

Regularidades cinéticas de la reducción carbotérmica de la laterita ferruginosa del yacimiento Mina Martí, Nicaro

Jesús Ortiz-Bárcenas
Julio César Llópiz-Yurell

Resumen

La reducción en condiciones no isotérmicas de la mena laterítica ferruginosa de un yacimiento de Nicaro fue estudiada usando en esta ocasión como reductores carbón puro, carbón antracita y finos de carbón coque. Se empleó análisis termogravimétrico en un equipo Derivatograph Q-1500D con un régimen de calentamiento lineal hasta los 1 200 °C. Los resultados de la energía aparente de activación, cuando se empleó carbón puro, variaron desde 10 kJ/mol hasta 70 kJ/mol lo que indica que el proceso es controlado por la reacción química.

Palabras clave: Reducción carbotérmica; laterita ferruginosa; metalizados; carbón; energía de activación.

Kinetic regularities of ferruginous laterite carbothermal reduction in the Mina Martí ore body

Abstract

The reduction of ferruginous lateritic mines under non-isothermal conditions in Nicaro was analyzed using pure carbon, anthracite carbon and carbon fine coke as reducing agents. A Derivatograph Q-1500D machine which operates at heating temperatures of up to 1 200 °C was used for the thermogravimetric analysis. The results of the apparent activation energy from 10 kJ/mol to 70 kJ/mol when pure carbon was used indicates that the process is controlled by the chemical reaction.

Keywords: Carbothermal reduction; ferruginous laterite; metallized, carbon; activation energy.

1. INTRODUCCIÓN

Para obtener, a partir de la laterita ferruginosa, una materia prima metalizada con fines siderúrgicos es necesario utilizar distintos tipos de reductores. Dada la carencia de chatarra para la industria cubana en los momentos actuales resulta conveniente retomar la producción de metalizados a partir de minerales lateríticos ferruginosos, atendiendo a la existencia de cromo y níquel en su composición inicial.

En la presente investigación se utiliza el método termogravimétrico para el estudio del proceso de reducción carbotérmico de la laterita ferruginosa que no cumple las condiciones para el procesamiento metalúrgico para la obtención de níquel y cobalto, conocida en el entorno industrial como laterita ferruginosa fuera de balance (LFFB). En este caso se usa carbón puro, carbón antracita y finos de carbón coque con el objetivo de determinar el comportamiento del proceso de reducción en un régimen no isotérmico hasta 1 200 °C

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Ensayos de reducción

Los ensayos de reducción se realizaron en un termoanalizador DERIVATOGRAPH Q1500D de fabricación Húngara, en este equipo se pueden realizar investigaciones en el intervalo de temperaturas desde 20 °C hasta 1 200 °C, con una precisión de ± 1 °C. El calentamiento de las muestras se realizó de forma lineal o escalonada, con las velocidades comprendidas entre 0,5 °C /min y 50 °C/min.

El equipo determinó el peso de las muestras con una precisión de 10^{-5} g. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min para los ensayos de reducción, en el intervalo desde 25 °C hasta 1 200 °C, en atmósfera de argón, para una cantidad de muestras entre 20 mg y 80 mg.

Con la información obtenida de los termogramas se calculó la variación (disminución) del peso de la muestra con respecto a la temperatura en el tiempo, se considera esto como el grado de reducción(), así como la velocidad de este proceso (V_i); con estos datos se elaboró y representó cada uno de los ensayos planificados.

2.2 Análisis termogravimétrico

La laterita, cuya composición química se muestra en la Tabla 1, fue secada a 1 100 °C durante 120 min antes de los ensayos.

Tabla 1. Composición química de la laterita

Elementos y óxidos	Contenido %	Elementos y óxidos	Contenido %
Fe _{total}	42,7	SiO ₂	8,0
FeO	1,48	CaO	0,81
Fe ₂ O ₃	61,07	MnO	0,35
Al ₂ O ₃	5,95	NiO	0,8
MgO	6,56	P	0,05
Cr ₂ O ₃	1,92	CoO	0,04
S	0,05	PPI	12,2

PPI –pérdida por ignición

Como agentes reductores se utilizó carbón puro (con las materias extrañas siguientes, en tanto por ciento, Si=0,01; Mg=0,01 y Fe=0,001), además de carbón antracita y carbón coque, cuyas composiciones químicas se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Composición química del carbón antracita, %

Carbono fijo	Volátiles	Cenizas	Azufre
80,6	8,57	10,25	0,58

Tabla 3. Composición química de los finos de coque, %

Carbono fijo	Volátiles	Cenizas	Azufre
83,1	2,2	13,8	0,9

La cantidad de carbón necesaria para la reducción del mineral fue calculada y se consideró un exceso del 10 % sobre el estequiométrico en cada ensayo, con el fin de garantizar la completa reducción del mineral en las condiciones de trabajo.

Todos los materiales antes de ser utilizados para el estudio del proceso de reducción por el método termogravimétrico fueron molidos a una granulometría inferior a 0,074 mm y en las proporciones prefijadas fueron homogenizados durante 30 min. Los ensayos se realizaron en una atmósfera de argón, con un caudal de 450 ml/min para cada ensayo, lo cual impidió una posible reoxidación de las muestras.

Los ensayos de reducción carbotérmica realizados fueron los siguientes:

1. LFFB + carbón puro
2. LFFB + carbón antracita
3. LFFB + finos de carbón coque.

2.3. Determinación de los parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos del proceso de reducción se determinaron por la metodología propuesta en el trabajo (Serov 1978), aplicable para procesos

de reducción de minerales de hierro, los cuales están relacionados con las ecuaciones del tipo: sólido = sólido + gas. Esta metodología es similar a la planteada por Prakash (1994) y Bedolla et al. (1997).

En estos ensayos se presenta la posibilidad de calcular la energía aparente de activación de los procesos a partir de las informaciones de los termogramas, se refiere en el trabajo (Serov 1978) que estos procesos se representan mediante la ecuación de Arrhenius modificada:

$$d/dt = A_0 \exp(-E/RT)(1-x)^n \quad (1)$$

A partir de una serie de deducciones matemáticas se reduce a dos ecuaciones:

$$\ln m - 2 \ln T = A_0 - E/RT \quad (2)$$

$$\ln(1 - (1-x)^n / T^2) = B - E/RT \quad (3)$$

Siendo:

- es el grado de avance de la reacción

n- orden aparente de la reacción

E- energía aparente de activación (kJ)

A_0 y B – constantes

T- temperatura en K.

Estas ecuaciones permiten realizar el cálculo de la energía aparente de activación. Con la utilización de las curvas del análisis termogravimétrico se ordenan las dependencias de los miembros izquierdos, con respecto a $1/T$, y se obtiene una línea que representa la expresión $E = \tan \alpha \cdot 8,31 \text{ J/mol K}$, siendo α el ángulo pendiente de la tangente a la línea recta que se forma. Metodologías similares se describen en los trabajos de Prakash (1994) y de Bedolla et al. (1997)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los resultados del proceso de reducción de la laterita con los distintos tipos de reductores sólidos utilizados (carbón puro, antracita y finos de coque). En un régimen de calentamiento lineal hasta 1200°C se alcanzó un grado de reducción del 90 %, cuando se utilizó carbón puro y un 75,5 % y 55,5 %, respectivamente, con el empleo de antracita y finos de coque.

La dependencia de la velocidad de reducción de la laterita con carbón puro, en relación con la temperatura, se presenta en la Figura 2. Se muestran tres intervalos de temperaturas que corresponden a los momentos en que

se reducen los óxidos de hierro. Desde 650 °C hasta 750 °C corresponde a la transformación de hematita a magnetita, el segundo intervalo, de 800 °C hasta 950 °C, a la de magnetita a wustita y el tercero y final a la transformación de wustita a hierro metal, presente a partir de 1 000 °C, temperatura en la que ocurre, en mayor medida, la reacción del oxígeno de los óxidos de hierro con el monóxido de carbono.

Estos resultados muestran una intensificación del proceso de reducción con el aumento de la temperatura y con un mejor resultado cuando se utiliza carbón antracita con relación a los finos de carbón coque, a criterio del autor es el que pudiera adquirirse a menores costos en las condiciones del mercado nacional.

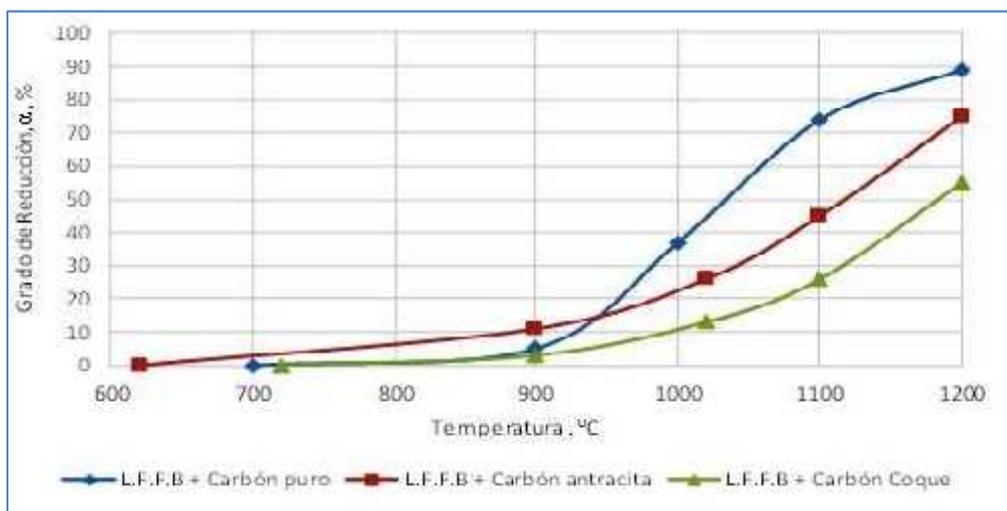


Figura 1. Dependencia del grado de reducción de la L.F.F.B., con relación a la temperatura, cuando se utilizan distintos tipos de carbones.

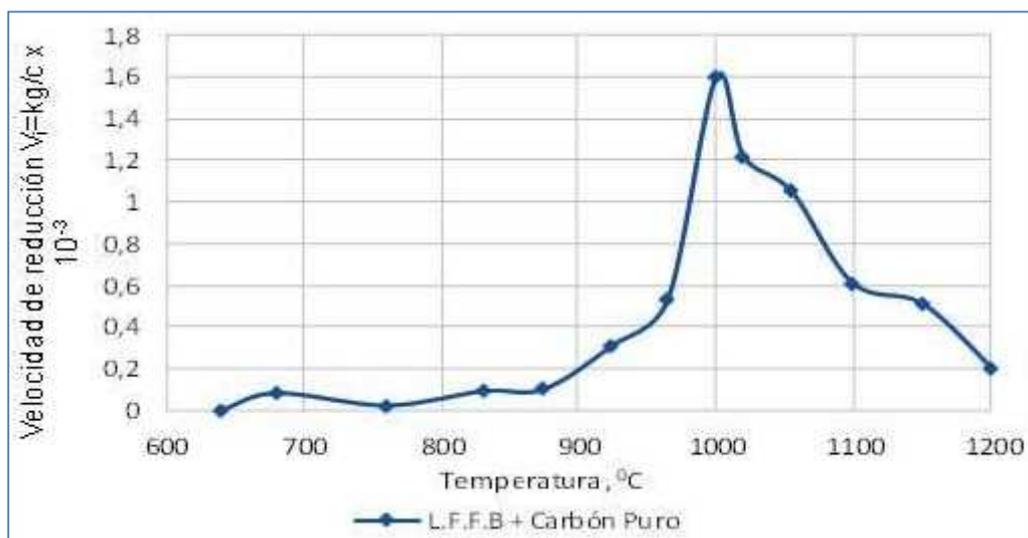


Figura 2. Dependencia de la velocidad de reducción de la L.F.F.B., con relación a la temperatura, cuando se utiliza como reductor carbón.

Para el ensayo de reducción, donde se utilizó carbón puro como agente reductor, se determinó la energía aparente de activación por la metódica descrita, esquemáticamente representada en las Figuras 3 y 4.

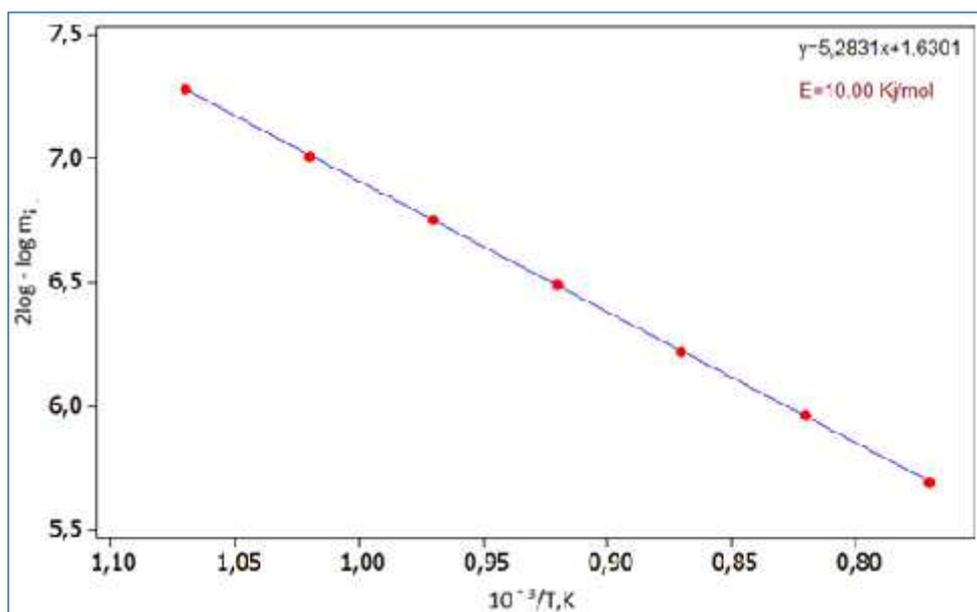


Figura 3. Determinación de la energía aparente de activación para la reducción de la laterita con carbón puro por la metódica $2\log - \log m_i$.

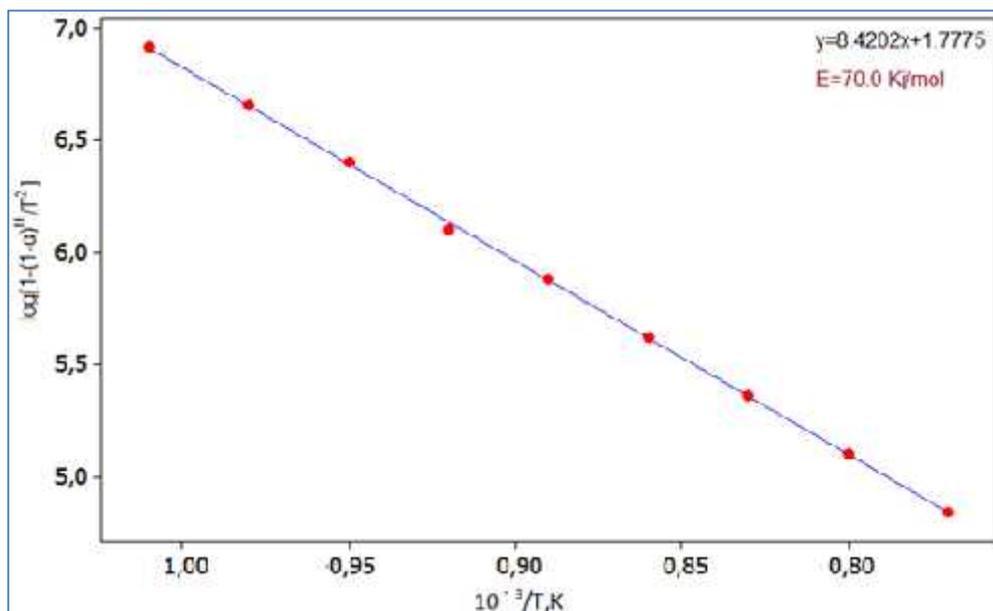


Figura 4. Determinación de la energía aparente de activación para la reducción de la laterita con carbón puro por la metódica $\log [1 - (1 -)^n / T^2]$.

El resultado de los cálculos por las ecuaciones 2 y 3 fueron de 10,0 kJ/mol y 70,0 kJ/mol, respectivamente. Resultados similares se obtuvieron por Prakash (1994) al determinar una energía aparente de activación de 12 kJ/mol y 80 kJ/mol en la reducción con carbón de un mineral de

hierro convencional, donde se utilizan los resultados de los análisis termogravimétricos. Igualmente Yang et al. (2010), cuando reduce pellets de mineral de hierro con carbón en condiciones no isotérmicas, determina valores de la energía aparente de activación desde 33,84 kJ/mol hasta 164,28 kJ/mol utilizando la ecuación modificada de Arrhenius. Ambos autores concluyen en que el proceso es controlado por la reacción química.

Los resultados muestran que el mecanismo que gobierna el proceso de reducción en las condiciones experimentales realizadas en este trabajo es la reacción química, lo que coincide con los resultados obtenidos por Prakash (1994) y Yang et al. (2010) para minerales convencionales de hierro.

El grado de reducción logrado (Figura 1) es similar a los resultados alcanzados por Ferreiro y Sánchez (2012), quienes obtienen pellets con un grado de metalización de 80,4 % y un 42,2 % de hierro metal, a partir de un mineral de origen laterítico, utilizando carbón antracita como reductor; el mecanismo de reducción de estos con carbón se completa hasta el 100 % a los 1 400 °C.

Se ha demostrado (Yang et al. 2010; Nogueira et al. 2010) que el grado de metalización para minerales convencionales de hierro, en similares condiciones experimentales, supera el 90 % de grado de metalización, lo cual confirma que la laterita es de difícil reducción.

4. CONCLUSIONES

- En un régimen de calentamiento lineal hasta 1 200 °C la laterita ferruginosa se redujo con carbón hasta un 90 %, lo que indica la posibilidad de obtención de un material metalizado a esta temperatura.
- La energía aparente de activación calculada por las metodías descritas para la reducción con carbón puro de la laterita ferruginosa resultó ser de 10 kJ/mol y 70 kJ/mol, lo cual sugiere que el mecanismo que gobierna la reacción es la reacción química.

5. REFERENCIAS

- SEROV, G. 1978: Métodos fisicoquímicos de investigaciones de procesos metalúrgicos. Instituto de Acero y Aleaciones, Moscú, 20-26.
- PRAKASH, S. 1994: Non-isothermal kinetics of iron ore reduction. Iron making *Steelmaking* 21(3): 237-243.
- BEDOLLA, E.; LEÓN, C. A. & AGUILAR, E. A. 1997: Aplicación de técnicas no isotérmicas en la reducción de tres minerales de hierro de grado commercial. *Revista de Metalurgia* 33(4): 239-249.

- YANG, X. M.; XIE, Y.S. & WANG, D. G. 2000: Reduction behavior of iron ores pellets containing carbón under non-isothermal condition. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 13(5): 1 059-1 067.
- FERREIRO, G. & SÁNCHEZ, A. 2012: Obtención de metalizados de hierro a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel de Nicaro, Cuba. *Minería y Geología* 28(1): 62-75.
- NOGUEIRA, A. E. A. & MOURAO, M.; TAKANO, C.; SANTOS, D. 2010: Effect of slag composition on iron nuggets formation from carbon composite pellets. *Materials Research* 13(2): 191-195. ISSN 1516-1439.

Jesús Ortiz-Bárceñas. jesuso@acinox.co.cu
Investigador Auxiliar. Director Centro de Dirección.
Grupo Industrial de la Siderurgia Acinox.

Julio César Llópiz-Yurell. jellopiz@quimica.uh.cu
Profesor Titular. Doctor en Ciencias Químicas.
Universidad de La Habana.