

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

Jesús Ortiz-Bárceñas
Julio C. Llopiz-Yurell

Resumen

Se estudió la reducción de la laterita ferruginosa en condiciones no isotérmicas mediante análisis termogravimétricos en un equipo Du Pont 1090 hasta una temperatura de 900 °C. Se utilizó hidrógeno como gas reductor. El resultado del cálculo de la energía aparente de activación mostró que el proceso de control está regido por la reacción química. El estudio de reducción en condiciones isotérmicas de pélets de laterita se realizó en un cilindro de acero termorresistente, con una atmósfera reductora compuesta por H₂=56,1 %; CO=37,4 %; CO₂=6,5 % a temperaturas de 890 °C y 960 °C. Se obtiene un metalizado con contenido de níquel, caracterizado mediante microscopía óptica de barrido, difracción de rayos X y microscopía óptica

Palabras clave: reducción con hidrógeno; cinética; laterita ferruginosa; energía de activación

Kinetics irregularities during the ferruginous lateritic ore reduction by hydrogen

Abstract

The objective was to study the ferruginous lateritic ore reduction process under non-isothermal conditions via a thermogravimetric analysis in a Du Pont 1090 device at up to 900 °C. Hydrogen was used as a reductive gas. The apparent activation energy calculation results indicate that the control process is governed by the chemical reaction. The study of the reduction process using pellets of this mineral under isothermal conditions was conducted in a heat-resistant steel cylinder under a reducing atmosphere composed of H₂=56,1 %, CO=37,4 % and CO₂=6,5 % at temperatures of 890 °C and 960 °C. The result was a metal with nickel content which was characterized using the scanning optical microscopy, x-ray diffraction and optical microscopy techniques.

Keywords: hydrogen-based reduction; kinetics; ferruginous laterite; activation energy

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de los minerales lateríticos ferruginosos cubanos, con fines siderúrgicos, data de los años 1910-1915 (Bethlehem Stell 1946), a partir de los cuales se obtuvo el denominado acero Mayarí, un acero de baja aleación con contenidos de cromo y níquel que se obtenía a partir de laterita ferruginosa de Pinares de Mayarí. Este acero fue utilizado en la fabricación de puentes, estructuras metálicas y otras instalaciones (CIS 1966).

Los aceros de baja aleación son aquellos que contienen menos del 8 % de elementos aleantes, por lo que son más baratos que los aceros aleados convencionales y mediante un tratamiento especial adquieren una resistencia mucho mayor que la del acero al carbono.

La obtención de aceros de construcción, a partir de minerales más ricos en hierro y con precios más bajos en el mercado, afectó la fabricación del acero Mayarí en el quinquenio mencionado. Sin embargo, a nivel mundial, actualmente el precio de las ferroaleaciones es alto y fluctuante, como también el medio ambiente es más agresivo para las construcciones metálicas sometidas al intemperismo. Por ello cobra especial interés retomar la idea de la obtención de aceros de baja aleación a partir de minerales que posean elementos de aleación natural (cromo y níquel), similares al denominado acero Corten, de amplia utilización en la actualidad (CIS 1966).

El déficit de chatarra para la industria siderúrgica induce a la búsqueda de alternativas para la obtención de productos metalizados apropiados para la producción de aceros. Es conocido que las lateritas ferruginosas de Pinares de Mayarí constituyen reservas probadas de mineral de hierro potencialmente útil para la fabricación de aceros de baja aleación. Las informaciones históricas (CIS 1966) reportan su procesamiento mediante la tecnología de altos hornos y convertidores (Bethlehem Stell 1946) con fines siderúrgicos.

Lo anterior apunta a la necesidad de estudiar las particularidades del proceso de reducción de los minerales lateríticos ferruginosos, con el objetivo de obtener materias primas metalizadas (arrabio, lupias o metalizados), a partir de los cuales se puedan obtener aceros de baja aleación.

Los tecnólogos de la industria cubana productora de níquel denominan "laterita fuera de balance" a la mena laterítica que no cumple los requerimientos de contenidos de níquel y hierro para ser asimilada por la tecnología de lixiviación ácida.

El presente trabajo tiene como objetivo determinar los parámetros cinéticos del proceso de reducción de la laterita ferruginosa fuera de balance (LFFB) del yacimiento Mina Martí, utilizando como reductor el hidrógeno mezclado con CO y CO₂, para la obtención de metalizados adecuados para la fabricación de aceros de baja aleación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Ensayos termogravimétricos

Se realizaron ensayos de reducción con hidrógeno puro en un termo-analizador Du Pont 1090, constituido por una balanza combinada con un sistema de calentamiento con registro electrónico y de dirección. El calentamiento de las muestras se realizó, de forma lineal, desde los 25 °C hasta 1 100 °C con velocidad de calentamiento de 10 °C/min y una precisión de ± 1 °C.; el peso de la muestra osciló entre 20 mg y 40 mg.

Con la información obtenida de los termogramas se calculó la variación (disminución) del peso de la muestra, con respecto a la temperatura y al tiempo de ensayo, así como la velocidad de reducción por la cantidad de oxígeno liberado.

Para los ensayos termogravimétricos, como agente reductor se utilizó hidrógeno puro, para un caudal de 350 mL/min, como el necesario para que ocurra la completa reducción de las muestras en un régimen donde exista una difusión óptima del hidrógeno entre las partículas de las muestras.

La laterita utilizada para los ensayos fue previamente molida hasta una granulometría inferior a 74 μ m y secada a 1 100 °C durante 120 min. La composición química de la laterita analizada se representa en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la LFFB

Elementos y óxidos	Contenido, %	Elementos y óxidos	Contenido %
Fe_{total}	42,7	SiO₂	8,0
FeO	1,48	CaO	0,81
Fe₂O₃	61,07	MnO	0,35
Al₂O₃	5,95	NiO	0,8
MgO	6,56	P	0,05
Cr₂O₃	1,92	CoO	0,04
S	0,05	PPI	12,2

PPI: pérdida por ignición.

2.2. Ensayos con hidrógeno mezclado con CO y CO₂

Se realizaron ensayos de reducción con hidrógeno, en mezclas con CO y CO₂, en las proporciones de H₂=56,1 %; CO=37,4 %; CO₂=6,5 %, con un caudal de 0,5 mL/min. Se utilizó un cilindro de doble pared construido de acero termorresistente, con dimensiones aproximadas de 4 cm de diámetro y 50 cm largo; el mismo se introdujo en un horno de laboratorio con cámara vertical a la temperatura de trabajo.

Durante los ensayos se siguió el procedimiento siguiente:

1. Calentamiento del cilindro sin carga hasta la temperatura de trabajo en atmósfera de nitrógeno.
2. Introducción de las muestras de 80 g de laterita ferruginosa en forma de pélets (2-6 mm).
3. Reducción de los pélets a las temperaturas de 890 °C y 960 °C en un régimen de calentamiento isotérmico, a tiempos de retención de: 30; 45 y 60 min, respectivamente.
4. Enfriamiento de las muestras en una atmósfera de nitrógeno.
5. Pesada de la muestra reducida al finalizar cada ensayo.
6. Cálculo del por ciento de metalización mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Metalización del hierro} = \text{Fe}^0 / \text{Fe}_t \cdot 100 \%$$

Donde Fe⁰ y Fe_t: Contenido de hierro metálico e hierro total, respectivamente.

La caracterización cualitativa de las muestras reducidas en el cilindro de doble pared se obtuvo con ayuda de un difractorómetro Phillips con microprocesador PW 1710, y los espectros composicionales, en un microscopio electrónico de barrido, modelo YSM-840, con analizador Link AN-10 0000.

2.3. Energía aparente de activación

Los parámetros cinéticos del proceso de reducción se determinaron por la metodología propuesta por Serov (1978), aplicable a procesos de reducción de minerales de hierro, los mismos están relacionados con las ecuaciones del tipo: sólido = sólido + gas. Esta metodología es similar a la planteada por Prakash (1994) y Bedolla (1997).

Los autores antes citados presentan la posibilidad de calcular la energía aparente de activación de los procesos a partir de la información de los termogramas; estos procesos se representan mediante la ecuación de Arrhenius modificada:

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

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

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

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

Donde:

α - es el grado de reducción.

n - orden aparente de la reacción.

E - energía aparente de activación (kJ).

A_0 y B - constantes.

T - temperatura en K.

Estas ecuaciones permiten calcular la energía aparente de activación mediante las curvas termogravimétricas. Ordenando las dependencias de los miembros izquierdos, con respecto a $1/T$, se obtiene una línea que representa la expresión:

$$E = \tan \alpha \cdot 8,31 \text{ J/mol K} \quad (4)$$

Donde α es el ángulo pendiente de la tangente a la línea recta que se forma.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 expone el resultado de los ensayos de reducción con hidrógeno mezclado ($H_2=56,1$ %; $CO=37,4$ %; $CO_2=6,5$ %) de la laterita fuera de balance.

Tabla 2. Porcentajes de metalización

ENSAYOS	1	2	3	4
Peso inicial (g)	80	80	80	80
Temperatura (°C)	890	890	960	960
Duración (min)	30	45	45	60
Fe_t (%)	69,17	69,03	70,77	70,49
Fe^{II} (%)	33,0	33,96	29,27	26,80
Fe⁰ metal (%)	28,88	30,11	35,72	38,71
Ni⁰ metal (%)	0,91	0,90	0,90	0,94
Metalización del Fe (%)	41,8	43,7	50,5	55,0

3.1. Método termogravimétrico

En las Figuras 1 y 2 se observa que a los 410 °C comienza el proceso de reducción y a los 900 °C el 97% de la muestra se ha reducido. El proceso ocurre en dos etapas. En la Figura 2, el primer pico (a 465 °C) está relacionado con la reducción del Fe_2O_3 hasta Fe_3O_4 mientras que el

segundo (a 700 °C) se asocia con la reducción del Fe_3O_4 hasta FeO y a la formación de hierro metálico hasta los 900 °C.

Los valores de energía de activación obtenidos, según las ecuaciones 2 y 3, fueron de 24,0 kJ/mol y 25,0 kJ/mol, respectivamente (Figuras 3 y 4). Resultados similares obtuvieron Prakash (1994) y Bedolla (1997) al estudiar, por el método termogravimétrico, el proceso de reducción de pélets de minerales de hierro convencionales. Estos valores muestran que el mecanismo de control de la reacción del proceso de reducción, en este caso, es regido por la reacción química.

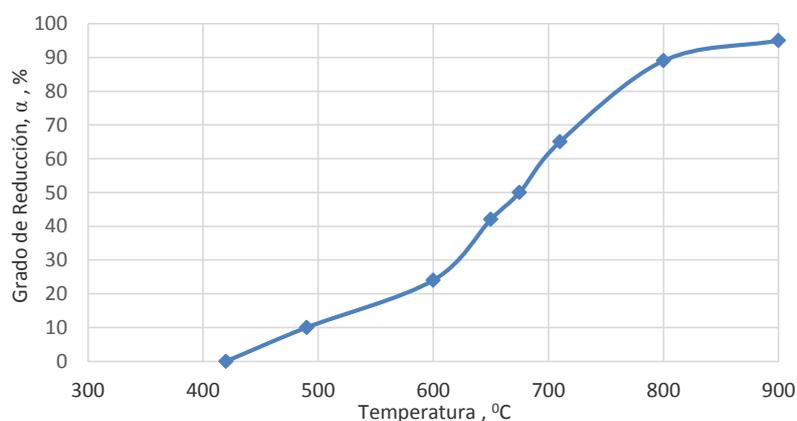


Figura 1. Comportamiento de la reducción con hidrógeno de la LFFB.

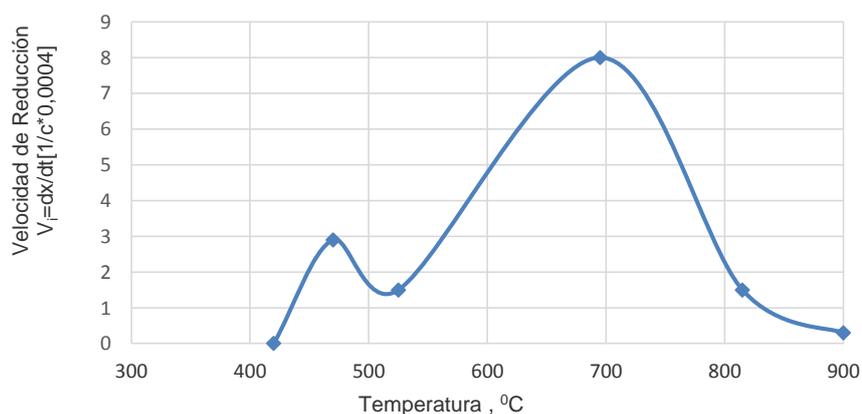


Figura 2. Comportamiento de la velocidad de reducción de la LFFB cuando se utiliza hidrógeno

Al reducir óxidos de hierro con hidrógeno, Pineau (2006) determina que la energía aparente de activación de la reducción de la hematita a magnetita es de 76 kJ/mol y la reducción de la magnetita a hierro metal, de 39 kJ/mol. Haitao (2013) reduce con hidrógeno, hasta temperatura de 1 200 °C, partículas suspensas de un concentrado de

magnetita y obtiene energía aparente de activación de 463 kJ/mol en condiciones experimentales distintas.

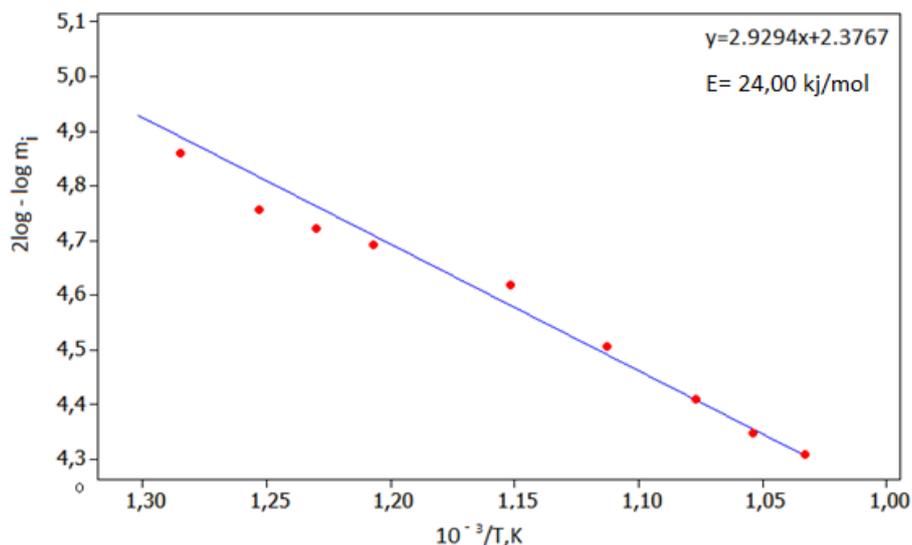


Figura 3. Energía aparente de activación por la metódica $2\log - \log m_i$.

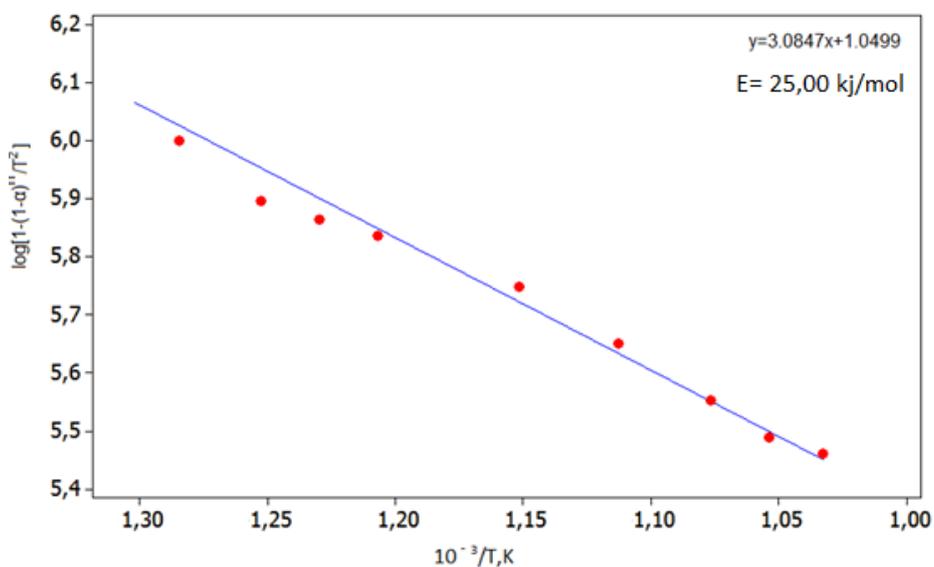


Figura 4. Energía aparente de activación por la metódica $\log[1-(1-a)^n/T^2]$

3.2. Resultados de los ensayos en el cilindro de doble pared

Los resultados de los ensayos de reducción de la LFFB, mediante una mezcla de gases reductores de $H_2=56,1\%$; $CO=37,4\%$; $CO_2=6,5\%$, muestran el mayor grado de metalización del hierro a $960\text{ }^\circ\text{C}$, durante 60 min, el cual es igual a 55% (Tabla 2) logrando solo un $38,71\%$ de hierro metal y un $0,94\%$ de níquel metal, lo que demuestra que, en las condiciones experimentales utilizadas, no se obtiene un elevado grado de metalización.

Moo (2008) propone una tecnología que, con la utilización de hidrógeno en la mezcla, se disminuye la emisión en un 38 % de CO_2 y se logran nuevos datos sobre la cinética del proceso de reducción en el rango de temperaturas de $900\text{ }^\circ\text{C}$ - $1400\text{ }^\circ\text{C}$.

El análisis por difracción de rayos X de los pélets reducidos mostró la presencia de hierro metálico y de $\text{FeO}(\text{Cr Al})_4$, una especie de aluminocromita representado en la Figura 5.

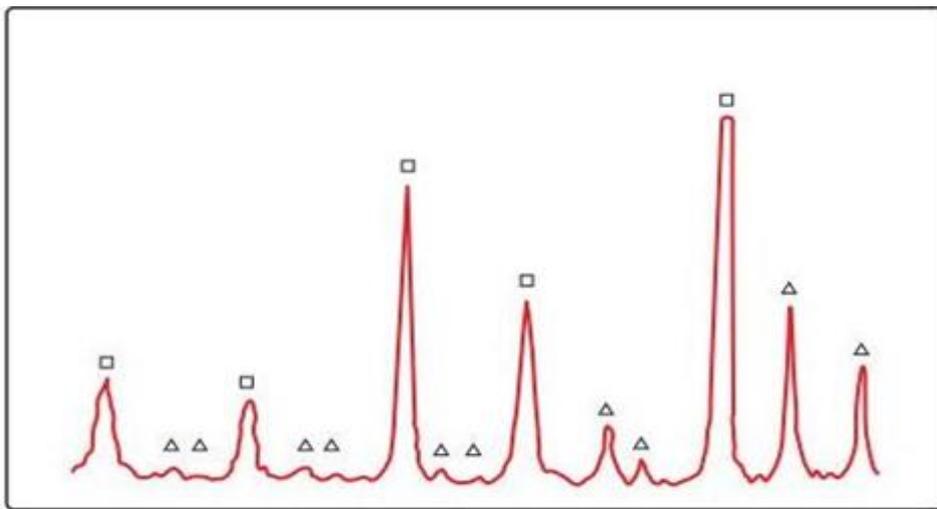


Figura 5. Análisis por difracción de rayos X de un pélet metalizado a $960\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min. Especies identificadas hierro metal □ - Fe y aluminocromitas Δ- $\text{FeO}(\text{Cr Al})_4$.

La Figura 6 representa el espectro composicional del pélet metalizado, se destaca la presencia de hierro metal, y las trazas predominantes de gangas, silicio y aluminio, estos últimos identificados en los análisis de rayos X. El níquel metalizado se presenta asociado al hierro (Ortiz 1988; Jan 1980) donde se forma una solución sólida de hierro y níquel durante el proceso de reducción. En el estudio no se notó adhesión entre los pélets, lo que manifiesta que no se produjeron microfusiones ni procesos de sinterización.

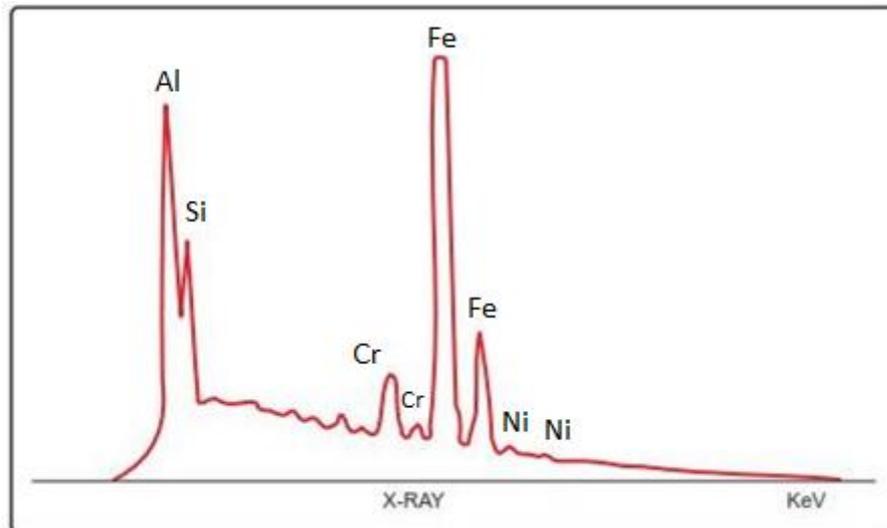


Figura 6. Análisis por microscopía electrónica de barrido de un pélet metalizado a 960 °C durante 60 min. Se identifican en el espectro composicional el hierro y el níquel asociado.

4. CONCLUSIONES

1. La laterita ferruginosa fuera de balance es una mena de hierro de difícil metalización cuando se utilizan, como agentes reductores, el hidrógeno y el monóxido de carbono hasta temperaturas de 960 °C.
2. La alta refractariedad del metalizado obtenido es atribuible a la presencia en este de silicatos de magnesio y aluminocromitas.
3. El proceso de reducción con hidrógeno de la laterita ferruginosa fuera de balance es regido por la reacción química, según evidencian los valores de energía de activación obtenidos con las metodologías utilizadas.

5. REFERENCIAS

- BEDOLLA, E.; LEÓN, C. A. & AGUILAR, E. A. 1997: Aplicación de técnicas no isotermicas en la reducción de tres minerales de hierro de grado commercial. *Metalurgia* 33(4): 239-249.
- BETHLEHEM STELL. 1946: Export Corporation Catalog 180. New York, 16-20 p.
- CIS. 1966: Características y aplicaciones del acero Mayarí. Informe del Centro de Investigaciones Siderúrgicas, Nicaro.
- HAITAO, W. & SONN, H. 2013: Hydrogen reduction kinetics of magnetite particles *Metallurgical and Materials Transactions* 44(1): 133-135.
- JAN DAO. 1980: *Reducción conjunta de óxidos de hierro, níquel y cobalto en condiciones no isotérmicas*. Instituto del Acero y Aleaciones. Moscú, 37-47.

- MOO, E.; SOHN, H. & GILSOO, H. 2008: Suspension reduction technology for iron making with low energy requirement and CO₂ emission. University of Utah. *Metal*. 1-6
- ORTIZ, J.; VASILEVNA, V.; LARREA, M. & CORES, A. 1988: Regularidades cinéticas en el proceso de reducción conjunta de óxidos de níquel y de hierro en condiciones no isotérmicas. *Metalurgia* 24(6): 367-371.
- PINEAU, A.; KANARI, N. & GABALLAN, I. 2006: Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. *Thermochimica Acta* 447: 89-100.
- PRAKASH, S. 1994: Non-isothermal kinetics of iron ore reduction. *Iron making Steelmaking* 21(3): 237-243.
- SEROV, G. 1978: Métodos fisicoquímicos de investigaciones de procesos metalúrgicos. Instituto de Acero y Aleaciones. Moscú.

Jesús Ortiz-Bárceñas. jesus@sime.cu
Ingeniero Metalúrgico. Máster en Ciencias Técnicas. Investigador Auxiliar
Grupo Empresarial Sidero Mecánico (GESIME), La Habana, Cuba.

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