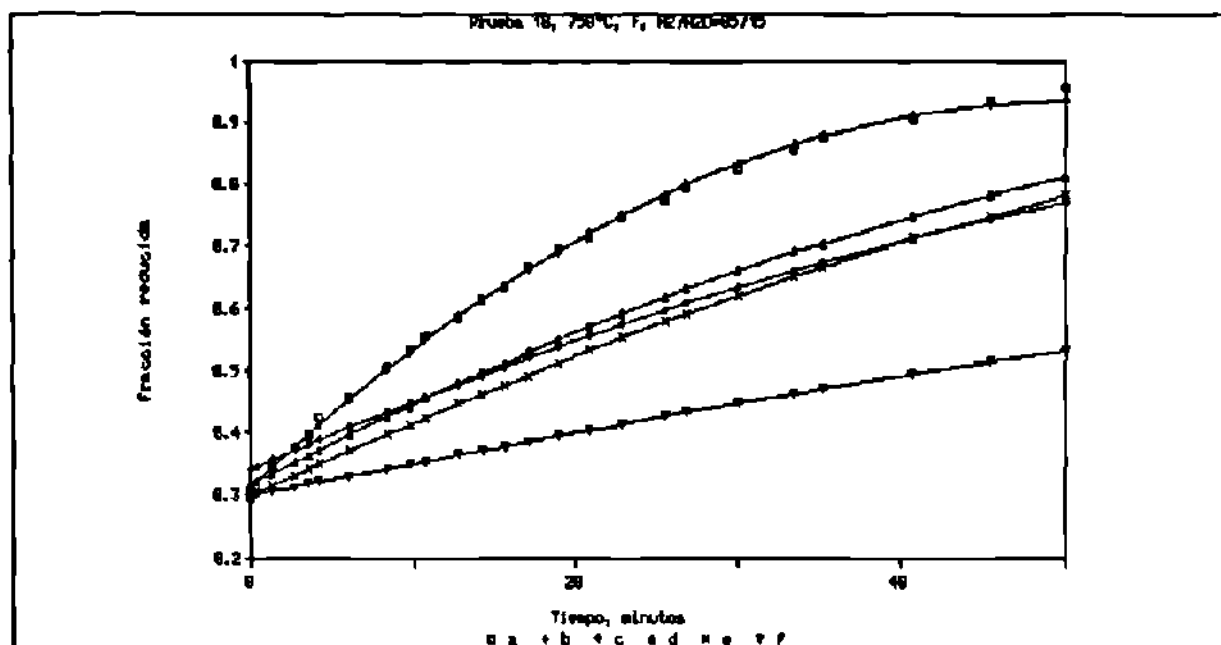


Figura 105. Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith

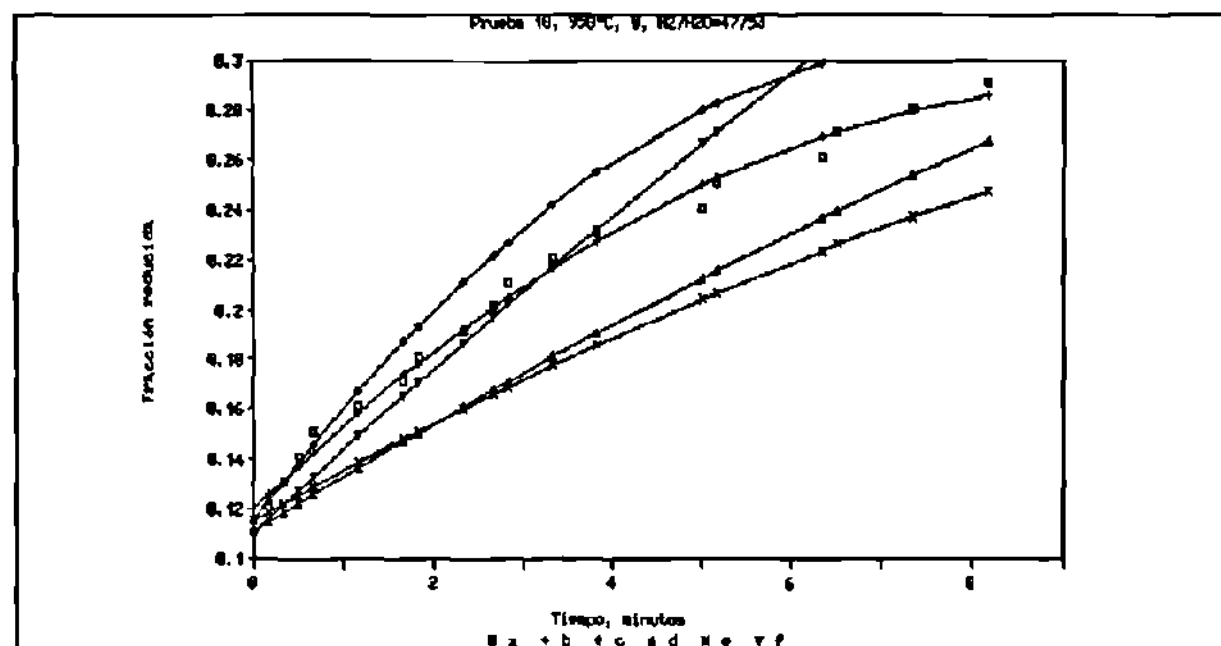


Figura 106. Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri y f) modelo de Smith



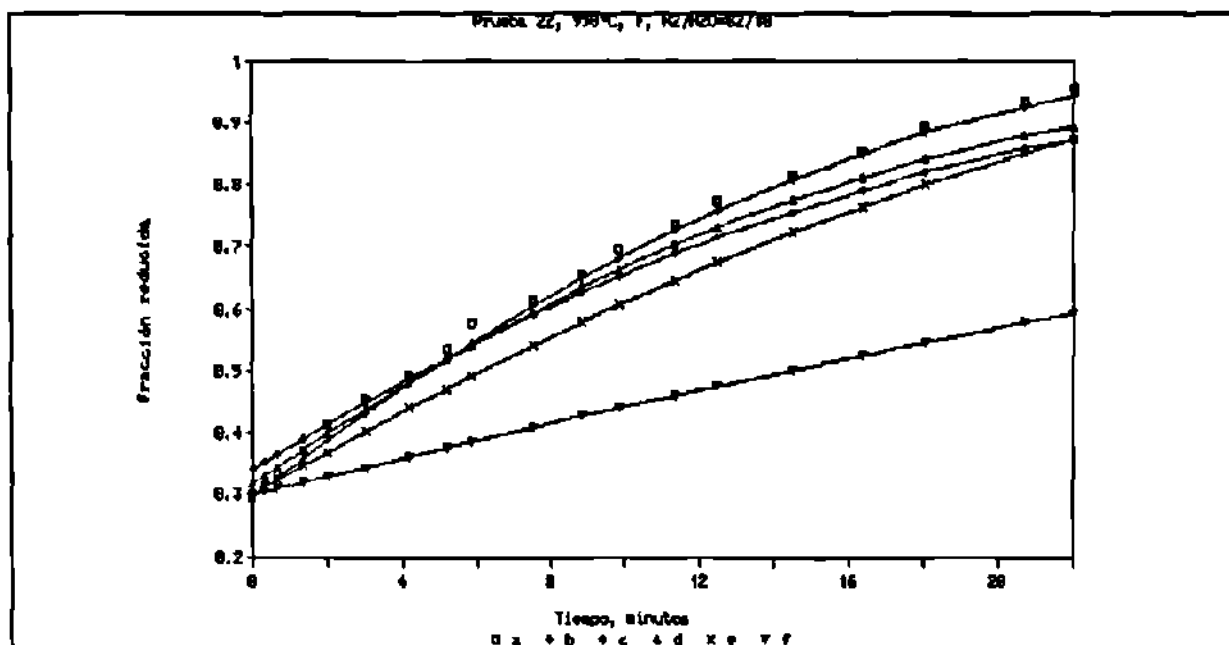


Figura 107. Comparación entre: a) datos experimentales, b) este trabajo, c) modelo de Ross, d) modelo de Seth y Ross, e) modelo de Lahiri, f) modelo de Smith

Las pruebas de reducción a magnetita no se muestran debido a que las constantes termodinámicas que se utilizan para la reacción global tienen un valor más alto del que termodinámicamente se requiere para la reducción de hematita por lo que el resultado es: que las atmósferas utilizadas para este tipo de pruebas no son reductoras.

Cuando se tiene reducción a wustita, el efecto de la constante de equilibrio es aún muy notorio, por lo que existe fuerte desviación entre las curvas.

Con la reducción a hierro se observa una desviación menor, principalmente a alta temperatura, debido en parte a que la mayor parte de la reducción corresponde a esta etapa.

Los modelos que se comparan aquí pueden generar curvas que reproduzcan los puntos experimentales, sin embargo, cuando se intenta llevar las constantes (que) generaron dichas curvas a pruebas radicalmente diferentes, las predicciones difieren considerablemente debido a la globalización de la reacción, al

grado de que como se describió anteriormente, pruebas de reducción hematita a magnetita, la atmósfera en la que termodinámicamente se puede llevar a cabo esta reacción no se acepta como reductora.

## 12. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El modelo cinético que se ha presentado en este trabajo reproduce la reducción obtenida experimentalmente.

Del 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 en este trabajo, 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 continua 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.

Debido a que el sistema se encuentra fuera de equilibrio termodinámico es necesario considerar el proceso completo, como se hizo aquí, con los tres estados de oxidación del hierro, ya que si se considera un proceso global la constante de equilibrio que se obtiene no se puede utilizar como referencia para medir el grado de desequilibrio del sistema, que es la fuerza motriz para la reacción. Si se utilizara esta constante entonces se tendría que

una atmósfera que termodinámicamente 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 pudieran ser utilizadas para simular un proceso de planta piloto o industrial.

Es claro que para llegar a este punto se requiere diseñar experimentos orientados a la determinación de parámetros para el proceso industrial.

Para la experimentación se utilizó pelet real, es decir, pelet que normalmente se utiliza en plantas industriales, por lo que los efectos geométricos y de composición se encuentran incluidos, pero no caracterisados, dentro de los parámetros.

En este trabajo se analizaron atmósferas binarias ( $H_2/H_2O$  y  $CO/CO_2$ ), no se dispone de información sobre el efecto de la cinética química o de la difusión de mezclas gaseosas compuestas por más de dos gases sobre el proceso de reducción, por lo que los trabajos futuros deberán estar orientados a realizar pruebas del tipo de las que se desarrollaron en este trabajo, pero con atmósferas compuestas por gases utilizados en el proceso industrial, o mezclas de gases ricas en algún hidrocarburo.

Otra línea que se puede seguir es la de considerar la variación que tiene la composición química de la wustita con la temperatura y la posible formación de compuestos con la ganga, y determinar en que grado afectan las consideraciones termodinámicas que normalmente se emplean.

## 13. REFERENCIAS

- 1- Lascano (A.), Villaseñor (A.), Alcántara (M.).- Alternativas de integración de la reducción directa a un convertidor inyectando oxígeno y carbón por el fondo dando como resultado un nuevo proceso IMIS de producción de acero. V Seminario Reducción directa, Saltillo, Coah. México, 14 al 16 de octubre, 1986.: ILAFA, 1986, p. M1-M7
- 2- Flickenschild (J.), Papst (G.).- El proceso COREX de fusión reductora. V Seminario Reducción directa, Saltillo, Coah. México, 14 al 16 de octubre, 1986.: ILAFA, 1986, p. L1-L21
- 3- Lascano (A.).- Progress made in the IMIS process for direct steelmaking. Steel Times International, January, 1990, p. 36-38
- 4- Nijhawan (B.R.).- Desarrollos en la reducción directa y nuevos procesos para la fabricación de acero, una evaluación. V Seminario Reducción directa, Saltillo Coah. México, 14 al 16 de octubre, 1986.: ILAFA, 1986, p. C1-C10
- 5- González (F.).- Perspectivas futuras del uso del hierro esponja en la producción de acero. V Seminario Reducción directa, Saltillo, Coah. México, 14 al 16 de octubre, 1986.: ILAFA, 1986, p. B1-B2
- 6- Darken (L.), Gurry (R.).- Physico Chemistry of Metals: Mc Graw Hill Company, 1953
- 7- Quintero (R.G.).- Up Date on HyL. ISS-AIME Ironmaking Proceedings, 1978, v. 37, p. 137-148
- 8- Quiroga (M.), Sánchez (H.).- Start Up of the 2P HyL Plant. Ironmaking Proceedings, 1979, v. 38, p. 253-258
- 9- Peña (J.M.), Viramontes (R.).- The New HyL Technology. ISS-Aime Ironmaking Proceedings, 1980, v.39
- 10- Quintero (R.), Becerra (J.).- Producción de briquetas calientes de hierro de reducción directa mediante el proceso HYL III. V Seminario Reducción directa, Saltillo, Coah. México, 14 al 16 de octubre, 1986.: ILAFA, 1986, p. V1-V13
- 11- Treviño (A.), Mellón (H.).- Métodos HyL de evaluación de minerales para reducción directa. VI Encuentro de Investigación Metalúrgica, Instituto Tecnológico de Saltillo, Saltillo, Coah. México, 21 al 23 de noviembre, 1984.: Instituto Tecnológico de Saltillo, 1984, p. 293-311
- 12- Bogdandy (L.), Engell (H.J.).- The Reduction of Iron Ores.- New York: Springer-Verlag, 1971, p.576

- 13- Kubaschewski.- Thermodynamic Metallurgical: Prentice Hall
- 14- Stull (D.R.), Prophet (H.).- JANAF Thermochemical Tables, Second Edition: National Standard Reference Data System
- 15- CSIRO Thermochemistry System. Division of Mineral Engineering.- Australia
- 16- Arrhenius, (S.A.).- Phys. Chem., 1889, v. 4
- 17- Moelwyn (H.).- The kinetics of reactions in solution, Second Edition.- Clarendon: Press Oxford, 1947
- 18- Turkdogan (E.T.), Vinters (J.V.).- Reducibility of iron ore pellets and effect of additions. Canadian Metallurgical Quarterly, 1973, v. 12, n° 1
- 19- Lu (W.K.), Bitsianes (G.).- Chemical kinetics of gaseous reduction of hematite. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 7, n° 1
- 20- 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, n° 4, p. 315-328
- 21- Bird (R.B.).- Fenómenos de transporte: Editorial Reverté, 1987
- 22- Hines (A.), Maddox (R.).- Transferencia de masa, fundamentos y aplicaciones: Prentice Hall Hispanoamericana, 1987
- 23- Okura (A.).- A study of non isothermal reduction of iron ores. Tetsu-to-Hogane, 1975, v. 61, n° 9, p. 2151-2159
- 24- Seth (B.B.L.).- Kinetics of hydrogen reduction of ferric oxide briquettes. Journal of the Iron and Steel Institute, August 1969, p. 1104-1109
- 25- 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
- 26- McKewan (W.M.).- Kinetics of iron ore reduction. Transactions of the metallurgical society of AIME, December 1958, v. 212, p. 791-793
- 27- McKewan (W.M.).- Kinetics of iron ore reduction. Transactions of the metallurgical society of AIME, February 1960, v. 218, p. 2-6
- 28- Kawasaki (E.), Sanclaints (J.), Walsh (T.J.).- Kinetics of reduction of iron oxide with carbon monoxide and hydrogen. AIChE Journal, March 1962, v. 8, n° 48, p. 48-52

- 29- Smith (N.D.), McKewan (W.M.).- Blast furnace, coke oven and raw materials. *Comm. Proc.*, 1961, v. 21, n° 3
- 30- 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
- 31- Trushenski (S.P.), Li (K.), Philbrook (W.O.).- Non-Topochemical reduction of iron oxides. *Metallurgical Transactions*, May 1974, v. 5, p. 1149-1158
- 32- Ishida (M.), Wen (C.).- . *AIChE Journal*, 1968, v. 14
- 33- Szekely (J.), Evans (J.).- . *Metallurgical Transactions*, 1971, v. 2
- 34- Yu (K.O.), Gillis (P.P.).- Mathematical simulation of direct reduction. *Metallurgical Transactions B*, March 1981, v. 12B, p. 111-120
- 35- Trushenski (S.P.).- .Ph. D. Thesis: Carnegie - Mellon University, PA., 1971
- 36- 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, n° 6, p. 1064-1079
- 37- Tokuda (M.), Yoshikoshi (K.), Ohtani (M.).- Kinetics of the reduction of iron ore. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, May 1973, v. 13
- 38- Hara (Y.).- Mathematical model of the shaft furnace for reduction of iron ore pellet. *Tetsu-to-Hogane*, 1976, v. 62, n° 3, p. 315-323
- 39- Shenck (H.), Shultz (H.P.).- . *Arch. Eisenhutten Wesen*, 1960, v. 31, n° 691
- 40- Guerra (T.), Berrún (J.), Viramontes (R.).- .HYLSA Investigación y Desarrollo, Comunicación privada
- 41- Evans (J.W.), Song (S.).- Application of a porous pellet model to fixed, moving, and fluidized bed gas - solid. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 1974, v. 13, n° 2, p. 146-152
- 42- Meyer (O.), Eilender (W.).- Reduction of magnetite and limonite by methane. *ARCH. EISENÜTTENWESEN*, 1931, v. 4, p. 357-360
- 43- Wiberg (M.).- Reduction of iron ore by carbon monoxide, hydrogen and methane. *JERNKONTORETS ANNÄKER*, 1940, v. 124, n° 5, p. 179-212

- 44- Cox (T.G.), Sale (F.R.).- Reduction of compact solid wustite by carbon monoxide. *Ironmaking and Steelmaking Quarterly*, 1974, n° 4, p. 234-238
- 45- Hschaner (K.B.).- Reduction kinetics of iron ores by hydrogen and hydrogen methane nixtures. *Technische Mitteilungen Krupp*, 1959, v. 17, n° 6, p. 318-329
- 46- Rostovtset (S.T.), Milyutin (V.N.).- Kinetics of the reduction of flused iron ore pellets with hydrogen. *Izvest. VUZ - Chern. Met.*, July 1965, n° 7, p. 5-10
- 47- Hara (Y.), Kondo (S.).- Kinetics of reduction of iron oxide pellets with hydrogen at low temperatures. *J. Japan Institute Metals*, 1967, p. 300-310
- 48- Mazhenov (M.A.), Ryzhonkov (D.I.), Knyazev (V.F.).- Kinetic peculiarities of the reduction of iron ore pellets with hydrogen and methane. *Izvest. VUZ - Chern. Met.*, July 1965, n° 7, p. 11-15
- 49- Rushton (T.N.), Khalafalla (S.E.).- Kinetics of the initial reduction stages of magnetite in hydrogen.- United States Departament of the Interior: Bureau of Mines, 7080, 27 p.
- 50- Feinman (J.).- Kinetics of hydrogen reduction of iron ore in a batch-fluidized bed. *I&EC PROCESS DESIGN AND DEVELOPMENT*, July 1964, v. 3, n° 3, p. 241-247
- 51- Price (J.F.), Aparicio (J.E.).- Making iron oxide pellets for direct reduction. *The HYL Process - Mining Engineering*, 1981
- 52- Viramontes (R.), Berrún (J.), Mellón (K.).- Sensibilidad de las propiedades metalúrgicas evaluadas en el laboratorio de los pelets ante las principales variables de los procesos de reducción directa. V Seminario Reducción directa, Saltillo, Coah. México, 14 al 16 de octubre, 1986.: ILAFA, 1986, p.E1-E11
- 53- Barner (H.E.), Manning (F.S.), Philbrook (O.).- Theoretical analysis of hydrogen reduction of hematite in a fixed bed. *Annual Meeting of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., Dallas Texas, February 24-28, 1963.*
- 54- Warner (N.A.).- Reduction kinetics of hematite and the influence of gaseous diffusion. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, February 1963, v. 30, p. 163-176
- 55- Warner (N.A.).- Kinetics of the gaseous reduction of hematite. *Proc. Australian: 1st. Min. Metallurgical*, 1964, n° 210, p.32-57



- 56- Strangway (P.K.), Ross (H.U.).- The kinetics of hematite reduction by partially reformed natural gas. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 5, n° 3, p. 221-235
- 57- Morrison (A.L.), Wright (J.K.).- Evaluation of raw materials by simulation of direct reduction in the shaft furnace. *Transactions ISIJ*, 1986, v. 26, p. 858-864
- 58- Yagi (J.), Omori (Y.).- Theoretical analysis of the reduction of iron oxide pellets in a stationary bed. *Testsu-to-Hogane*, 1969, v. 55, n° 11
- 59- Spitzer (R.H.), Manning (F.S.), Philbrook (W.O.).- Simulation of topochemical reduction of hematite via intermediate oxides in an isothermal countercurrent reactor. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, April 1968, v. 242, p. 618-624
- 60- Guillet (L.), Eudier (M.).- Réduction d'oxyde de fer par l'hydrogène pur. *Memories Scientifiques Rev. de Metallurgie*, 1967, n° 7/8, p. 653-661
- 61- Heizman (J.).- Reduction kinetics of alpha hematite into magnetite. *Memories Scientifiques Rev. de Metallurgie*, 1972, v. 69, n° 7/8, p. 531-542
- 62- Hansen (J.P.), Rushton (T.N.), Khalafalla (S.E.).-Reduction of ferrous oxide (wustite) at high temperatures.- United States Department of the Interior: Bureau of Mines, 6712, 25 p.
- 63- Okura (A.), Matsushita (Y.).- Reduction rate of the iron ores in the fluidized bed reactor. *Tetsu-to-Hogane Overseas*, September 1964, v. 4, n° 3, p. 275-279
- 64- Venkitakrishnan (G.R.), Bhat (G.T.).- Reduction of hematite with hydrogen in fixed and fluidized beds. *J. Appl. Chem.*, December 1966, v. 16, p. 356-360
- 65- Landler (P.F.J.), Komarek (R.L.).- Reduction of wustite within the wustite phase in  $H_2-H_2O$  mixtures. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, February 1966, v. 236, p.138-149
- 66- Edmison (W.A.), Grace (R.E.).- Kinetics of near equilibrium reduction of wustite. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, November 1966, v. 236, p. 1547-1550
- 67- McKewan (W.M.).- Reduction kinetics of magnetite in  $H_2-H_2O-N_2$  mixtures. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, February 1961, v. 221, p. 140-145
- 68- 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

- 69- **Perry (H.)**.- Perry's Chemical Handbook 6th Edition: Mc Graw Hill Company, 1984
- 70- The making shaping and treating of steel 10th edition: Association Of Iron And Steel Engineers, 1988
- 71- **Smith (J.)**.- Chemical Engineering Kinetics 3th Edition: International Students Editions, 1981
- 72- **Mackowiak (J.)**.- Fisicoquímica para metalúrgicos: editorial Tecnos, S.A., 1972

