



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

EFFECTO DE LA ACTIVACIÓN MECÁNICA SOBRE LA CINÉTICA DE REDUCCIÓN
CON HIDRÓGENO DE UN CONCENTRADO MINERAL DE MAGNETITA

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales
presenta:

Juan Ruiz Ornelas

Director de Tesis

Dr. Ricardo Morales Estrella

Co-Asesora:

Dra. Noemí Ortiz Lara

Morelia, Michoacán, México. Marzo de 2017

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	v
ABTSTRACT	v
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Hipótesis	2
CAPÍTULO II REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Activación mecánica	4
2.1.1 Efecto de la activación mecánica en el procesamiento de minerales	4
2.1.2 Efecto de la activación mecánica en hematita (Fe_2O_3)	5
2.2 Reacciones sólido-gas	8
2.2.1 Análisis termo-gravimétrico (TGA)	9
2.2.2 Velocidad aparente de reacción	10
2.2.3 Etapa controlante	11
2.2.4 Velocidad intrínseca de reacción	13
2.2.5 Ley de Arrhenius	14
2.3 Reducción de óxidos de hierro	17
2.3.1 Reducción con H_2 y CO	17
2.3.2 Diagramas Fe-O y Fe-O-H	20
2.3.3 Rutas de reacción del sistema Fe-O-H en función de T	22
2.4 Fenómeno de Nucleación y crecimiento	23
2.4.1 Mecanismo de nucleación y crecimiento	24
2.4.2. Nucleación y crecimiento en la reducción de óxidos de hierro	25
2.4.3 Modelo de Avrami-Erofeev	25
2.4.4 Parámetro de Avrami	26
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	27
3.1 Molienda mecánica	27
3.2 Distribución de tamaño de partícula	27
3.4 Difracción de rayos X	27
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28

3.6 Análisis termo-gravimétrico (TGA)	28
3.6.1 Temperatura de inicio de reacción	29
3.6.2 Reacción química como etapa controlante	30
3.6.3 Velocidad intrínseca de reacción	30
3.7 Modelado matemático	31
3.8 Caracterización post-reducción	32
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1 Activación mecánica	33
4.1.1 Cambio de morfología	33
4.1.2 Cambio de tamaño de partícula	34
4.1.3 Micro-deformación	35
4.2 Análisis Termo-gravimétrico	38
4.2.1 Efecto de la molienda sobre la temperatura de inicio de reacción	40
4.2.2 Efecto del espesor de la capa de polvo sobre la velocidad de reacción	42
4.2.3 Efecto del flujo de H_2 sobre la velocidad de reacción	42
4.2.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción	43
4.2.5 Determinación de parámetro de Avrami	46
4.2.6 Velocidad intrínseca de reacción	49
4.3 Caracterización micro-estructural	52
4.3.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
4.4 Modelo cinético	55
4.5 Efecto de la temperatura sobre el recocido de defectos cristalinos	57
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
Anexo A: Cálculo del hidrógeno excedente	64
Anexo B: Memoria de congreso - EPD Congress 2016	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Efecto del tiempo de molienda en la mezcla grafito-hematita.....	5
Figura 2.2 Curvas TG y DTG de la muestra inicial y las muestras molidas 1, 3 y 9 h...	6

Figura 2.3 Cambio de morfología en las partículas antes de la molienda (a) y después de 9h de molienda (b).....	6
Figura 2.4 Patrones de difracción de hematita no activada (0h) y hematita activada (1h, 3h y 9h).....	7
Figura 2.5 Curvas de reducción de la hematita no activada (a) y hematita molida 9 h (b)...	8
Figura 2.6 Esquema de una termo-balanza para análisis termo-gravimétrico.....	9
Figura 2.7 Esquema de cómo ocurre una reacción sólido-gas en una partícula sólida.....	11
Figura 2.8 Esquema de un proceso consecutivo limitado por la velocidad más lenta.....	12
Figura 2.9 Representación de cómo la temperatura y el tamaño de pellet determinan la etapa controlante del proceso.....	13
Figura 2.10 Esquema de la energía de activación durante la transformación de productos a reactivos en una reacción.....	14
Figura 2.11 Sensibilidad de la velocidad intrínseca de reacción (k) con respecto a la energía de activación (E).....	15
Figura 2.12 Curvas de Arrhenius para la reducción de magnetita con hidrógeno: Diferencias reportadas en la energía de activación aparente.....	16
Figura 2.13 Cambio en la energía de activación indicando un cambio en el mecanismo de reducción.....	16
Figura 2.14 Efecto de usar H ₂ ó CO en la reducción de hematita y magnetita a 1000°C....	18
Figura 2.15 Energía libre de las reacciones del sistema Fe-O-H.....	19
Figura 2.16 Constante de equilibrio de las reacciones del sistema Fe-O-H.....	20
Figura 2.17 Diagrama de equilibrio del sistema Fe-O.....	21
Figura 2.18 Diagrama de equilibrio del sistema Fe-H-O.....	21
Figura 2.19 Ruta de reacción con formación parcial de wüstita entre 450°C y 570°C.....	22
Figura 2.20 Ruta de reducción de magnetita en función de la temperatura.....	23
Figura 2.21 Curvas de reducción típicas del fenómeno de nucleación y crecimiento en temperatura baja (a) y temperatura alta (b).....	25
Figura 3.1 Termobalanza Setaram Setsys Evolution 16/18.....	29
Figura 3.2 Esquema de la metodología experimental del presente trabajo.....	32
Figura 4.1 Cambio de morfología debido a la molienda mecánica. Concentrado no molido (a), concentrado molido 8 h (b).....	34
Figura 4.2 Distribución de tamaño de partícula del concentrado no molido (CNM) y el concentrado molido 8 h (CM8H).....	35

Figura 4.3 Tamaño de partícula promedio en función del tiempo de molienda.....	36
Figura 4.4 Ensanchamiento de los picos de difracción.....	37
Figura 4.5 Micro-deformación de la red en función del tiempo de molienda.....	37
Figura 4.6 Curvas de reducción no isotérmica del concentrado no molido y los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8 h.....	38
Figura 4.7 Curvas de reducción no isotérmica: inicio de la reacción.....	39
Figura 4.8 Curvas de velocidad de conversión del concentrado no molido y los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8 h.....	40
Figura 4.9 Curvas de velocidad de conversión: primeras etapas de la reducción.....	40
Figura 4.10 Efecto del espesor de la película de polvo.....	41
Figura 4.11 Efecto del flujo de hidrógeno.....	42
Figura 4.12 Efecto de la temperatura sobre la reducción de concentrado molido 8 h.....	43
Figura 4.13 Efecto de la temperatura sobre la reducción de concentrado no molido.....	44
Figura 4.14 Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la energía libre de reducción de hematita y magnetita.....	45
Figura 4.15 Determinación del parámetro de Avrami a partir de los datos experimentales del concentrado molido 8 h.....	47
Figura 4.16 Determinación del parámetro de Avrami a partir de los datos experimentales del concentrado no molido.....	48
Figura 4.17 Determinación de la constante de velocidad aparente para el concentrado molido 8 h usando $n=2.5$	49
Figura 4.18 Determinación de la constante de velocidad aparente para el concentrado no molido usando $n=2.5$	50
Figura 4.19 Curva de Arrhenius del concentrado molido 8 h y el concentrado no molido...50	
Figura 4.20 Evidencia de sinterización severa en el concentrado no molido (a) y el concentrado molido 8 h (b).....	53
Figura 4.21 Imágenes SEM electrones secundarios de productos de reducción no esferoidales.....	53
Figura 4.22 Agujas de Fe encontradas entre algunos productos de reducción.....	54
Figura 4.23 EDS de una aguja de Fe y sus alrededores.....	54
Figura 4.24 Comparativa entre el modelo y datos experimentales.....	57
Figura 4.25 Ciclo térmico de calentamiento real en atmosfera inerte.....	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Resultados de Whilliamson-Hall para micro-deformación (σ) y tamaño de cristal (d).....	37
Tabla 4.2 Resultados de Whilliamson-Hall para perfil Pseudo-Voigt	38
Tabla 4.3 Temperatura de inicio de reducción para diferentes tiempos de molienda.....	41

RESUMEN

Se estudió el efecto de la activación mecánica sobre la cinética de reducción con hidrógeno de un concentrado de magnetita. El concentrado de magnetita fue molido por 8 h en un molino de bolas planetario. Después de 8 h de molienda el tamaño de partícula se redujo de 14 a 4.4 μm , resultando en una micro-deformación de la red de 0.3. Se realizaron experimentos de reducción isotérmica enfocándose en la reacción química como etapa controlante del proceso eliminando efectos de transferencia de masa externa y usando una capa de partículas delgada para eliminar resistencia por difusión intersticial. En consecuencia, aproximadamente 2 mg de magnetita fueron reducidos a diferentes temperaturas con suficiente flujo de hidrógeno. El concentrado de magnetita y los productos de reducción fueron analizados por SEM y XRD. Se encontró que la temperatura de inicio de reacción disminuyó de 587 a 500 K (314 a 227 °C) debido a la activación mecánica. La energía de activación de la reducción con hidrógeno del concentrado activado disminuyó aproximadamente 10% con respecto al concentrado original. En vista de los resultados, se estableció una expresión de velocidad de reacción basada en el modelo de nucleación y crecimiento con un parámetro de Avrami de $n=2.5$.

Palabras clave: magnetita, reducción, cinética, activación mecánica, hidrógeno.

ABSTRACT

The effect of mechanical activation on the reduction kinetics of magnetite concentrate by hydrogen was studied. The magnetite concentrate was milled for 8 h in a planetary ball-mill. After 8 h of milling, the average particle size was reduced from 14 to 4.4 μm , resulting in a

lattice microstrain of 0.3. Isothermal reduction experiments were conducted to focus on the chemical reaction as the rate controlling factor by eliminating external mass transfer effects and using a thin layer of particles to remove interstitial diffusion resistance. Thus, about 2 mg of magnetite powder were reduced at different temperatures under a sufficient flow of hydrogen. The magnetite concentrate and reduction products were analyzed by SEM and XRD. It was found that the onset reduction temperature decreased from 587 to 500 K (314 to 227 °C) due to the mechanical activation. The activation energy for hydrogen reduction of the activated concentrate decreased about 10% compared with the as-received concentrate. In view of the results, a reaction rate expression was established based on the nucleation and growth model with an Avrami parameter $n = 2.5$.

Keywords: magnetite, reduction, kinetics, mechanical activation, hydrogen.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

La reducción directa de óxidos de hierro mediante el uso de un gas reductor implica una serie de reacciones heterogéneas simultáneas que dificultan el estudio de su cinética. Además, en la literatura existen discrepancias entre trabajos publicados acerca de su cinética intrínseca de reducción. Esto principalmente se debe a diferentes condiciones experimentales como distintos reactivos sólidos, de origen mineral o sintético, grado de pureza, rangos de temperatura estudiados, tamaños de partícula, etc. El equilibrio del sistema Fe-O-H ha sido ampliamente estudiado, y las rutas de reacción en equilibrio son bien conocidas. No obstante, en la literatura existe evidencia de rutas de reducción distintas a las convencionales, con presencia de wüstita en temperaturas menores de lo habitual. En ocasiones, un modelo de reducción global es usado debido a la dificultad de separar el aporte individual de cada reacción.

Recientemente existe un creciente interés científico por la activación mecánica en sistemas sólido-gas, debido a que se ha demostrado que tiene un efecto positivo en la cinética de muchas reacciones y en algunas ocasiones favorece la ocurrencia de una reacción a temperatura menor de lo normal, no obstante, el efecto de la activación mecánica sobre la cinética de reducción de magnetita aún no ha sido estudiado. En el presente trabajo se estudió la cinética de reducción de un concentrado mineral de magnetita sometido a activación mecánica por molienda y se comparó con la cinética de reducción de un concentrado de referencia que no fue sometido a molienda. Se tuvo especial cuidado en eliminar los efectos de transferencia de masa externos y la resistencia a la difusión, con el fin de asegurar a la reacción química como etapa controlante del proceso de reducción.

1.1 Justificación

La activación mecánica ha demostrado mejorar la cinética de muchas reacciones sólido-gas, y tiene un gran número de aplicaciones potenciales. El principal motivo de estudiar el efecto

de la activación mecánica sobre la cinética de reacciones químicas es interés científico. Existe abundante investigación en torno a la activación mecánica en la cinética de reducción, lixiviación y descomposición de muchos minerales. No obstante, el efecto de la activación mecánica sobre la cinética de reducción de magnetita aún no ha sido estudiado, posiblemente debido a la dificultad de estudiar la cinética intrínseca de reducción.

1.2 Objetivos

El objetivo general de éste trabajo es estudiar el efecto de la activación mecánica sobre la cinética de reducción con hidrógeno de un concentrado mineral de magnetita. Para ello es necesario alcanzar los siguientes objetivos particulares:

1. Activar mecánicamente el concentrado de magnetita con un molino de bolas planetario hasta inducir una considerable micro-deformación de la red cristalina.
2. Establecer las condiciones experimentales (espesor de la película de polvo y flujo de gas reductor) a fin de lograr la velocidad de la reacción química como el mecanismo controlante.
3. Estudiar la cinética de reducción del concentrado activado y compararla con la cinética de concentrado no activado de referencia.
4. Calcular la energía de activación derivada de la velocidad intrínseca de reacción.
5. Establecer una expresión matemática que describa la velocidad de reacción del sistema.
6. Determinar el efecto de la activación mecánica sobre la energía de activación y la cinética de reducción.

1.3 Hipótesis

La energía transferida al sólido durante la molienda mecánica se almacena en forma de defectos cristalinos y amorfización de la red cristalina. Si la energía almacenada es lo

suficientemente grande, al momento de que la interface de reacción llegue a la zona de energía libre extra, se disminuirá la barrera energética del sistema, es decir, disminuirá la energía de activación. Además, aumentará la velocidad de reacción y disminuirá la temperatura necesaria para que comience la reacción.

CAPÍTULO II REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Activación mecánica

La activación mecánica es un término usado para describir la inducción de defectos cristalinos y la reducción de tamaño de partícula por molienda mecánica. Dependiendo de las condiciones de molienda, pueden ocurrir fenómenos de fractura, soldadura en frío, amorfización, aleado mecánico e incluso reacciones químicas [1]. Para que la molienda sólo genere defectos en el cristal es necesario que no ocurra ninguna reacción química ni aleado mecánico.

2.1.1 Efecto de la activación mecánica en el procesamiento de minerales

La activación mecánica ha demostrado aumentar la velocidad de reacción de muchos sistemas. Se ha reportado que la activación mecánica acelera la cinética de lixiviación [2, 3] de varios sulfuros y óxidos minerales, intensifica la oxidación [4] y la descomposición [5] de sulfuros. El efecto de disolución mejorada es atribuido a la micro-topografía que se genera en la superficie de las partículas sólidas durante la molienda. La micro-topografía aumenta la velocidad de disolución e incluso se ha reportado que disminuye aproximadamente 20% la energía de activación para la disolución con respecto a regiones de superficie plana [6].

El efecto positivo que tiene la activación mecánica sobre la cinética de muchas reacciones se atribuye principalmente al aumento de área superficial específica [3], micro-deformación de la red cristalina [7], amorfización del sólido [2] y micro-topografía [6] que se generan durante la molienda mecánica por que la energía de molienda es parcialmente transferida y almacenada en el sólido en forma de defectos cristalinos.

2.1.2 Efecto de la activación mecánica en hematita (Fe_2O_3)

Tahmasebi y col. [7] han demostrado que la molienda mecánica a temperatura ambiente de mezclas grafito-hematita en atmósfera de argón permite la reducción de la hematita a magnetita a temperatura ambiente, al menos de forma parcial. Caracterizando por difracción de rayos X (XRD) las muestras molidas por diferentes tiempos de molienda, demostraron que el pico principal de la fase grafito disminuye drásticamente después de 2 horas de molienda, y deja de ser detectable después de 10 h de molienda, cuando los picos de magnetita comienzan a hacerse presentes, como se muestra en la figura 2.1.

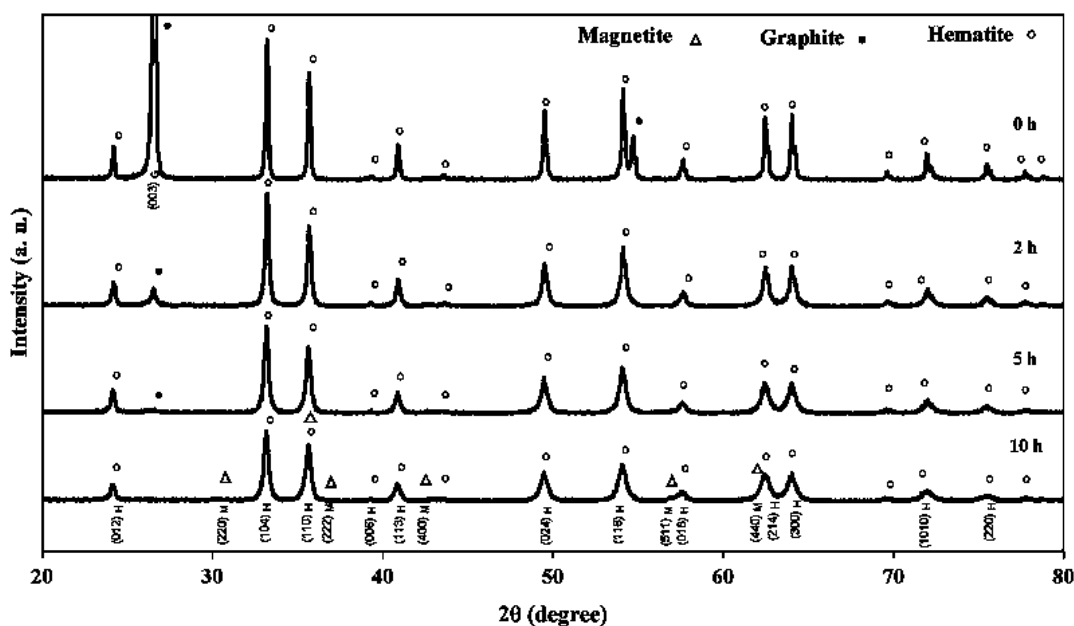


Figura 2.1 Efecto del tiempo de molienda en la mezcla grafito-hematita [7].

Por otra parte, Pourghahramani y Forssberg [8] estudiaron el efecto de la activación mecánica en la reducción de hematita. Variando el tiempo de molienda (0-9 h) obtuvieron varias muestras con distinto grado de activación. Mediante el uso de análisis térmico diferencial (DTA) redujeron aproximadamente 95 mg de hematita con 100 mL/min de hidrógeno. Demostraron que al aumentar el tiempo de molienda disminuye la temperatura necesaria para que la reacción comience. Después de 9 h de molienda, la temperatura de inicio de reacción disminuyó 90 °C con respecto a la muestra no molida, como se muestra en la figura 2.2. Además, para estudiar el cambio de morfología en las partículas debido a la molienda, los

polvos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y los resultados se muestran en la figura 2.3. Puede apreciarse que la forma angular de las partículas grandes iniciales se pierde con la molienda dando lugar a partículas esféricas finas que tienden a formar aglomerados. Éste tipo de aglomerados son muy comunes en molienda en seco para tiempos de molienda relativamente grandes.

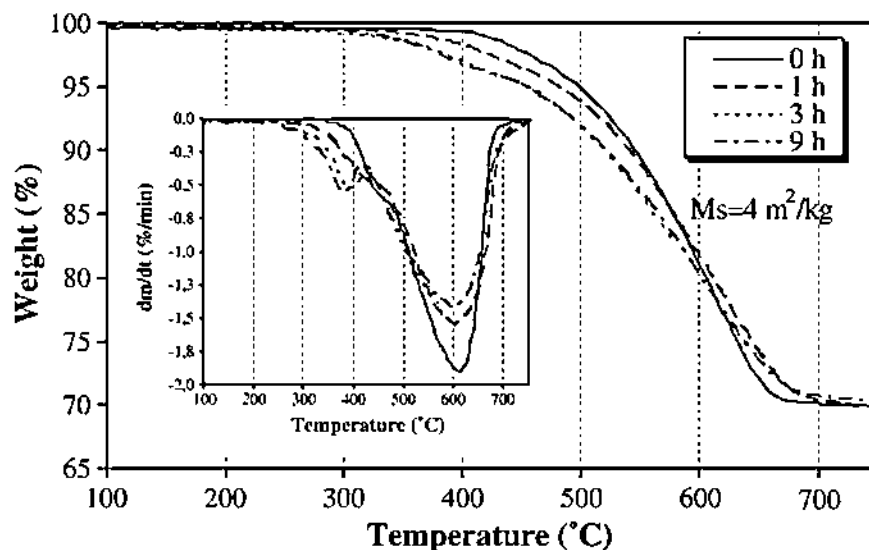


Figura 2.2 Curvas TG y DTG de la muestra inicial y las muestras molidas 1, 3 y 9 h [8].

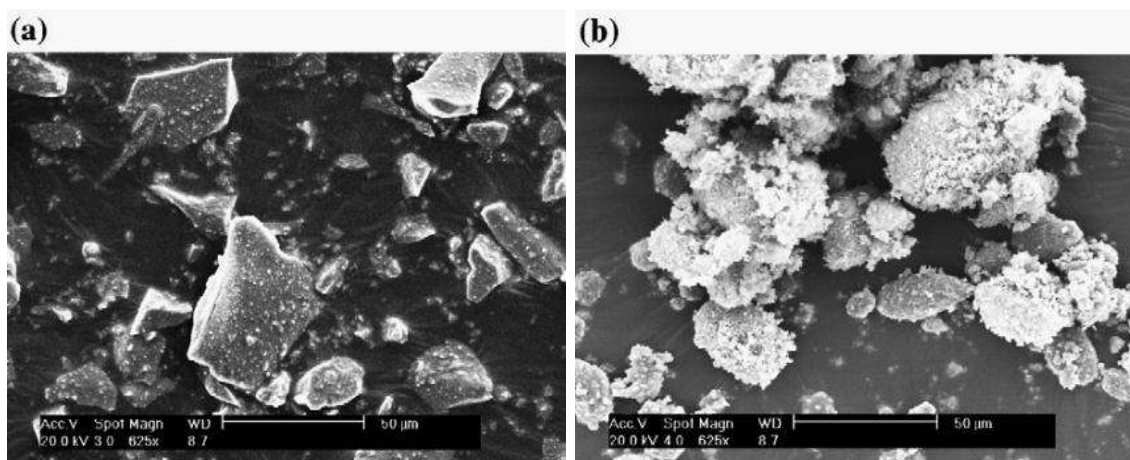


Figura 2.3 Cambio de morfología en las partículas antes de la molienda (a) y después de 9h de molienda (b) [8] .

En investigación posterior, Pourghahramani y Forssberg [9] estudiaron la cinética de reducción con hidrógeno de hematita activada mecánicamente. Mediante métodos no-isotérmicos estudiaron la cinética de reducción desde temperatura ambiente hasta 850 °C a

tres distintas velocidades de calentamiento (10, 15 y 20 °C/min) reduciendo 95 mg de hematita con 100 mL/min de hidrógeno puro en cada corrida experimental. Los cambios estructurales fueron estudiados por difracción de rayos X (XRD) para seguir la evolución de la cantidad de defectos cristalinos inducidos en función del tiempo de molienda así como para estudiar las fases presentes en distintas etapas de la reducción. En la figura 2.4 puede apreciarse que al aumentar el tiempo de molienda puede observarse un continuo ensanchamiento de los picos de difracción así como una continua disminución de su altura. Esto indica un aumento en el desorden de la red cristalina y una disminución en el tamaño de cristal, así como la presencia de otros defectos cristalinos como dislocaciones, defectos puntuales o incluso amorfización del cristal.

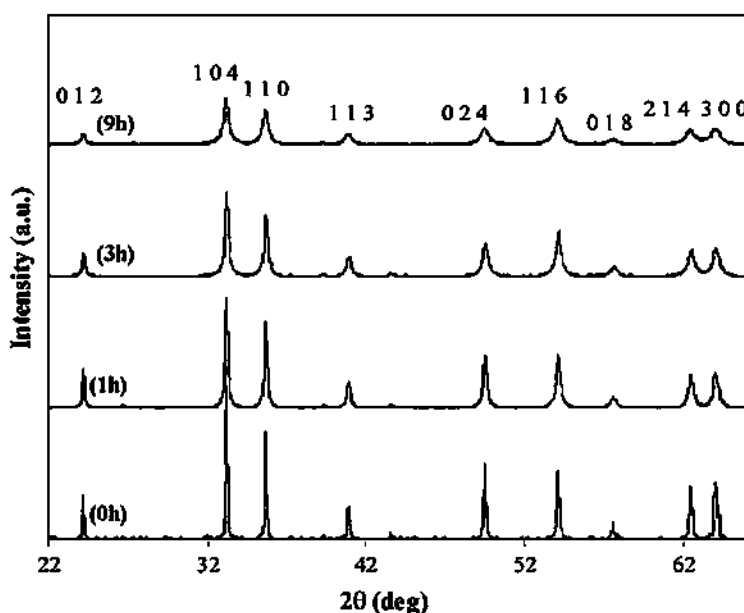


Figura 2.4 Patrones de difracción de hematita no activada (0h) y hematita activada (1h, 3h y 9h) [9]

Las curvas de reducción de la hematita no activada y la hematita molida 9 h se muestran en la figura 2.5. Las curvas de la hematita molida 9h (figura 2.5 b) presentaron regiones casi planas en forma de mesetas alrededor de una fracción de reducción $\alpha=0.11$, que corresponde a la transformación total de hematita a magnetita. Además, la primera etapa de pérdida de peso es más pronunciada en las muestras activadas que en las no activadas. Esto indica que la activación mecánica mejora la resolución de dos eventos de reducción simultáneos que se empalman en las curvas de las muestras no activadas.

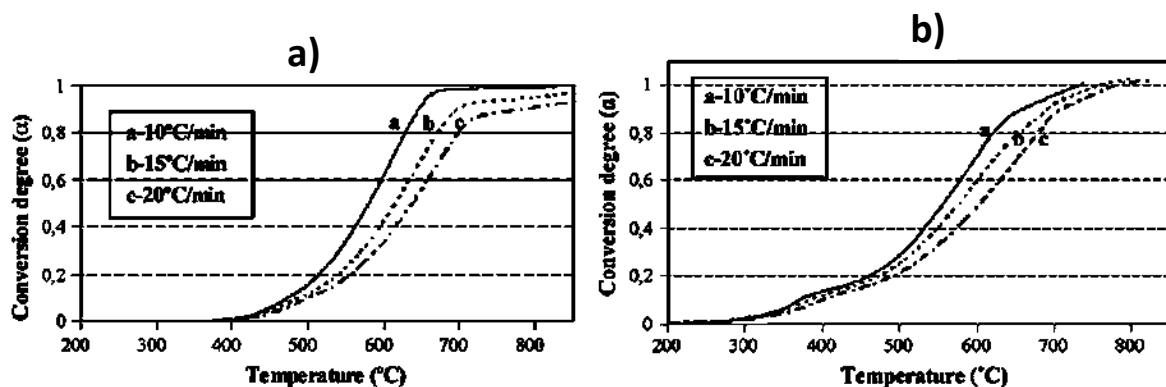


Figura 2.5 Curvas de reducción de la hematita no activada (a) y hematita molida 9 h (b) [9]

2.2 Reacciones sólido-gas

Las reacciones sólido-gas son reacciones heterogéneas que involucran fenómenos de transporte de masa y transporte de calor. Una característica común de todas las reacciones sólido-gas es que globalmente involucran una serie de etapas intermedias. Típicamente estas etapas son [10]:

1. Difusión gaseosa de los reactivos y productos desde el seno de la fase gas hasta la superficie de la partícula sólida.
2. Difusión de los reactivos o productos gaseosos a través de los poros de un producto de reacción sólido.
3. Adsorción de reactivos gaseosos y/o desorción de productos gaseosos de la superficie del sólido.
4. Reacción química entre el gas adsorbido y el sólido.

Al estudiar reacciones sólido-gas, son importantes estos cuatro fenómenos (transferencia de masa externa, difusión en poros, adsorción/desorción, y reacción química) así como fenómenos de transferencia de calor (tanto dentro del sólido como entre el sólido y el gas a su alrededor), cambios en la estructura del sólido (como sinterización) que acompañan a la

reacción, y el flujo de las partículas sólidas y los gases a través del equipo donde ocurre la reacción [10].

2.2.1 Análisis termo-gravimétrico (TGA)

El análisis termo-gravimétrico consiste en una serie de técnicas que estudian el cambio de peso de un espécimen que es sometido a un ciclo térmico en condiciones controladas. Algunos equipos permiten el estudio de la velocidad de reacción cuando la reacción que se estudia implica una ganancia o pérdida de peso en el sólido producto de una reacción con un gas. Es decir, si la reacción química en cuestión implica un cambio en la masa del sólido, es posible medir la evolución de la reacción al medir dicha masa. En la figura 2.6 se muestra el esquema de una termo-balanza vertical, que permite estudiar la evolución de reacciones sólido-gas y mediante el registro punto a punto del cambio en la masa, el ciclo térmico, y de los cambios en la atmósfera.

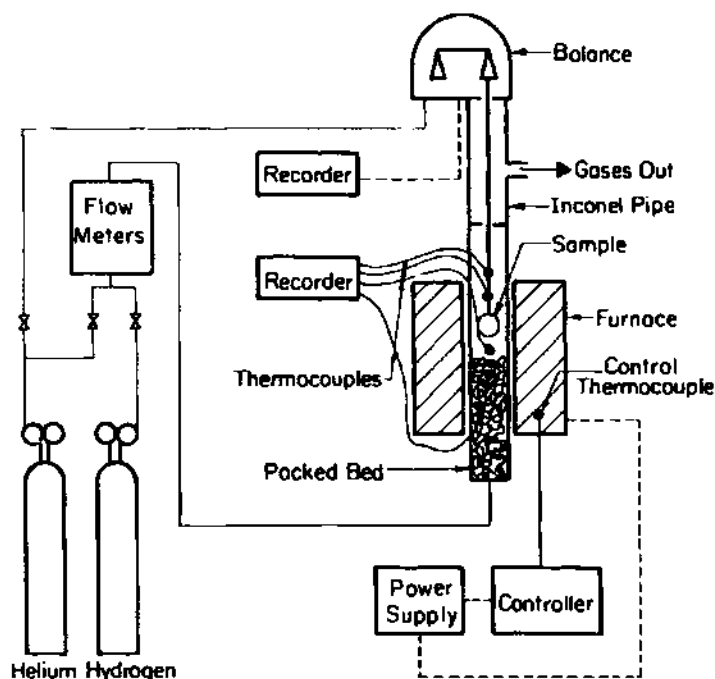


Figura 2.6 Esquema de una termo-balanza para análisis termo-gravimétrico [10].

Éste tipo de aparatos permiten calentar el sistema en atmósfera inerte hasta una temperatura de interés para después cambiar la atmósfera y que ocurra la reacción (análisis isotérmico), o bien comenzar con atmósfera reactiva desde temperatura ambiente y calentar hasta una determinada temperatura (análisis no isotérmico). También permite controlar la atmósfera durante el ciclo térmico y regular los flujos de alimentación de los gases.

2.2.2 Velocidad aparente de reacción

La velocidad aparente de reacción es la velocidad que se mide durante un análisis termo-gravimétrico. La velocidad aparente es el cambio de masa en el sólido por unidad de tiempo. Supóngase una reacción sólido-gas que implique la formación de un producto volátil a partir de un reactivo sólido. Esto provocará una pérdida de peso conforme avance la reacción. Mediante un análisis termo-gravimétrico es posible medir el grado de reacción asociado a la pérdida de peso en un instante t . Esto es:

$$X = -\frac{m_t - m_o}{p_{tot}} = \frac{p_t}{p_{tot}} \quad (1)$$

Donde X es el grado de reacción o fracción de conversión, m_t es la masa registrada en un instante t , m_o es la masa inicial del sólido, p_{tot} es la pérdida de peso teórica total de la reacción, y p_t es la pérdida de peso en un instante t .

Siempre existe una función $f(X)$ que describe la curva de conversión en función de la velocidad aparente de reacción y el tiempo de tal modo que

$$f(X) = k_{ap}t \quad (2)$$

Donde k_{ap} es la velocidad aparente de reacción, y t el tiempo de reacción. Dependiendo del mecanismo de reacción, la función $f(X)$ adopta diferentes formas. De la ecuación 2 puede apreciarse que la velocidad de reacción aparente está dada por:

$$K_{ap} = \frac{d}{dt}[f(X)] \quad (3)$$

De la ecuación 3 es evidente que la velocidad de reacción aparente es la velocidad a la que cambia la velocidad de conversión.

2.2.3 Etapa controlante

Como se mencionó anteriormente, toda reacción sólido-gas implica una serie de eventos sucesivos de transporte de masa, transporte de calor, y la reacción química en cuestión. Cada una de ésta etapas ocurre a determinada velocidad, dependiendo de las condiciones del sistema. La velocidad total del proceso es limitada por la etapa más lenta, similar a un efecto cuello de botella. En la figura 2.7 se puede apreciar un esquema que ejemplifica las etapas de transporte y reacción que ocurren en una partícula sólida durante una reacción endotérmica. La reacción total es el resultado de los siguientes eventos consecutivos [10]:

1. Transporte de masa del gas reactivo desde el seno del gas hasta la superficie externa de la partícula sólida.
2. Difusión del gas reactivo a través de los poros de la matriz sólida, que puede consistir de una mezcla de productos y reactivos sólidos.
3. Adsorción del gas reactivo en la superficie de la matriz sólida.
4. Reacción química en la superficie de la matriz sólida.
5. Desorción del gas producto de la superficie de la matriz sólida.
6. Difusión del gas producto a través de los poros de la matriz sólida
7. Difusión del gas producto desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del gas

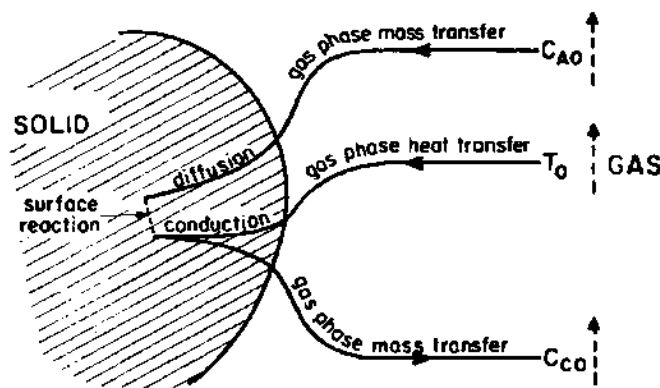


Figura 2.7 Esquema de cómo ocurre una reacción sólido-gas en una partícula sólida [10].

Además, para reacciones exotérmicas o endotérmicas, las etapas anteriores son acompañadas de transporte de calor por convección (y posiblemente por radiación) entre el gas y la superficie del sólido, así como transporte de calor por conducción dentro de la matriz sólida. El transporte de calor puede provocar cambios estructurales como sinterización o cambios en la estructura de los poros, que podrían tener un marcado efecto sobre la velocidad de reacción total. Idealmente, en la representación adecuada de reacciones sólido-gas, todos estos efectos deben ser considerados. No obstante es común introducir simplificaciones basadas en suposiciones con el fin de que los modelos matemáticos finales sean más sencillos [10].

La velocidad total de reacción es la resultante de todas estas etapas consecutivas involucradas en el proceso. La velocidad total del proceso está limitada por la velocidad de la etapa más lenta. Supóngase un sistema de reacción sólido-gas que involucra cuatro etapas, cada una con su respectiva velocidad, como se muestra en la figura 2.8. La etapa más lenta es E_2 , su velocidad, V_2 , es la menor de todo el proceso. A pesar de que la etapa E_1 es rápida y abastece con suficiente velocidad el resto del proceso, existe un cuello de botella en E_2 . Posteriormente E_3 y E_4 tienen velocidades mayores a V_2 , pero son limitadas por el abastecimiento insuficiente de E_2 , por lo tanto, la velocidad total del proceso también es limitada por V_2 . No importa si la etapa más lenta es la primera, la última o alguna etapa intermedia, siempre será la velocidad limitante de todo el proceso. De este modo, la etapa controlante de una reacción sólido-gas es aquella que tenga la velocidad más lenta. Además, la velocidad total del proceso será igual a la velocidad de la etapa más lenta.

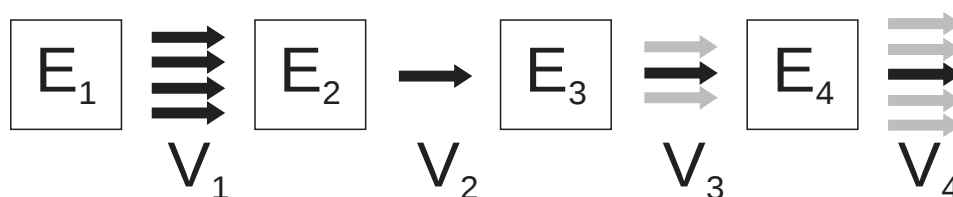


Figura 2.8 Esquema de un proceso consecutivo limitado por la velocidad más lenta.

Las condiciones del sistema modifican las velocidades de cada una de las etapas involucradas. Por ejemplo, durante la reducción de pellets [10] es posible cambiar la etapa controlante modificando la temperatura del sistema y el tamaño del pellet, como se muestra en la figura 2.9.

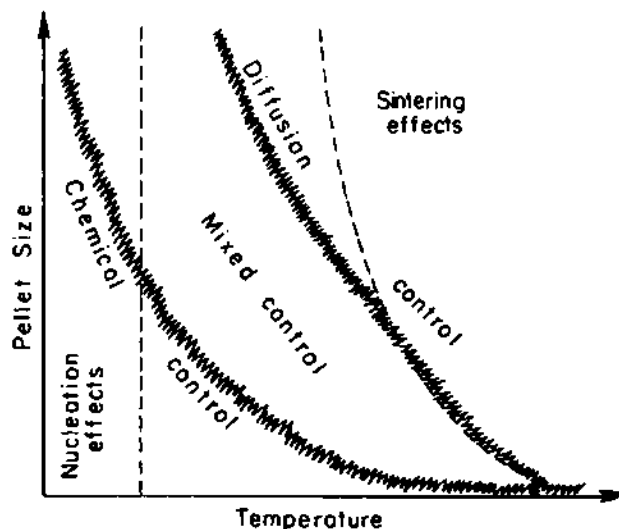


Figura 2.9 Representación de cómo la temperatura y el tamaño de pellet determinan la etapa controlante del proceso [10].

2.2.4 Velocidad intrínseca de reacción

Durante la reacción, los reactivos y productos coexisten a lo largo de la transformación y en todo instante solo una pequeña fracción de las partículas puede estar en proceso de transformación ya que tienen un exceso de energía libre en su localidad, suficiente para que en esa región se lleve a cabo la reacción. Siempre es posible encontrar más de un conjunto de cambios en el sistema para una determinada transformación (rutas de reacción) cada uno asociado con una curva de energía libre como la que se muestra en la figura 2.10. Cada ruta de reacción diferente conlleva una energía de activación diferente. Aquellas regiones del sistema que no tienen suficiente energía libre para que ocurra la transformación tienen que esperar a recibir la energía de activación necesaria de fluctuaciones térmicas. Este proceso es llamado activación térmica [11].

Cuando la etapa controlante de una reacción sólido-gas es la reacción química, la velocidad de reacción es sensible a la temperatura. Cuando esto ocurre, es posible separar el aporte térmico de la velocidad aparente. Al conocer la velocidad intrínseca de la reacción química, es posible conocer toda la cinética intrínseca de dicha reacción.

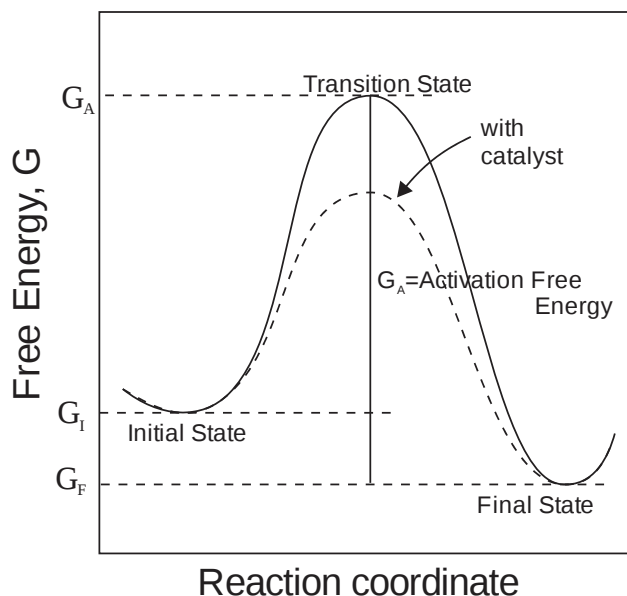


Figura 2.10 Esquema de la energía de activación durante la transformación de reactivos en productos a reactivos en una reacción [11].

2.2.5 Ley de Arrhenius

La velocidad de reacción de un proceso activado térmicamente está dada por la ley de Arrhenius [11]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

Donde k es la velocidad intrínseca de reacción, A es una constante relacionada con la frecuencia de colisión de reactivos, E es la energía de activación intrínseca, R es la constante de los gases, y T es la temperatura en °K.

La ley de Arrhenius en su forma logarítmica permite la construcción de curvas de Arrhenius para un determinado sistema, con las cuales es posible calcular la energía de activación intrínseca. La figura 2.11 es una curva de Arrhenius típica donde se aprecia la sensibilidad de la velocidad intrínseca de reacción (k) con respecto a la energía de activación (E). Una reacción con una energía de activación grande será muy sensible a la temperatura, y dicha sensibilidad será más pronunciada en baja temperatura [11].

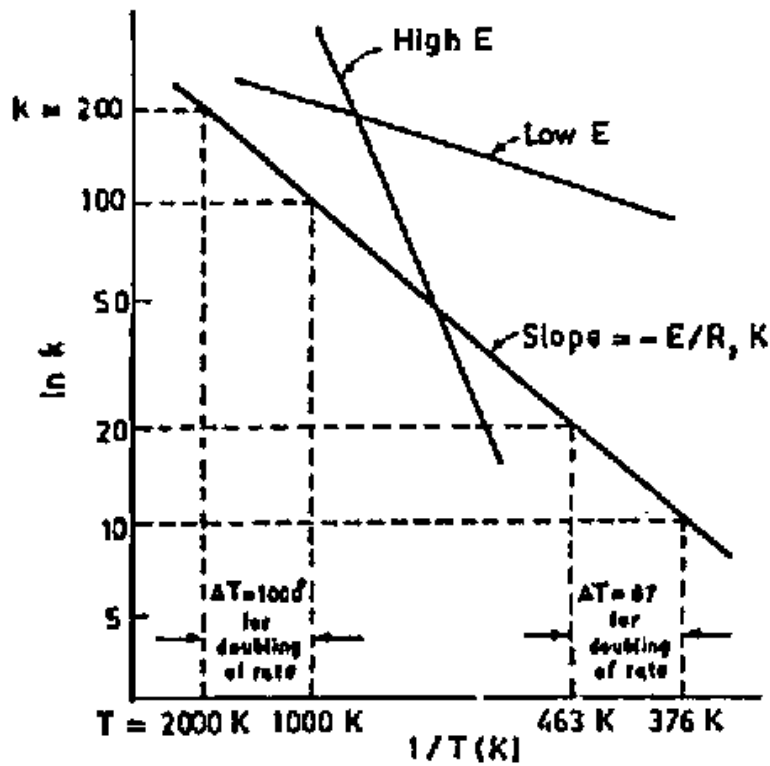


Figura 2.11 Sensibilidad de la velocidad intrínseca de reacción (k) con respecto a la energía de activación (E) [11].

Pineau y col. [12] estudiaron la cinética de reducción de finos de magnetita con hidrógeno en el rango de temperatura de 210 °C a 950 °C. La magnetita fue obtenida a partir de la reducción de hematita mineral con hidrógeno a 600 °C y 1200 °C denominadas Fe_3O_4 (600) y Fe_3O_4 (1200), respectivamente. En su revisión del estado del arte encontraron una gran gamma de valores reportados para la energía de activación aparente de la reducción de magnetita con hidrógeno; estas discrepancias pueden atribuirse principalmente al grado de pureza de la muestra, condiciones experimentales del equipo, diversos rangos de temperatura y distintas composiciones de gas con diferentes niveles de pureza, algunas de estas diferentes energías de activación se muestran en la figura 2.12. Además, encontraron varios cambios en la energía de activación aparente en función de la temperatura para ambas muestras sintéticas, como puede apreciarse en la figura 2.13, indicando un cambio en el mecanismo de la reacción con el incremento en la temperatura.

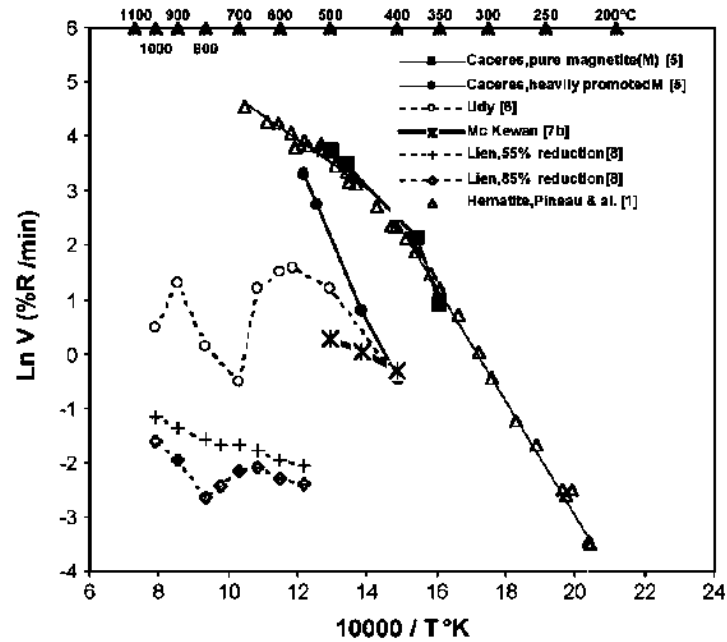


Figura 2.12 Curvas de Arrhenius para la reducción de magnetita con hidrógeno: Diferencias reportadas en la energía de activación aparente [12].

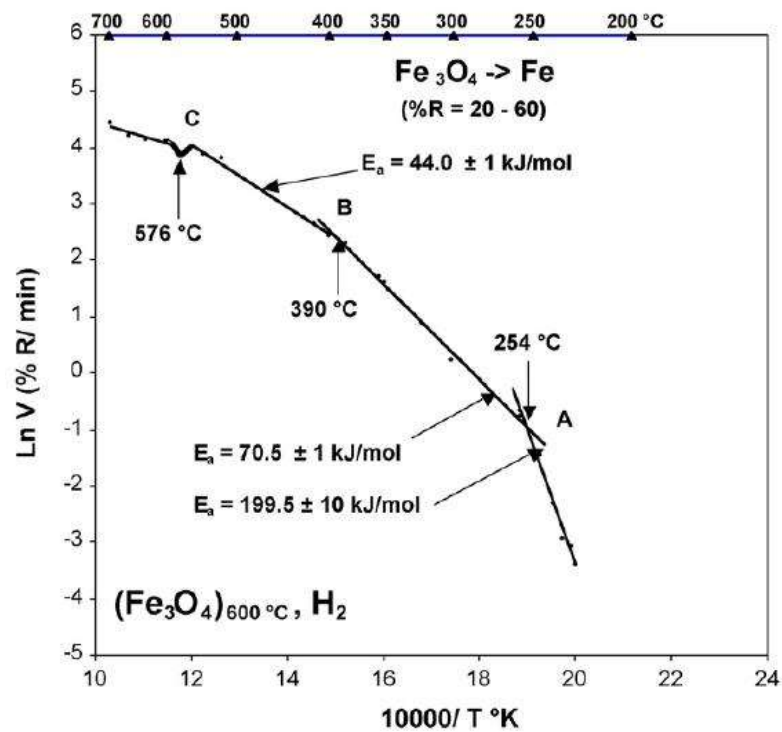


Figura 2.13 Cambio en la energía de activación indicando un cambio en el mecanismo de reducción [12].

2.3 Reducción de óxidos de hierro

Una reacción sólido-gas de reducción consiste en remover el oxígeno presente en el sólido mediante un gas reductor. Existe abundante investigación sobre reducción de óxidos de hierro debido al interés industrial para la fabricación de hierro y acero. Generalmente la reducción de óxidos de hierro se estudia con mineral en forma de pellet o sinter [13–21], pero también existe investigación sobre la reducción de finos [19, 20, 22–26]. La reducción de óxidos de hierro comprende una serie de reacciones heterogéneas simultáneas que se superponen durante el proceso, lo que dificulta su estudio cinético. Por lo tanto, es de esperarse que una combinación de diferentes óxidos de hierro y hierro metálico presentes en cualquier momento durante el proceso de reducción, lo cual dificulta el estudio de su cinética. Además, los concentrados minerales de óxidos de hierro no sólo se componen de hematita y/o magnetita, que son los óxidos de hierro estables encontrados en la naturaleza, sino que también incluyen ciertos niveles de impureza como CaO, o SiO₂ que afectan el comportamiento cinético de reducción del mineral [10, 27].

2.3.1 Reducción con H₂ y CO

Los gases reductores más comunes empleados en la reducción son H₂ y CO, o mezclas H₂-CO. Edström [27] ha demostrado el efecto de usar H₂ y CO en la reducción de hematita (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). Como se puede apreciar en la figura 2.14, la reducción de hematita es mucho más rápida que la reducción de magnetita, además se obtienen velocidades de reacción mayores usando H₂ que usando CO, independientemente del óxido que se reduzca. En general, la reducción de hematita es más rápida que la reducción de magnetita [27] debido a la formación temprana de poros y distorsión estructural que acompañan la reducción de la hematita, esto también explica por qué la reproducibilidad en la hematita es mejor que en la magnetita. En contraste, la estructura obtenida de la reducción de magnetita pura es densa y tiende a formar una gruesa capa de wüstita sin poros.

Las estructuras obtenidas de la reducción con H_2 y con CO son muy similares [27]. No obstante, la reducción con H_2 es, al menos al principio de la reacción, más rápida que la reducción con CO , como es de esperarse debido a la difusividad de cada gas; la reducción con H_2 es más rápida hasta que aproximadamente el 75% del oxígeno ha sido removido. Entonces la velocidad de reducción con H_2 decrece considerablemente más que la del CO , y el tiempo que toma completar la reducción totalmente es mayor para el H_2 . Esto se explica de la siguiente manera [27]: el CO carburiza el hierro reducido que rodea los pequeños granos de wüstita. La reacción entre el carbón de la austenita y el oxígeno de la wüstita produce una elevada presión de gas que rompe la coraza de hierro y el transporte de gas hasta la interface óxido-metal es facilitado. Con H_2 existe un efecto similar, dado que el H_2 , pero no el vapor de agua, puede difundir a través de la coraza de hierro. Entonces la presión parcial en la interface es más baja y la fuerza impulsora de la reacción ya no es tan pronunciada.

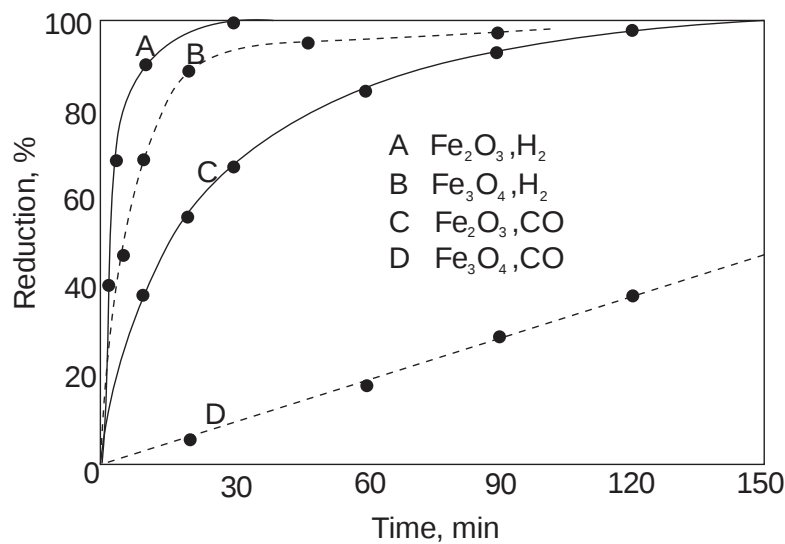
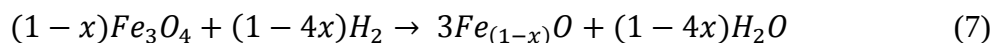
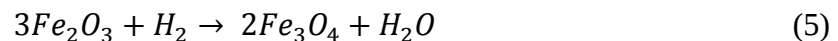
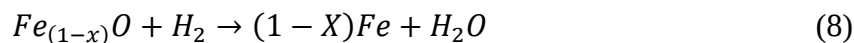


Figura 2.14 Efecto de usar H_2 ó CO en la reducción de hematita y magnetita a $1000^\circ C$ [27].

El mayor estado de oxidación del hierro en la naturaleza es la hematita (Fe_2O_3) y su reducción hasta hierro metálico usando hidrógeno ocurre en dos o tres etapas, por arriba y por debajo de $570^\circ C$, respectivamente. Las reacciones posibles del sistema son [28]:





Por simplicidad, la forma $Fe_{(1-x)}O$ de la wüstita será abreviada como FeO. A partir de la energía libre de formación de los compuestos del sistema, mediante el uso de ley de Hess, se calcularon las energías libres de reacción de las reacciones 5-8. Las energías libres standard de las reacciones 5-8 en función de la temperatura se muestran en la figura 2.15. Puede apreciarse que, en equilibrio, la reacción 5 es mucho más espontánea que el resto de reacciones del sistema. Además, es la única reacción exotérmica, mientras que las reacciones 6, 7 y 8 son endotérmicas.

Las constantes de equilibrio de las reacciones 5-8 en función de la temperatura se muestran en la figura 2.16. Puede apreciarse que nuevamente la reducción de hematita tiene un comportamiento muy diferente al resto de las reacciones de sistema, tiene valores muy grandes en su constante de equilibrio, lo que indica que es irreversible. Además, la reacción 8 está muy limitada por el equilibrio, para asegurar que ocurra es necesario una presión parcial de hidrógeno muy alta en la localidad de la interface de reacción. Es necesario señalar que la limitación por equilibrio se refiere al hecho de que la velocidad de reacción sólido-gas se aproximará a cero a medida que la composición de la fase gaseosa se aproxime a las condiciones de equilibrio de presión, temperatura y composición.

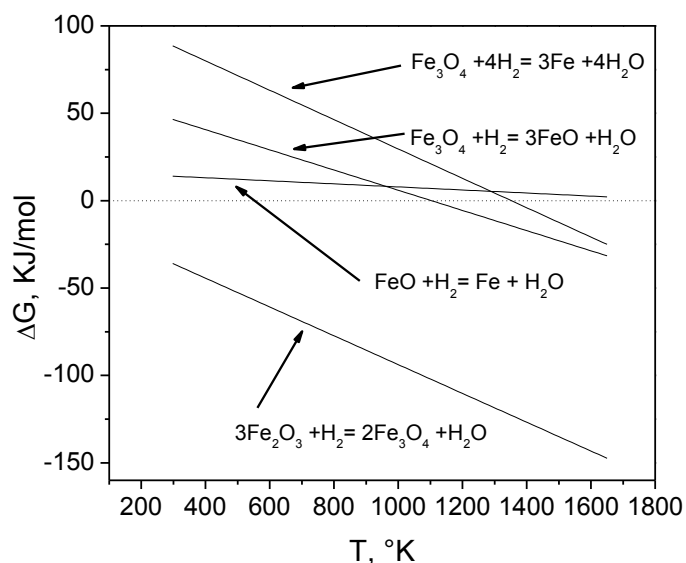


Figura 2.15 Energía libre de las reacciones del sistema Fe-O-H.

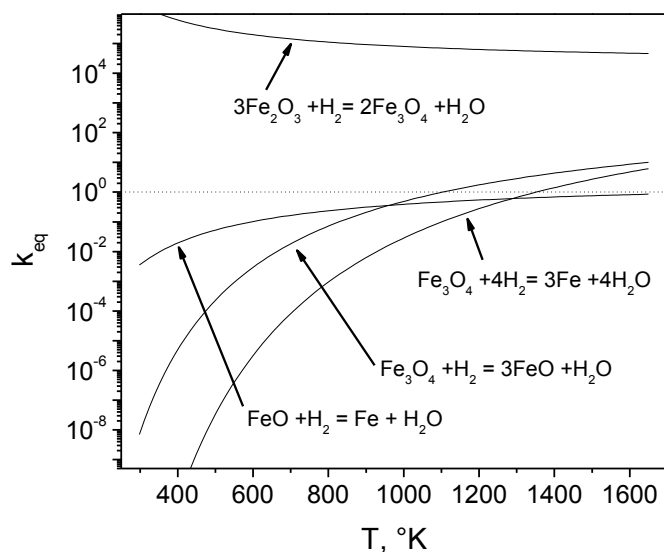


Figura 2.16 Constante de equilibrio de las reacciones del sistema Fe-O-H.

2.3.2 Diagramas Fe-O y Fe-O-H

El equilibrio de los sistemas Fe-O y Fe-O-H ya ha sido bastante estudiado y es posible encontrar sus diagramas de equilibrio en la literatura. La figura 2.17 muestra el diagrama de equilibrio Fe-O, donde puede observarse que el mayor estado de oxidación posible es la hematita (Fe_2O_3), posteriormente la magnetita (Fe_3O_4), aunque su composición tiene un cierto grado de solubilidad a temperaturas elevadas). El siguiente estado de la magnetita es el hierro metálico si el sistema se encuentra a menos de 570°C , de lo contrario aparece una fase intermedia entre la reducción de magnetita a hierro, que es la wüstita. La wüstita tiene una amplia gama de composiciones pues su estequiometría no es estricta, comparte la misma sub-red de iones O^{2-} de la magnetita pero con intersticiales de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en diferente proporción y posición [27].

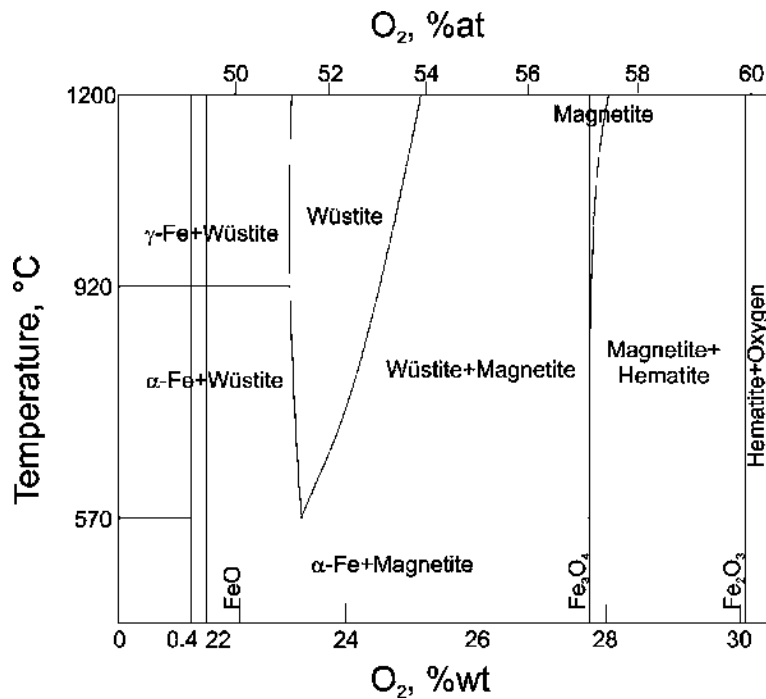


Figura 2.17 Diagrama de equilibrio del sistema Fe-O [27].

Por otra parte, del diagrama de equilibrio Fe-O-H (figura 2.18) puede apreciarse que en condiciones de equilibrio, la reducción de magnetita con hidrógeno conlleva la formación de wüstita como un intermedio sólo a temperaturas mayores de 570°C.

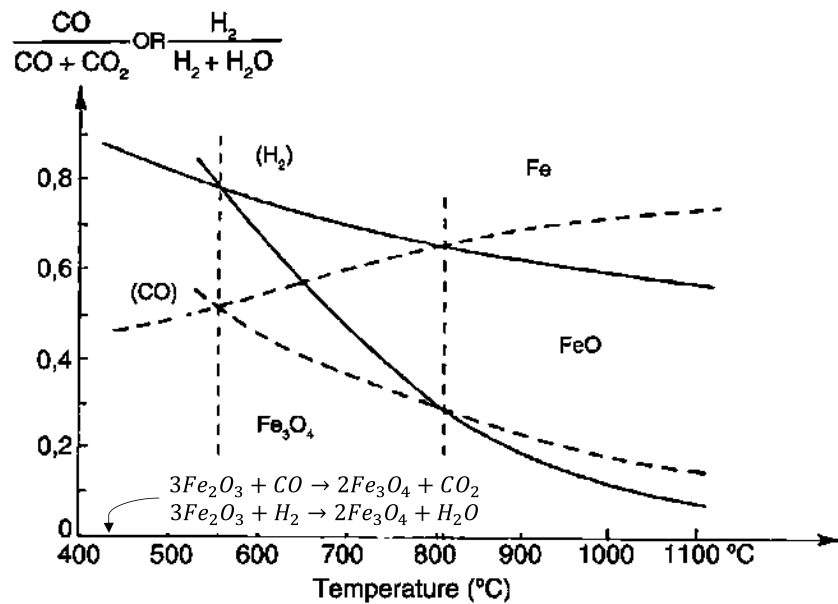


Figura 2.18 Diagrama de equilibrio del sistema Fe-H-O [28].

2.3.3 Rutas de reacción del sistema Fe-O-H en función de T

Generalmente es aceptado que la wüstita es una fase meta-estable que no aparece durante la reducción de magnetita a temperaturas menores de 570°C. No obstante, Pineau y col. [28] han demostrado la presencia de wüstita estequiométrica entre 450°C y 570°C mediante difracción de rayos X in-situ durante la reducción de magnetita, partiendo desde la reducción de hematita. Los resultados que encontraron sugieren que la ruta de ración es más compleja de lo esperado, como se muestra en la figura 2.19. En $T < 450^\circ\text{C}$ la reducción de magnetita a hierro ocurrió de manera directa. Entre 450°C y 570°C la reducción de magnetita lleva a la formación de wüstita y hierro. Arriba de 570°C la reducción de magnetita a hierro procede a través de la formación de wüstita intermedia. Además encontraron un cambio significativo en la energía de activación (descendiendo de 88 a 39 kJ/mol) alrededor de 420°C, posiblemente asociado al recocido de defectos de la magnetita. Consecuentemente, la formación de wüstita estequiométrica alrededor de 450°C posiblemente se deba al cambio en la estructura del cristal.

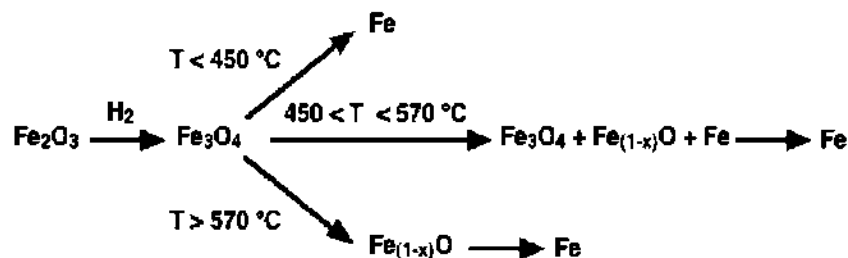


Figura 2.19 Ruta de reacción con formación parcial de wüstita entre 450°C y 570°C [28].

En investigación posterior, Pineau y col. [12] estudiaron la reducción de magnetita con hidrógeno y encontraron cambios significativos en la energía de activación aparente, los valores de energía de activación fueron 200, 71 y 44 kJ/mol en $T < 250^\circ\text{C}$, $250^\circ\text{C} < T < 390^\circ\text{C}$ y $T > 390^\circ\text{C}$, respectivamente. El cambio de energía de activación alrededor de 250°C puede ser atribuido a la remoción del grupo hidroxilo y/o defectos puntuales de la magnetita. Para estudiar el cambio alrededor de 390°C se realizaron estudios de difracción de rayos X in-situ durante la reducción. Los resultados de la ruta de reacción encontrada se muestran en la figura 2.20. En temperaturas menores a 390°C la reducción de magnetita a hierro ocurre de manera directa. Entre 390°C y 570°C se detectó la presencia de formación parcial de wüstita

estequiométrica y hierro. En temperaturas mayores a 570°C la reducción de magnetita a hierro ocurre a través de la formación de wüstita no estequiométrica. Se observó un cambio similar en la energía de activación de otras reducciones alrededor de 380-420°C. Es posible que estas modificaciones de la cinética alrededor de 380-420°C estén relacionadas con la formación de wüstita estequiométrica entre 390°C y 570°C y a la aglomeración de los productos de reducción.

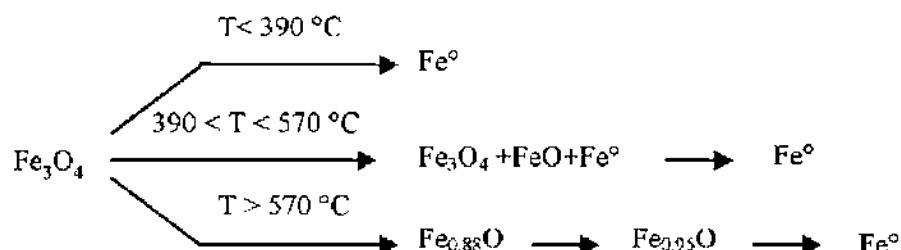


Figura 2.20 Ruta de reducción de magnetita en función de la temperatura [12].

Además de las rutas de reacción antes mencionadas, debe considerarse que la aparición de wüstita puede implicar rutas de reacción aún más complejas debido a la reacción de desproporción de wüstita que ha sido estudiada por Jozwiak y col. [29]:



La reacción de desproporción de wüstita puede ser térmicamente inducida arriba de 150°C y no requiere la presencia de hidrógeno. De hecho, ocurre con mayor facilidad que la reducción directa de wüstita en hidrógeno arriba de 350°C. Esto hace que en el sistema FeO-H₂, en lugar de una reducción directa FeO→Fe, deban considerarse rutas de reacción más complejas como una oxidación-reducción en dos etapas FeO→Fe₃O₄→Fe° arriba de 570°C o incluso tres etapas arriba de 880°C FeO→Fe₃O₄→FeO→Fe° [30].

2.4 Fenómeno de Nucleación y crecimiento

El fenómeno de nucleación y crecimiento de una nueva fase, a partir de una fase madre, implica una serie de eventos en la cual una serie de núcleos se forman en algún sitio de la

fase madre y crecen a expensas de la fase madre. En un determinado momento los núcleos dejan de crecer debido a que se encuentran con otros núcleos o porque la fase madre se agota, completando la transformación. Puede darse durante la solidificación de un sistema líquido [31] o también en transformaciones sólido-sólido [32].

2.4.1 Mecanismo de nucleación y crecimiento

El mecanismo de nucleación y crecimiento durante la reducción de óxidos metálicos ha sido estudiado y descrito detalladamente por Rao [32], y consiste en la siguiente serie de eventos:

1. Formación de núcleos de fase metálica en sitios localizados de la superficie del óxido.
2. Crecimiento de dichos núcleos a expensas de la fase madre mientras el oxígeno es removido de la interface metal-óxido.
3. Sobreposición de los núcleos crecientes y disminución de la interface metal-óxido.

Las curvas de reducción de óxidos metálicos que se rigen por el fenómeno de nucleación y crecimiento tienden a presentar una forma típica sigmoidea en temperaturas bajas [32] caracterizadas por un periodo de inducción seguido de un periodo de aceleración hasta alcanzar velocidad constante y finalmente un periodo de velocidad decadente. En temperaturas superiores, el periodo de inducción no existe y la curva toma una forma con crecimiento lineal a velocidad constante hasta alcanzar el periodo de velocidad decadente; éste comportamiento es típico a temperaturas altas [32]. La forma típica de las curvas de reducción de óxidos metálicos que son gobernadas por el fenómeno de nucleación y crecimiento se muestran en la figura 2.21.

Rao [32] ha demostrado que si la velocidad de nucleación es muy grande, entonces toda la superficie del óxido es cubierta por fase metálica rápidamente, y la interface metal-óxido avanza hacia el interior de la partícula con un comportamiento topo-químico. Por otra parte, si la velocidad de nucleación no es muy alta, el comportamiento topo-químico no se cumplirá y la interface metal-óxido será bastante irregular.

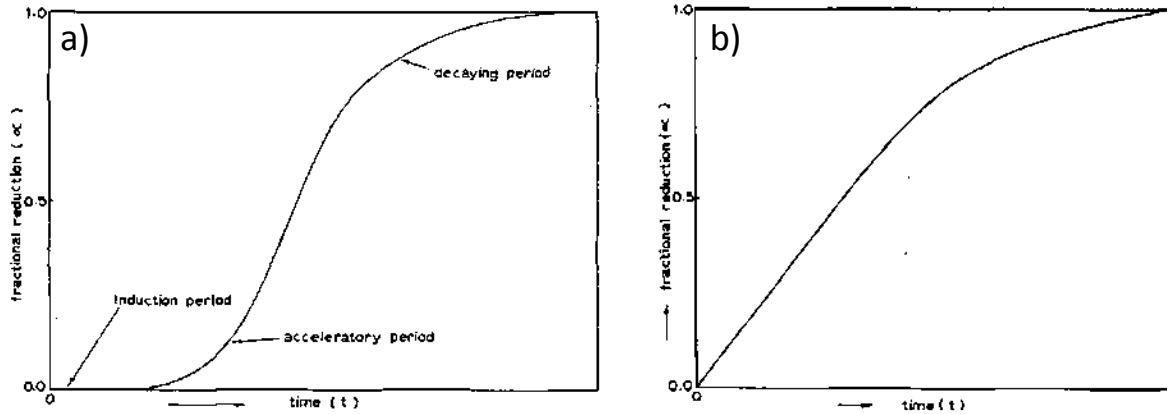


Figura 2.21 Curvas de reducción típicas del fenómeno de nucleación y crecimiento en temperatura baja (a) y temperatura alta (b) [32].

2.4.2. Nucleación y crecimiento en la reducción de óxidos de hierro

Durante la reducción de óxidos de hierro, cuando la etapa controlante es la reacción química, la reducción se describe satisfactoriamente por el modelo de nucleación y crecimiento [22, 25, 26, 33, 34]. Dado que la velocidad de la reacción química es sensible a la temperatura, es natural que al incrementar la temperatura también aumente la velocidad de la reacción química hasta que ésta deje de ser la etapa más lenta del proceso y el control deje de ser químico para dar paso a otro mecanismo controlante como podría ser el control mixto o control por difusión [10].

2.4.3 Modelo de Avrami-Erofeev

El modelo cinético del Avrami-Erofeev describe la cinética de reacciones gobernadas por el fenómeno de nucleación y crecimiento [35–37]. Establece que la relación entre el avance de la reacción (fracción de conversión) y la velocidad de reacción está dada por:

$$[-\ln(1 - X)]^{1/n} = k_{ap} t \quad (9)$$

Donde X es la fracción de conversión, n es una constante conocida como parámetro de Avrami, k_{ap} es la velocidad aparente de reacción, y t es el tiempo transcurrido desde el

comienzo de la reacción. En alguna literatura, la ecuación 9 también es llamada ecuación Jhonson-Mehl [11].

2.4.4 Parámetro de Avrami

Generalmente el parámetro de Avrami, n , toma valores de entre 1 y 4 que reflejan la naturaleza del mecanismo de nucleación y crecimiento. En el caso de la reducción de magnetita se ha demostrado [22, 34] que $n=2$ describe satisfactoriamente el proceso.

Lin y col. [34] describen n en términos de una componente de nucleación y una componente de crecimiento. Esto es:

$$n = \beta + \lambda \quad (10)$$

Donde β es el número de pasos involucrados en la formación del núcleo, que puede ser $\beta=0$ para nucleación instantánea o $\beta=1$ para reacciones que presentan un tiempo de inducción grande al comienzo de la reacción. Y λ es el número de dimensiones en que crece el núcleo, siendo $\lambda=3$ para esferas o hemisferios, $\lambda=2$ para cilindros o discos y $\lambda=1$ para crecimiento linear.

Aunque en la derivación teórica original, n debe tener valores enteros de 1 a 4, es posible ajustarlo a un valor no entero cuando existe un cierto número de núcleos del sistema que crecen con λ distinto al resto [31].

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.1 Molienda mecánica

En el presente trabajo, un concentrado mineral de magnetita originario de la cordillera Mesabi (Minnesota, USA) fue usado como reactivo sólido. El concentrado está compuesto por 0.688, 0.041 y 0.271 fracción másica de hierro, ganga y oxígeno, respectivamente. La activación mecánica del concentrado mineral de magnetita se realizó por molienda mecánica en seco en un molino de bolas planetario Retsch PM400 a 300 rpm con tiempos de molienda de 1, 2, 4 y 8 h. Bolas de acero inoxidable de 10mm de diámetro fueron usadas como medio de molienda; la relación bolas-polvo se mantuvo en 10:1. La molienda se realizó a temperatura ambiente en atmósfera de aire.

3.2 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula fue determinada por dispersión dinámica de luz (DLS) usando un equipo Coulter LS 100Q. Las curvas de distribución de tamaño de partícula del concentrado molido 8h y el concentrado no molido fueron determinadas. Además, se determinó el tamaño de partícula promedio del concentrado no molido así como de los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8h.

3.4 Difracción de rayos X

Se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Brentano. Los patrones de difracción fueron obtenidos a 40 mA y 40 kV. Se utilizó radiación Cu-K α y un filtro de Ni para suprimir la

fluorescencia del Fe. Se utilizó un paso de 0.02 grados y un tiempo de 5 segundos por paso. Posteriormente, la micro-deformación de la red cristalina fue calculada por refinamiento Rietveld, usando un modelo de deformación isotrópica en el software TOPAS 4.2 con análisis de parámetros fundamentales [38] (FPA) proveído por Bruker. Se refinó únicamente el pico 100 de magnetita de 34° a 36° considerando como fases presentes únicamente la magnetita, a partir de un modelo de la celda unitaria de magnetita. La micro-deformación fue calculada usando un modelo de deformación isotrópica.

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizaron estudios de la morfología de las partículas en el concentrado original y en el concentrado molido 8h. Para ello, los concentrados fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio electrónico Jeol 6400 en modo de imagen de electrones secundarios, equipado con un detector de espectroscopia dispersiva de energía (EDS).

3.6 Análisis termo-gravimétrico (TGA)

Para estudiar la cinética de reducción de los distintos concentrados, y determinar el efecto de la molienda mecánica sobre la cinética de reducción se realizaron varias reducciones controladas en una termo-balanza vertical Setaram Setsys Evolution 16/18 (Francia) con un límite de detección de 0.03 µg controlada por una interface PC. La termo-balanza utilizada en el presente trabajo se muestra en la figura 3.1.



Figura 3.1 Termobalanza Setaram Setsys Evolution 16/18

3.6.1 Temperatura de inicio de reacción

Con el fin de determinar la temperatura de inicio de reducción, la temperatura a la cual la reacción química comienza a tener presencia en el sistema, se realizaron reducciones no isotérmicas desde temperatura ambiente hasta 900°C con una velocidad de calentamiento de 15 K/min en atmósfera 50% H₂-He. Previo a la reducción, la cámara de reacción fue evacuada hasta menos de 10 Pa y llenada con He hasta llegar a la presión atmosférica. Posteriormente se analizaron las curvas TG, DTG y la segunda derivada de la curva TG para determinar la temperatura de inicio de reducción.

3.6.2 Reacción química como etapa controlante

Para evitar efectos de aglomeración, resistencia por difusión interscical y efectos de transferencia de masa externos, se realizaron una serie de reducciones isotérmicas controladas para determinar los parámetros experimentales óptimos que permitan tener a la reacción química como etapa controlante del proceso. Así, para evitar la aglomeración de las partículas, una pequeña cantidad de concentrado molido por 8 h fue colocada en el fondo de un crisol de alúmina con una gota de alcohol etílico y dispersada por agitación suave para posteriormente ser secada a 100°C. Las dimensiones del crisol de alúmina fueron 8 mm de diámetro interno y 1 mm de altura de pared interna. La temperatura dentro de la cámara de reacción fue controlada por un termopar tipo S Pt-Pt/13%Rh ubicado aproximadamente 2 mm debajo del crisol de alúmina. Antes de comenzar las reducciones isotérmicas, la cámara de reacción fue evacuada a menos de 10 Pa y llenada con helio hasta presión atmosférica. Posteriormente la cámara de reacción fue calentada desde temperatura ambiente hasta temperatura de reacción a una velocidad de calentamiento de 20 K/min con un flujo constante de helio de 15 mL/min. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se mantuvo una isoterma con el mismo flujo constante de helio por 10 min para estabilizar la temperatura dentro de la cámara. Cuando la temperatura se estabilizó, el flujo de helio se detuvo y fue remplazado por un flujo constante de H₂. El efecto del espesor de la película de polvo en el fondo del crisol y el efecto del flujo de H₂ durante la reducción fueron determinados. Realizando experimentos con diferentes cantidades de muestra se estableció que 2 mg de polvo dispersado en alcohol y 120 mL/min de H₂ durante la reducción son los parámetros óptimos para eliminar efectos de transferencia de masas externos y resistencia a la difusión intersticial.

3.6.3 Velocidad intrínseca de reacción

Una vez establecido el control químico en el sistema, se estudió el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de reducción. Se realizaron varias reducciones isotérmicas en el rango de temperatura de 400-900°C, utilizando como reactivo sólido el concentrado molido

8h y el concentrado no molido. Se dispersaron 2 mg de polvo con una gota de alcohol etílico en la canastilla de alúmina suspendida aproximadamente 2 mm arriba del termopar. Previo a la reducción la cámara de reacción fue evacuada hasta menos de 10 Pa y después llenada con helio hasta romper presión atmosférica. La cámara fue calentada desde temperatura ambiente hasta temperatura de reacción a una velocidad de 20 K/min con un flujo constante de 15 mL/min de helio. Cuando la temperatura de la cámara fue estabilizada, el flujo de helio se detuvo y fue remplazado por hidrógeno a un flujo constante de 120 mL/min hasta que la pérdida de peso se mantuvo sin cambios, indicando el fin de la reacción. Todos los experimentos termo-gravimétricos fueron corregidos contra el ruido generado por la velocidad del hidrógeno mediante experimentos de referencia en blanco (con la canastilla vacía) corridos bajo condiciones idénticas.

Las curvas de reducción, X vs t , fueron construidas a partir de los datos experimentales de reducción de concentrado molido 8h y concentrado no molido. Posteriormente se determinó la velocidad aparente del modelo de nucleación y crecimiento de Avrami-Erofeev. Siguiendo el método descrito por Sohn y Won [39] para determinar la cinética intrínseca de reacciones sólido-gas, se determinó el parámetro de Avrami de la reacción así como la velocidad intrínseca a partir de la velocidad aparente. Las curvas de Arrhenius fueron construidas y la energía de activación intrínseca fue calculada.

3.7 Modelado matemático

Una vez asegurado el control químico por los parámetros experimentales, es de esperarse que la reducción esté gobernada por el fenómeno de nucleación y crecimiento, y por lo tanto, que sea descrita por el modelo de Avrami-Erofeev. Con base en el modelo de nucleación y crecimiento de Avrami-Erofeev. Una vez establecidos los valores del parámetro de Avrami, la energía de activación intrínseca y el factor pre-exponencial de la curva de Arrhenius; se obtuvo la expresión de conversión del sistema, $X=f(t)$. Posteriormente, ésta expresión de fracción de conversión en función del tiempo fue derivada con respecto al tiempo para obtener la expresión de velocidad de reacción final.

3.8 Caracterización post-reducción

Algunos productos de reducción fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar su morfología y características microestructurales. Se estudió la morfología de los productos de reducción, el grado de sinterización que presentaron, y en algunos casos su composición química por espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

En resumen, la metodología experimental de éste trabajo se esquematiza en la figura 3.2.

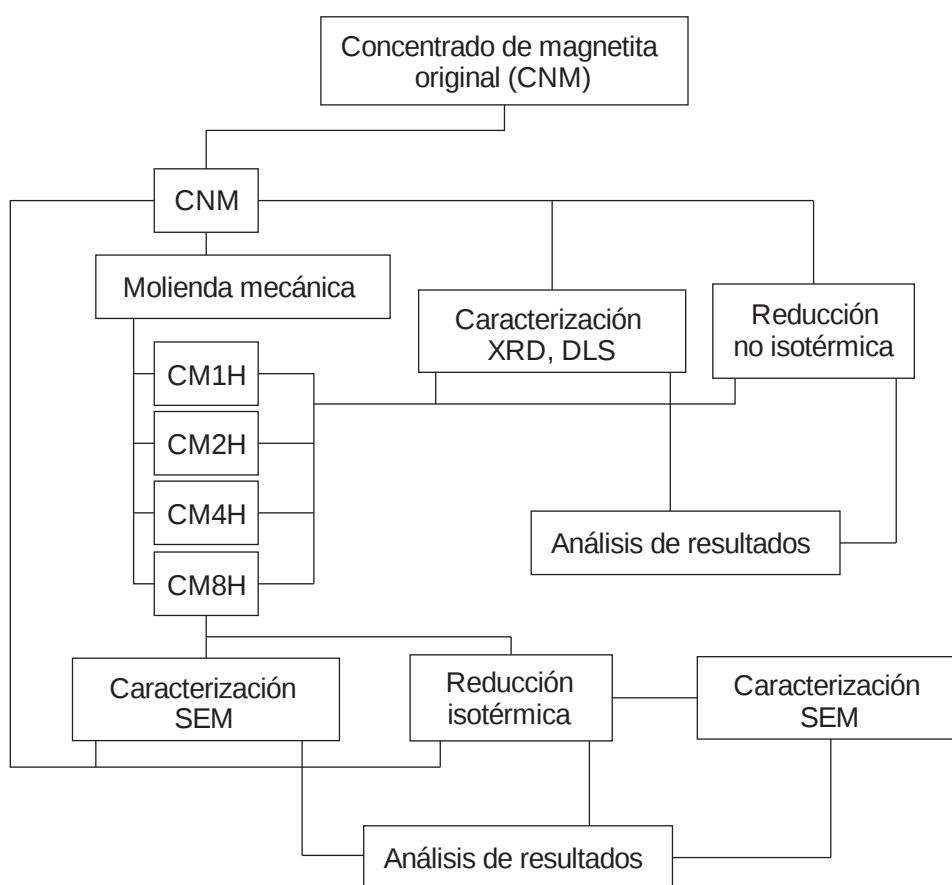


Figura 3.2 Esquema de la metodología experimental del presente trabajo.

La notación CNM corresponde al concentrado no molido, es decir, el concentrado de magnetita original que no fue sometido a molienda mecánica para inducirle defectos, es el concentrado de referencia. Las notaciones CM1H, CM2H, CM4H y CM8H corresponden a los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8 h respectivamente.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Activación mecánica

La activación mecánica generó una serie de cambios estructurales en las partículas sólidas del concentrado, los cuales son discutidos a continuación.

4.1.1 Cambio de morfología

El cambio de morfología en las partículas, inducido por la molienda mecánica fue estudiado. La figura 4.1 muestra un contraste de morfología entre las partículas del concentrado original (a) y el concentrado molido 8 h (b). Puede apreciarse que el concentrado de magnetita no molido consiste en partículas de forma irregular y angular con una fracción de pequeñas partículas adheridas a la superficie. Después de 8 h de molienda, el concentrado consiste en partículas cuasi-esféricas mucho más pequeñas con formación de aglomerados.

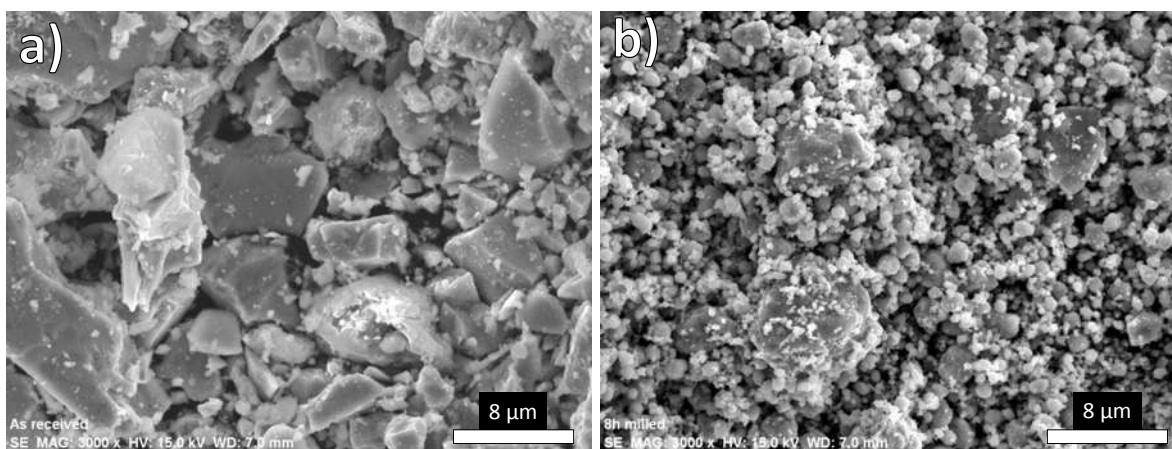


Figura 4.1 Cambio de morfología debido a la molienda mecánica. Concentrado no molido (a), concentrado molido 8 h (b).

4.1.2 Cambio de tamaño de partícula

Las curvas de distribución de tamaño de partícula del concentrado molido 8h y el concentrado no molido se muestran en la figura 4.2. Puede observarse que el concentrado no molido (CNM) tiene una distribución de tamaño de partícula mucho más amplia y asimétrica. Mientras que el concentrado molido 8 h (CM8H) presenta una distribución mucho más estrecha y normal. Además, la mayoría de las partículas son mucho más pequeñas que en el concentrado original.

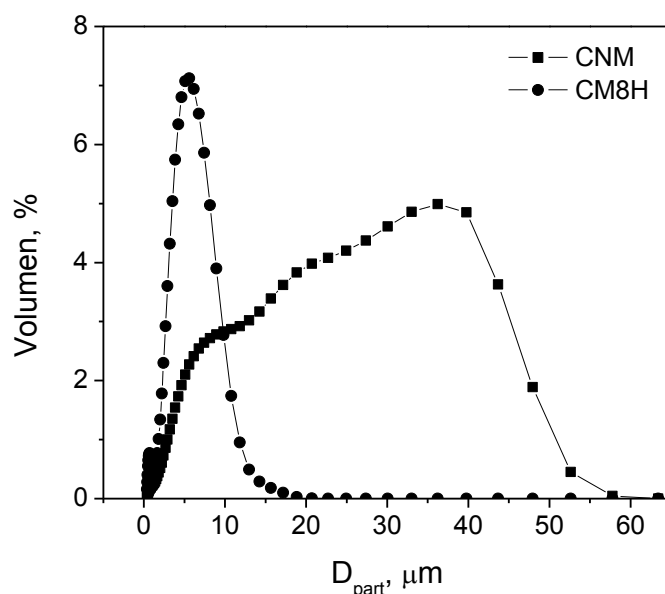


Figura 4.2 Distribución de tamaño de partícula del concentrado no molido (CNM) y el concentrado molido 8 h (CM8H).

Mediante el uso del software original del equipo Coulter LS 100Q se obtuvo el tamaño de partícula promedio y la mediana de todos los concentrados. Los resultados de tamaño partícula promedio se muestran en la figura 4.3. Puede apreciarse que el tamaño de partícula disminuye rápidamente con 1 y 2 h de molienda. Después se mantiene prácticamente constante, el ligero aumento aparente al final de la curva, en 8 h de molienda puede ser debido a la formación extensiva de aglomerados de partículas finas, lo cual es común en molienda en seco para tiempos de molienda relativamente grandes [8].

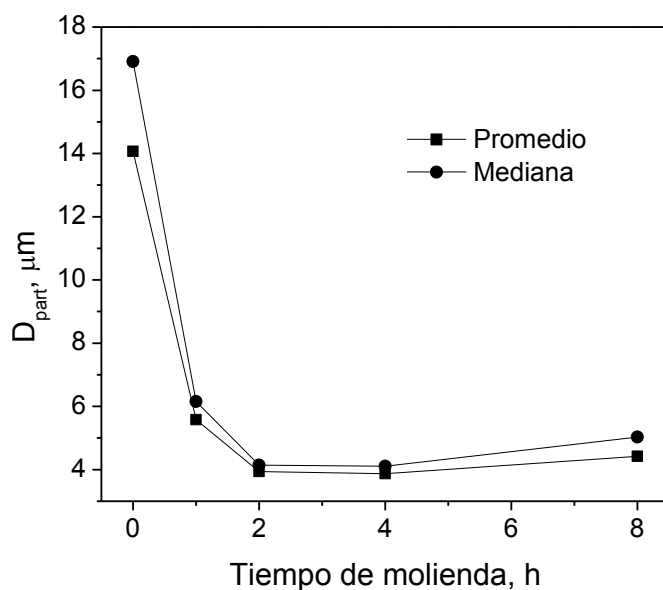


Figura 4.3 Tamaño de partícula promedio en función del tiempo de molienda.

4.1.3 Micro-deformación

La figura 4.4 muestra el ensanchamiento de los picos del patrón de difracción conforme aumenta el tiempo de molienda. Éste comportamiento de ensanchamiento va acompañado de una disminución en la intensidad relativa de los picos, y se debe al aumento de la micro-deformación de la red cristalina, así como a la disminución del tamaño de cristal en el sólido. En general, es un indicativo de la presencia de defectos cristalinos en el sólido. Para medir la evolución de los defectos en función del tiempo de molienda, se refinaron los patrones de difracción de los distintos concentrados por refinamiento Rietveld usando el software Topas V4. Los resultados de micro-deformación de la red en función del tiempo de molienda se muestran en la figura 4.5. A pesar de que después de 2 h de molienda el tamaño de partícula se mantiene constante, la micro-deformación de la red sigue creciendo. Esto indica que se ha alcanzado el límite de fractura para disminuir el tamaño de partícula, pero se siguen induciendo defectos en el sólido.

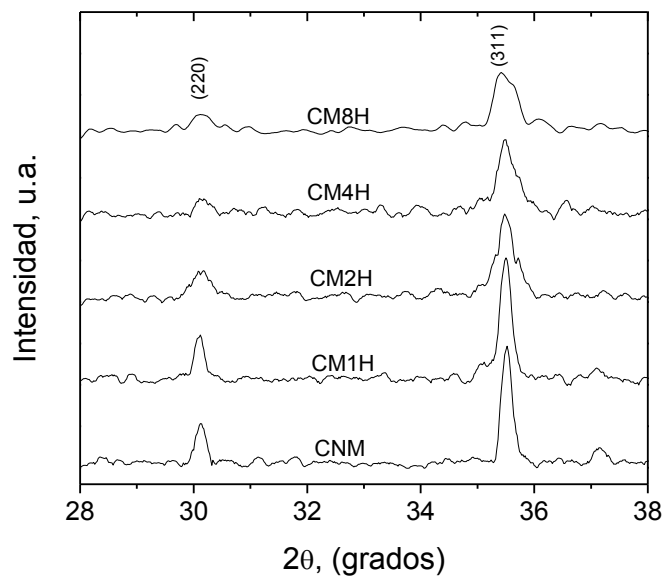


Figura 4.4 Ensanchamiento de los picos de difracción.

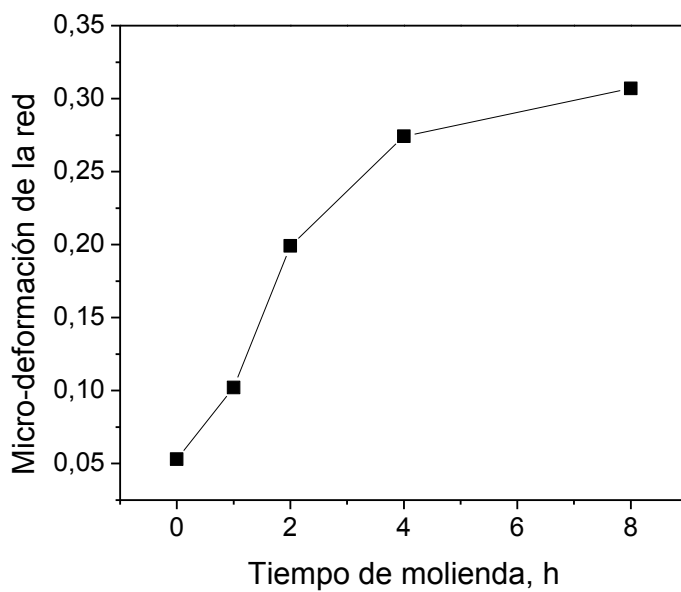


Figura 4.5 Micro-deformación de la red en función del tiempo de molienda.

Adicionalmente a los resultados de TOPAS, se realizó un estudio de micro-deformación y tamaño de cristal en el software Xpowder analizando los 5 picos de mayor intensidad de los

patrones de difracción, ubicados en $2\theta=30, 35, 45, 57$ y 62° , usando el método de Whilliamson-Hall. Los resultados del análisis Gaussiano y Lorentziano del perfil de difracción se muestran en la tabla 4.1. Puede apreciarse que la micro-deformación de la red aumenta con el tiempo de molienda, lo que concuerda con los resultados del refinamiento Rietveld. Además, puede apreciarse que considerando un modelo gaussiano existe una marcada tendencia de disminución del tamaño de cristal al aumentar el tiempo de molienda. El aparente incremento de tamaño de cristal en el concentrado molido 8 h puede deberse al error estadístico. De cualquier forma, existe una marcada tendencia a disminuir el tamaño de cristal en función del tiempo de molienda.

Tabla 4.1 Resultados de Whilliamson-Hall para micro-deformación (σ) y tamaño de cristal (d)

	Gauss			Lorentz		
	d , nm	σ , %	R^2	d , nm	σ , %	R^2
CNM	95.04 $\pm$ 12.39	0.208 $\pm$ 0.005	0.994	245.48 $\pm$ 27.94	0.193 $\pm$ 0.004	0.996
CM1H	92.06 $\pm$ 5.84	0.240 $\pm$ 0.002	1.000	263.53 $\pm$ 15.43	0.226 $\pm$ 0.002	1.000
CM2H	60.53 $\pm$ 3.47	0.328 $\pm$ 0.003	0.999	173.74 $\pm$ 7.54	0.308 $\pm$ 0.002	1.000
CM4H	39.23 $\pm$ 4.15	0.425 $\pm$ 0.010	0.995	97.92 $\pm$ 10.90	0.392 $\pm$ 0.010	0.995
CM8H	45.55 $\pm$ 10.25	0.479 $\pm$ 0.018	0.989	141.19 $\pm$ 29.80	0.455 $\pm$ 0.014	0.993

La tabla 4.2 muestra los resultados Pseudo-Voigt que considera tanto la componente gaussiana como la componente lorentizana. Al aumentar el tiempo de molienda la componente gaussiana disminuye hasta que el perfil es puramente lorentizano. Esto indica que el ensanchamiento de los picos de difracción se debe principalmente al aumento de la micro-deformación de la red, más que a la reducción de tamaño de cristal. Dado que la micro-deformación siempre aumentó al incrementar el tiempo de molienda es de esperarse que continuamente se estén induciendo defectos cristalinos en las partículas sólidas de magnetita, desde las primeras etapas de molienda hasta el mayor tiempo de molienda que se estudió. Es decir, aunque se alcance el límite de fractura de las partículas, se siguen induciendo defectos cristalinos.

Tabla 4.2 Resultados de Whilliamson-Hall para perfil Pseudo-Voigt

	Pseudo-Voigt			
	d , nm	σ , %	R^2	Componente Gaussiana
CNM	156.16±18.53	0.200±0.005	0.996	0.316
CM1H	218.95±12.84	0.229±0.002	1.000	0.097
CM2H	173.74±7.54	0.308±0.002	1.000	0.000
CM4H	97.92±10.90	0.392±0.010	0.995	0.000
CM8H	140.56±29.68	0.445±0.014	0.993	0.002

4.2 Análisis Termo-gravimétrico

Las curvas de reducción, X vs t , del concentrado no molido y los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8 h fueron obtenidas, los resultados se muestran en la figura 4.6. Puede observarse que la curva del concentrado no molido (CNM) se separa del resto y también alcanza un menor grado de reducción (X). Además, en las primeras etapas de reducción la velocidad es mayor en los concentrados molidos que en el concentrado no molido. Conforme las curvas se acercan al final de la reacción, la velocidad de los concentrados molidos disminuye. En el concentrado CM8H disminuye a tal grado que la pendiente final es menor que en el concentrado CM4H, posiblemente debido a la formación extensa de aglomerados de partículas finas que son más susceptibles a la sinterización [8].

Para apreciar de mejor manera la velocidad en las primeras etapas de reducción, la figura 4.7 es una amplificación de la figura 4.6 en las primeras etapas de la reducción. Puede apreciarse que la pendiente de las curvas de reducción aumenta ligeramente con el tiempo de molienda. Esto indica que la activación mecánica aumenta la velocidad de reducción no isotérmica en las primeras etapas de la reacción hasta aproximadamente $X=0.9$.

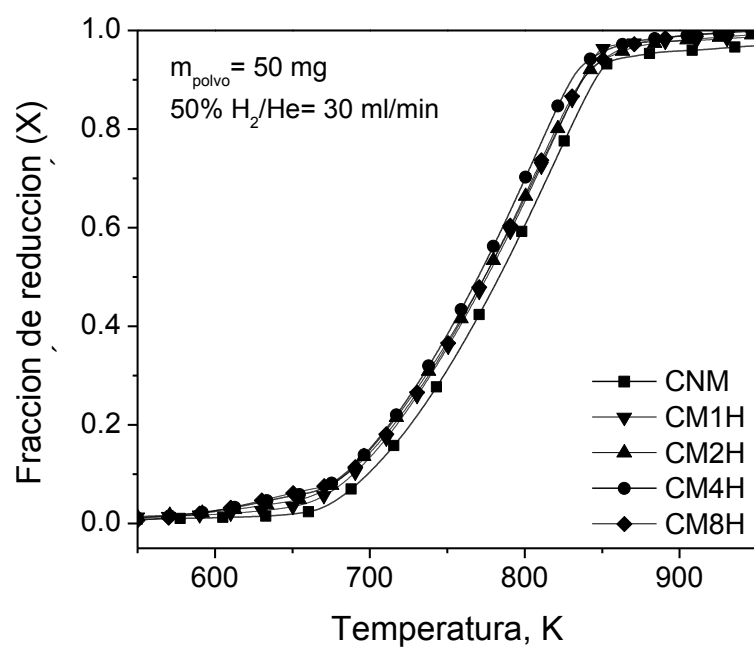


Figura 4.6 Curvas de reducción no isotérmica del concentrado no molido y los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8 h.

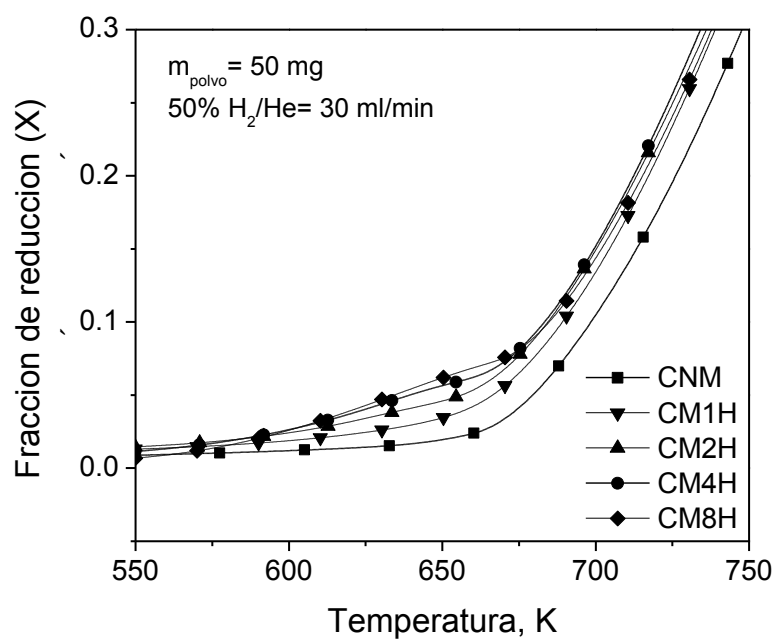


Figura 4.7 Curvas de reducción no isotérmica: inicio de la reacción

4.2.1 Efecto de la molienda sobre la temperatura de inicio de reacción

Para determinar la temperatura de inicio de reacción, se construyeron las curvas de velocidad de conversión y aceleración de conversión. La temperatura en la cual la segunda derivada de la curva TG (X vs t) comienza a tomar valores distintos a cero fue considerada como la temperatura de inicio de reducción. La figura 4.8 muestra las curvas dTG (velocidad de conversión) de los distintos concentrados. Los perfiles de velocidad tienden a crecer y aparecer en temperaturas menores conforme aumenta el tiempo de molienda. Además, observando la sección inicial de la figura 4.8, presentada en la figura 4.9, puede apreciarse que la molienda mecánica favorece las primeras etapas de reducción de manera significativa. Esto provoca la aparición de un pico de velocidad separado en las primeras etapas de reducción.

Los resultados de temperatura de inicio de reacción se muestran en la tabla 4.3. La temperatura de inicio de reacción se redujo de 314°C en el concentrado no molido, hasta 227 °C en el concentrado molido 8 h. Lo cual implica que la temperatura de inicio de reacción disminuyó 87 °C debido a la activación mecánica. Resultados similares han sido reportados por Pourghahramani y Forssberg [8], un descenso en la temperatura de inicio de reacción durante la reducción de hematita molida 9 h.

Tabla 4.3 Temperatura de inicio de reducción para diferentes tiempos de molienda.

Concentrado de magnetita	Temperatura de inicio de reacción, °C
CNM	314
CM1H	281
CM2H	259
CM4H	246
CM8H	227

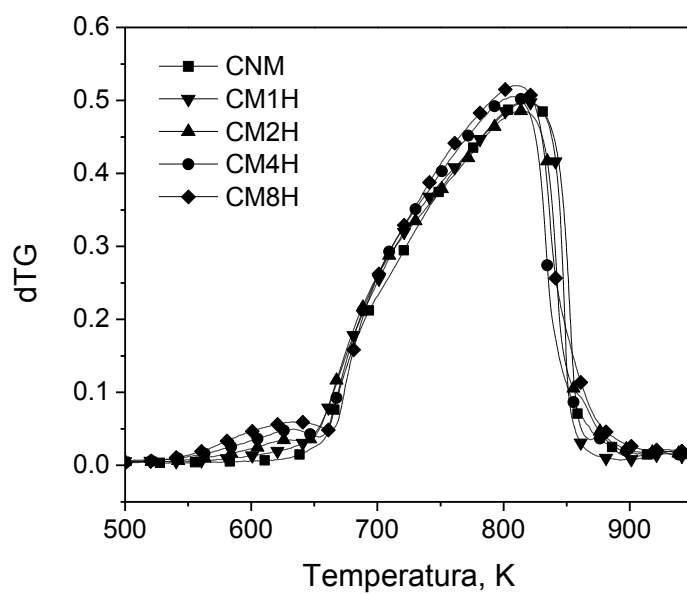


Figura 4.8 Curvas de velocidad de conversión del concentrado no molido y los concentrados molidos 1, 2, 4 y 8 h.

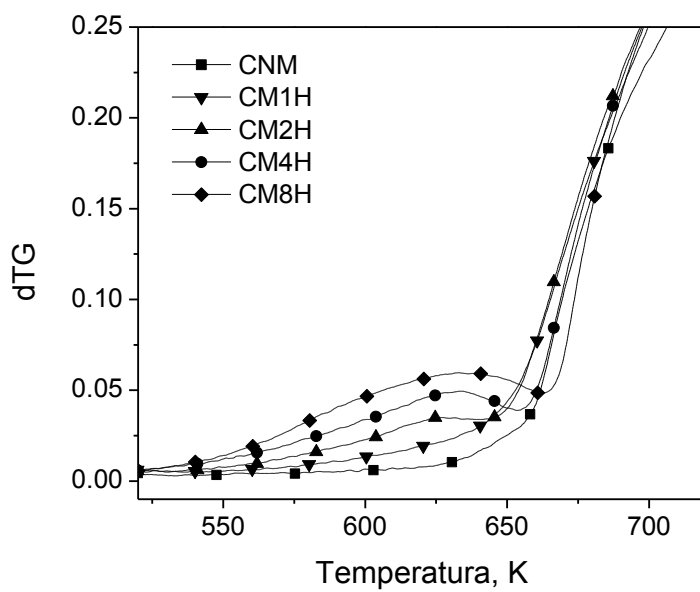


Figura 4.9 Curvas de velocidad de conversión: primeras etapas de la reducción.

4.2.2 Efecto del espesor de la capa de polvo sobre la velocidad de reacción

Para eliminar efectos de resistencia a la difusión intersticial, se realizaron reducciones isotérmicas con un flujo de hidrógeno constante, variando la cantidad de polvo en la canastilla de alúmina hasta que ya no se presentó un cambio significativo en las curvas de reducción. Los resultados se muestran en la figura 4.10. Se determinó que aproximadamente 2 mg de polvo dispersado aseguran una película suficientemente fina para eliminar resistencia a la difusión entre partículas.

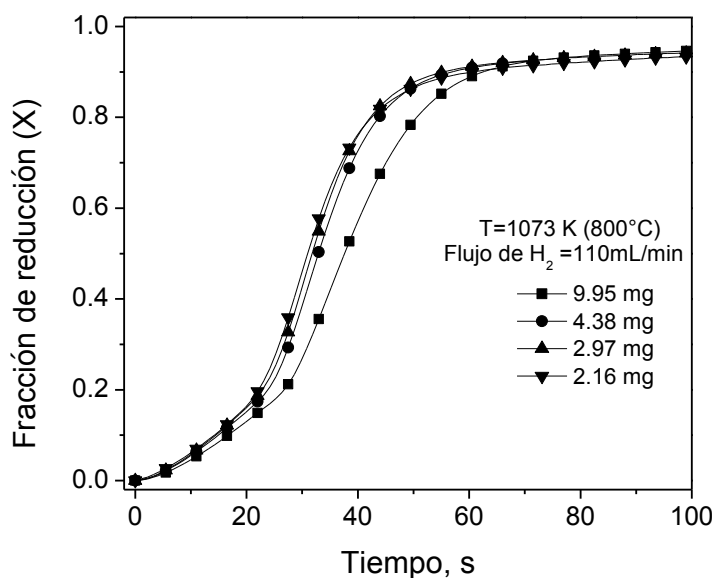


Figura 4.10 Efecto del espesor de la película de polvo.

4.2.3 Efecto del flujo de H_2 sobre la velocidad de reacción

Para eliminar efectos de transferencia de masa externos, se realizaron reducciones isotérmicas con una cantidad constante de polvo dispersado (2 mg), variando el flujo de hidrógeno hasta que ya no se presentó un cambio significativo en las curvas de reducción. Los resultados se muestran en la figura 4.11. Se determinó que 120 mL/min de hidrógeno aseguran una velocidad suficiente como para vencer la capa límite alrededor de las partículas y evitar efectos de transferencia de masa externos.

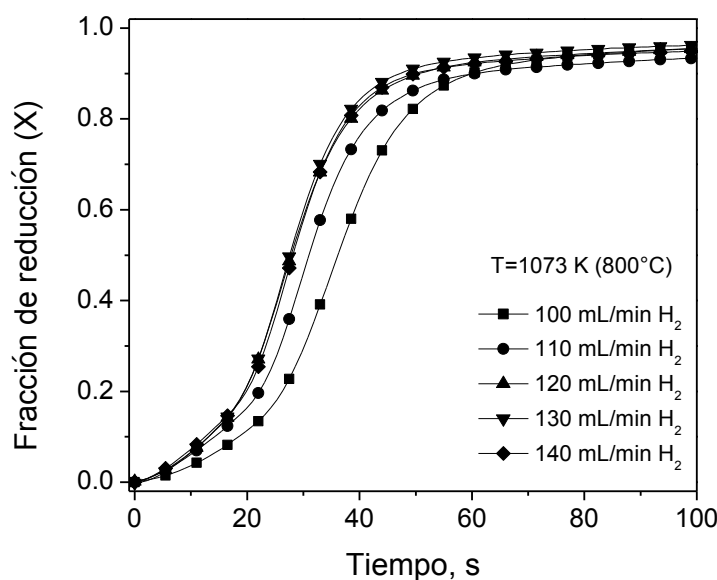


Figura 4.11 Efecto del flujo de hidrógeno.

4.2.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Una vez eliminados los efectos de transferencia de masa externa y la resistencia a la difusión intersticial, se estudió el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de reducción. Es de esperarse que el mecanismo controlante de la velocidad de reacción sea la reacción química en la interface, excepto quizá en la etapa final de reducción (periodo decadente). Se construyeron las curvas de reducción del concentrado molido 8 h y del concentrado no molido. La figura 4.12 muestra las curvas de reducción del concentrado molido 8 h en un rango de temperatura de 400°C a 900°C . Como es de esperarse en un mecanismo controlado por la reacción química, la velocidad de reducción aumenta claramente con el aumento en la temperatura del sistema, de 400°C a 500°C puede apreciarse que la sensibilidad térmica es muy pronunciada. No obstante, la velocidad de reducción disminuye ligeramente en 550°C y 600°C . Este comportamiento característico de velocidad disminuida alrededor de 600°C ha sido reportado en la literatura [12, 27, 28] y es atribuido a la formación de wüstita [12, 28] como fase intermedia de la reducción, junto con la recrystalización y sinterización del hierro metálico [27]. Por lo tanto, es evidente que a 700°C la velocidad de reducción disminuye

drásticamente con respecto a 600°C. Este cambio drástico puede ser atribuido a la considerable sinterización de las partículas, lo que lleva a la disminución del área superficial, dificultando el progreso de la reacción de reducción. Esto es confirmado por el hecho de que en 700°C y temperaturas superiores la fracción de reducción alcanza valores menores a 0.84 en 600 s. Además, a 800°C y temperaturas superiores, la velocidad de reducción aumenta de nuevo, lo cual puede atribuirse al incremento en la temperatura.

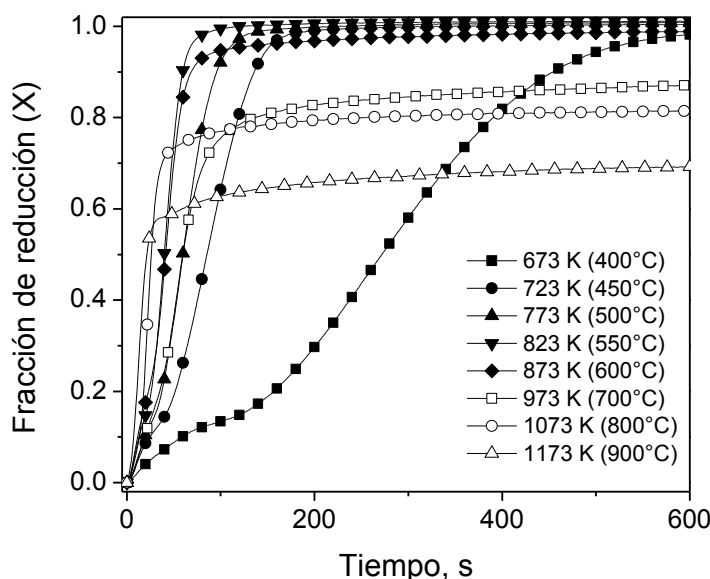


Figura 4.12 Efecto de la temperatura sobre la reducción de concentrado molido 8 h.

De manera similar, las reducciones isotérmicas del concentrado no molido llevaron a la construcción de las curvas de reducción, los resultados se muestran en la figura 4.13. Las curvas presentan el mismo patrón de reducción que las del concentrado molido 8 h de la figura 4.12 excepto por una cinética de reducción más lenta, lo que es de esperarse debido al mayor tamaño de partícula.

Todas las curvas de reducción presentan una discontinuidad cerca de $X=0.10$, lo cual es más notorio a bajas temperaturas debido a que la velocidad de reducción es más lenta. Se encontró que esta discontinuidad corresponde a la reducción de una pequeña cantidad de hematita presente en el concentrado mineral. El análisis cuantitativo de XRD reveló aproximadamente

5% peso de hematita, la presencia de una pequeña cantidad de hematita puede deberse a la oxidación de iones Fe(II) durante la molienda [40].

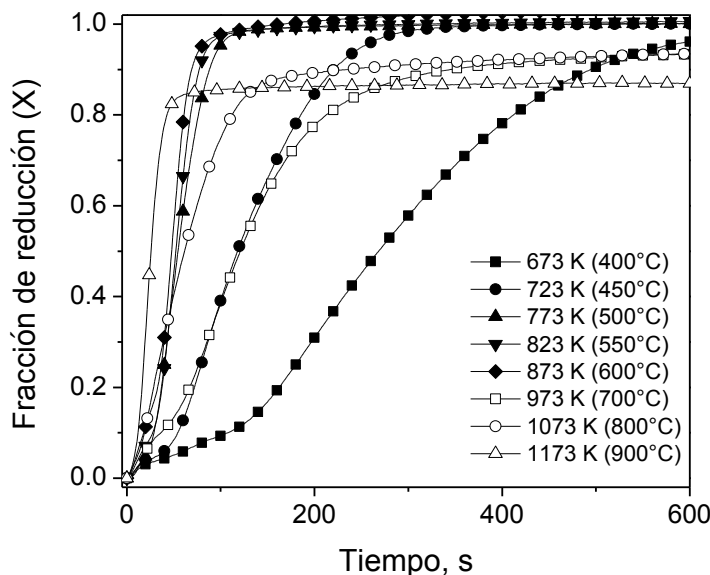


Figura 4.13 Efecto de la temperatura sobre la reducción de concentrado no molido.

La naturaleza exotérmica de la reducción de hematita, reacción 5, en contraste con las reacciones 6-8, contribuye al comportamiento peculiar de la cinética de reducción en etapas tempranas. Además, éstas discontinuidades son más evidentes en el concentrado molido por 8 h debido a la presencia de mesetas alrededor de $X=0.10$. Pourghahramani y Forssberg [8, 9] han demostrado que la formación de mesetas durante la reducción es un indicativo de que la activación mecánica mejora la resolución de eventos simultáneos de reducción. Aunado a esto, también debe considerarse el efecto de la presión parcial de hidrógeno en las primeras etapas de reducción. Esto es, debido a la naturaleza del ciclo térmico programado para la reducción, la cámara de reacción es calentada hasta temperatura de reacción en atmósfera de helio, una vez estabilizada la temperatura el flujo de helio se detiene y es remplazado por hidrógeno lo que provoca un pequeño tiempo de transición en el cual la presión parcial de hidrógeno aumenta conforme remplace el helio remanente en los primeros instantes de la reacción. El aumento gradual de la presión parcial de hidrógeno favorece termodinámicamente la reducción de hematita sobre el resto de las reacciones del sistema, como puede observarse en la figura 4.14. La reducción de hematita necesita mucho menos

presión parcial de hidrógeno que las demás reacciones. Como resultado, la reducción de hematita a magnetita tenderá a ocurrir en los primeros instantes de la reacción. Posteriormente la reducción de magnetita tiene lugar. Teniendo esto en cuenta, se despreció la primer parte de las curvas de reducción ($X < 0.10$) para estudiar únicamente la cinética de reducción de magnetita.

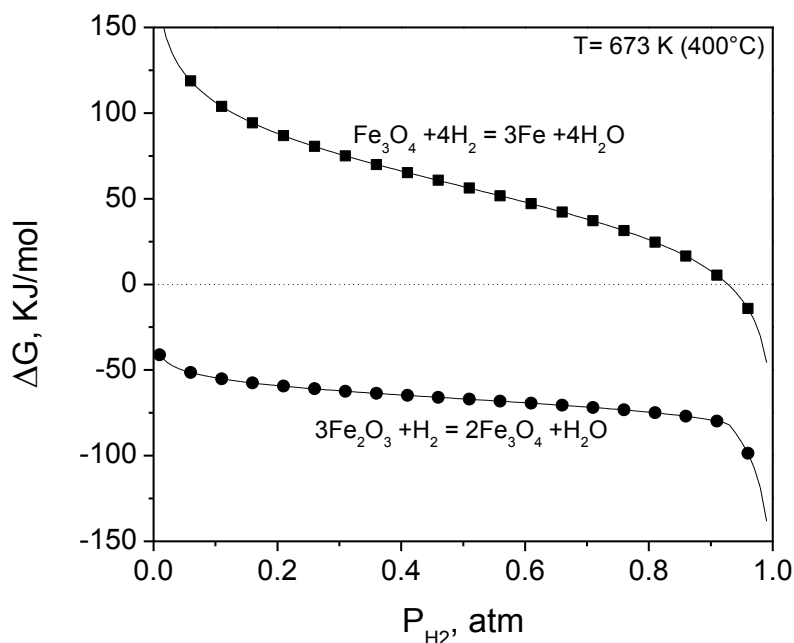


Figura 4.14 Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la energía libre de reducción de hematita y magnetita.

4.2.5 Determinación de parámetro de Avrami

Si la primera parte de las curvas de reducción ($X < 0.10$) es despreciada, se vuelve evidente que las curvas de reducción presentan una forma típica para la reducción de óxidos metálicos, es decir, forma sigmoidea para temperaturas bajas y forma lineal para temperaturas elevadas. Este comportamiento típico es un fuerte indicativo de que la reacción está siendo gobernada por el fenómeno de nucleación y crecimiento [32]. Se ha encontrado que la cinética de nucleación y crecimiento describe la velocidad de reducción de óxidos de hierro [32] y

sulfuro de cobre. Recientemente, se ha demostrado que también describe la reducción ráfaga (conocida en inglés como Flash Reduction) de óxidos de hierro [22, 25] en temperaturas alrededor de 1150-1500°C. El modelo cinético de nucleación y crecimiento de Avrami-Erofeev presentado está dado por:

$$[-\ln(1 - X)]^{1/n} = k_{ap} \times t \quad (11)$$

Donde X es la fracción de reducción, t es el tiempo de reacción, n es una constante (conocida como parámetro de Avrami [35–37]) y k_{ap} es la constante de velocidad aparente que contiene la dependencia a la concentración de reactivo gaseoso y puede ser escrita como [41]:

$$k_{ap} = k \times f(P_{H_2}, P_{H_2O}) \quad (12)$$

Donde k es la constante de velocidad intrínseca, P_{H_2} y P_{H_2O} son las presiones parciales de hidrógeno y agua en atm, y f designa la dependencia de la velocidad en las presiones parciales. Todos los experimentos fueron realizados con un exceso de hidrógeno muy grande (en el presente trabajo $P_{H_2O} \sim 0$) de tal modo que la reacción reversible no fue considerada. El cálculo del hidrógeno excedente es desarrollado con detalle en el anexo A. Asumiendo una reacción con dependencia de primer orden respecto a la concentración de hidrógeno, $f(P_{H_2}, P_{H_2O}) = [P_{H_2} - (P_{H_2O}/K)]$, siendo K la constante de equilibrio. De éste modo, la ecuación 12 lleva a la velocidad intrínseca $k = k_{ap}/[P_{H_2} - (P_{H_2O}/K)]$. Además, si la reducción es gobernada por el fenómeno de nucleación y crecimiento, la forma logarítmica de la ecuación 11 debe llevar a una línea recta de pendiente n e intercepto $n \ln(k_{ap})$:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln(k_{ap}) + n \ln(t) \quad (13)$$

Es decir, al graficar $\ln[-\ln(1-X)]$ contra $\ln(t)$ a partir de los datos experimentales, debe obtenerse una línea recta de la cual puede calcularse la pendiente e intercepto y con ello determinar los valores de n y k_{ap} . Para evitar incertidumbres en el cálculo de cada pendiente, las primeras etapas de reducción no fueron consideradas debido a la reducción de las trazas de hematita discutidas anteriormente. Aunado a esto, los periodos decadentes en las últimas etapas de reducción tampoco fueron consideradas. El valor promedio del parámetro de Avrami en el concentrado molido fue $n=2.5$, calculado a partir de las pendientes de la figura

4.15. En el caso del concentrado no molido, el valor primerio del parámetro de Avrami fue $n=2.4$, calculado a partir de las pendientes de la figura 4.16.

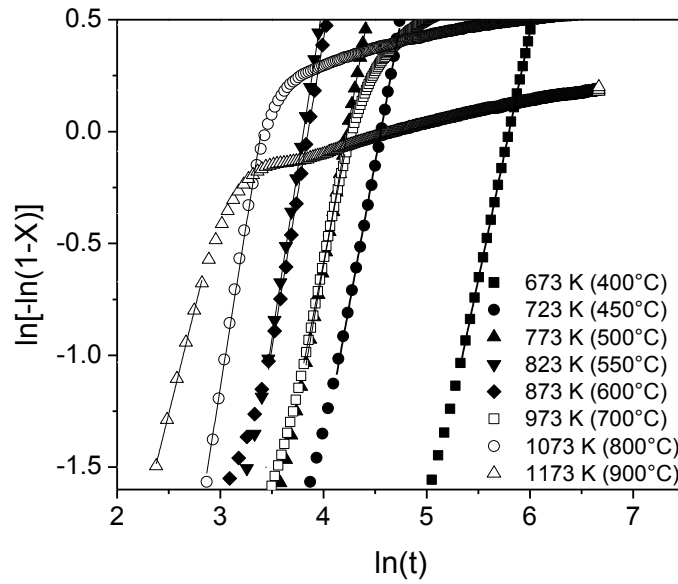


Figura 4.15 Determinación del parámetro de Avrami a partir de los datos experimentales del concentrado molido 8 h.

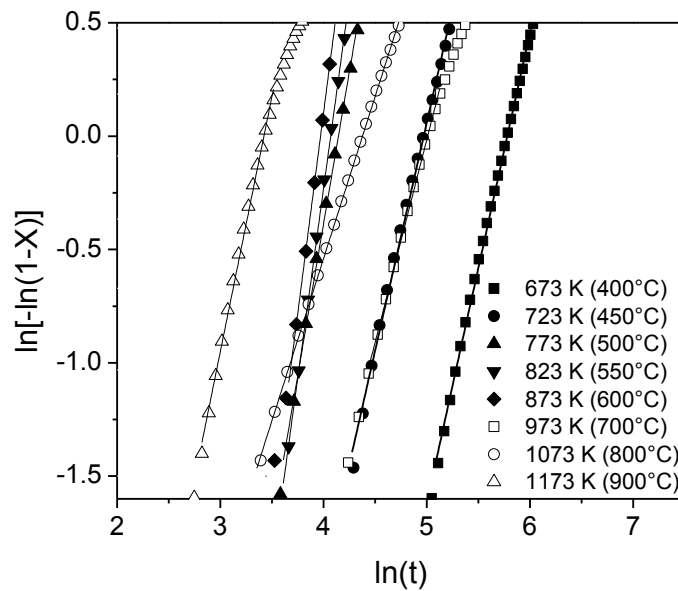


Figura 4.16 Determinación del parámetro de Avrami a partir de los datos experimentales del concentrado no molido.

4.2.6 Velocidad intrínseca de reacción

Dado que el valor promedio del parámetro de Avrami fue $n=2.5$ y $n=2.4$ para la reducción de concentrado molido 8 h y concentrado no molido, respectivamente, se utilizó $n=2.5$ como valor promedio de todo el sistema. Además, dado que la activación mecánica ayuda a la resolución de eventos de reducción simultáneos [9, 23], es probable que el valor de n obtenido de las curvas de reducción del concentrado molido 8 h sea más representativo.

Una vez establecido el parámetro de Avrami del sistema, se determinó la constante de velocidad aparente, k_{ap} . Conociendo un determinado valor de n , la ecuación 11 puede reescribirse de la siguiente forma:

$$[-\ln(1 - X)]^{1/2.5} = k_{ap} t \quad (14)$$

La ecuación 14 tiene la forma de una recta que pasa por el origen de pendiente k_{ap} . A partir de los datos experimentales de la reducción del concentrado molido 8 h, la figura 4.17 fue construida. De manera similar, a partir de los datos experimentales de la reducción del concentrado no molido correspondientes a la ecuación 14, la figura 4.18 fue construida. El valor de las pendientes de las figuras 4.17 y 4.18 fue obtenido, y con ello, la constante de velocidad aparente. Al igual que para la determinación del parámetro de Avrami, las primeras y últimas etapas de la reducción fueron despreciadas. Usando la ecuación 12, se determinó la velocidad intrínseca de reacción a partir de la velocidad aparente. Posteriormente la curva de Arrhenius fue construida graficando la velocidad intrínseca contra su correspondiente temperatura inversa, como se muestra en la figura 4.19.

De la gráfica de Arrhenius (figura 4.19) puede apreciarse que las velocidades intrínsecas parecen ajustar a diferentes pendientes. Es decir, los puntos no se ajustan a una línea recta y tienden a formar una curva. Esto no es inusual en reacciones sólido-gas y es un indicio de la presencia de etapas de reacción con diferente sensibilidad térmica que compiten simultáneamente [22]. Además, el cambio de energía de activación durante la reducción de magnetita ha sido reportado por Pineau y col. [12] con anterioridad. Los puntos correspondientes a constantes de velocidad de altas temperaturas fueron dejados fuera del

cálculo de la energía de activación debido a que es probable que sean gobernados por un mecanismo de reducción diferente. Los valores de energía de activación calculados, en el rango de temperatura de 400-500°C, fueron de 72 kJ/mol y 80 kJ/mol para el concentrado molido 8 h y el concentrado no molido, respectivamente. La energía de activación obtenida debería corresponder a la reacción química como etapa controlante, dado que la velocidad intrínseca fue sensible a la temperatura y la sinterización de las partículas fue despreciable en el rango de temperatura considerado. La diferencia en la energía de activación debería ser atribuida sólo a la activación mecánica y no a la diferencia en tamaño de partícula. Un cambio en el tamaño de partícula puede modificar la constante de velocidad intrínseca en diferentes temperaturas, pero no el valor de la energía de activación dado que el sistema es controlado por la velocidad de la reacción química. A pesar de que la diferencia en energía de activación no parece ser significativa, debe tenerse en cuenta que la constante de equilibrio de la reacción 6 es menor a uno, es decir, está limitada por el equilibrio termodinámico. Por lo tanto, la energía de activación tiende a ser pequeña [42] y la diferencia en energías de activación también.

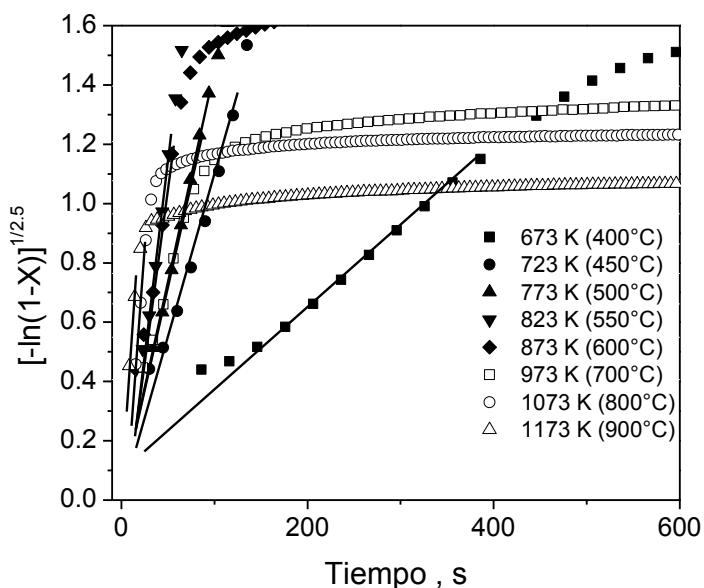


Figura 4.17 Determinación de la constante de velocidad aparente para el concentrado molido 8 h usando $n=2.5$.

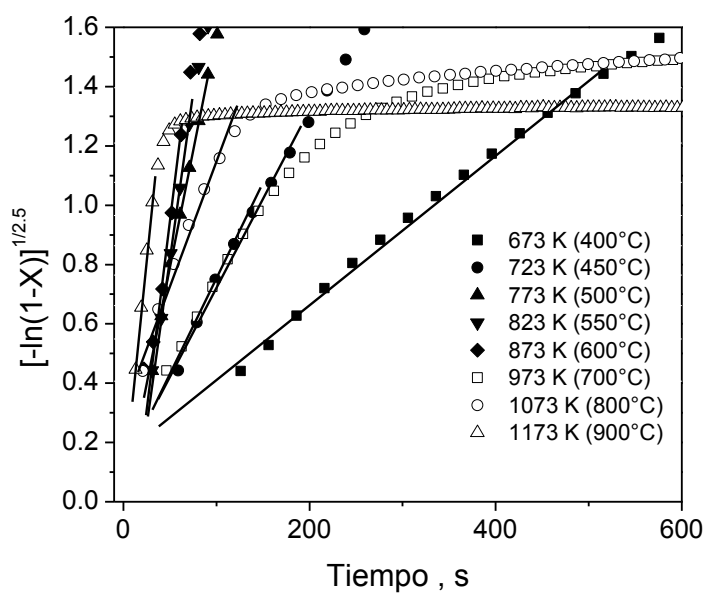


Figura 4.18 Determinación de la constante de velocidad aparente para el concentrado no molido usando $n=2.5$.

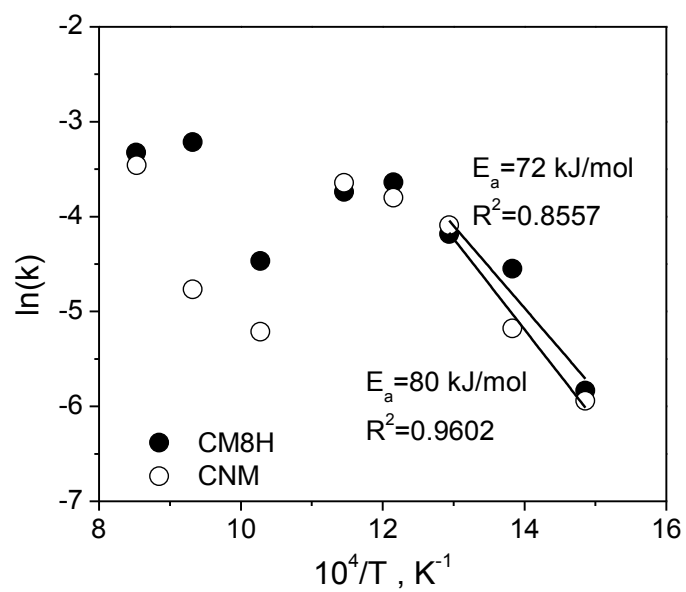


Figura 4.19 Curva de Arrhenius del concentrado molido 8 h y el concentrado no molido.

4.3 Caracterización micro-estructural

Generalmente el parámetro de Avrami, n , adopta valores entre 1 y 4, que reflejan la naturaleza del mecanismo de nucleación y crecimiento de la nueva fase. En el caso de la reducción de magnetita, se ha demostrado [22, 34] que $n=2$ describe satisfactoriamente la reacción de reducción. Lin y col. [34] describen n en términos de una componente de nucleación y otra de crecimiento. Esto es:

$$n = \beta + \lambda \quad (15)$$

Donde β es el número de pasos involucrados en la formación del núcleo, que puede ser $\beta=0$ para nucleación instantánea o $\beta=1$ para reacciones que presentan un tiempo de inducción al comienzo de la reacción. Y λ es el número de dimensiones en las cuales el núcleo crece, siendo $\lambda=3$ para esferas, $\lambda=2$ para discos o cilindros, y $\lambda=1$ para crecimiento lineal. Rao [32] ha descrito elegantemente el mecanismo de nucleación y crecimiento durante la reducción de óxidos metálicos y ha establecido que las curvas de reducción con forma sigmoidea pueden ser interpretadas como la siguiente sucesión de eventos: 1) formación de núcleos de fase metálica en sitios localizados de la superficie del óxido, 2) crecimiento de los núcleos a expensas de la fase madre, y 3) superposición de los núcleos crecientes y disminución de la interface metal-óxido. Además, si la velocidad de nucleación es muy alta ($\beta=0$), toda la superficie del óxido es rápidamente cubierta por fase metálica y la interface metal-óxido avanza hacia el interior del sólido con un comportamiento topo-químico. Por el contrario, si la velocidad de nucleación no es muy alta ($\beta=1$), la tendencia topo-química no será alcanzada y la interface metal-óxido será irregular.

En el presente trabajo, debido al hecho de que se fue necesario usar un flujo de hidrógeno relativamente alto y una pequeña cantidad de partículas sólidas para hacer a la reacción química la etapa más lenta del proceso, puede asumirse que la velocidad de nucleación es muy alta, y por lo tanto $\beta=0$. Para tener evidencia de la forma dimensional de los productos de reducción se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

4.3.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 4.20 muestra evidencia de sinterización severa en 850°C tanto en el concentrado no molido (a) como en el concentrado molido 8 h (b). Éstos resultados confirman que existe sinterización severa en las curvas de reducción arriba de 700 °C.

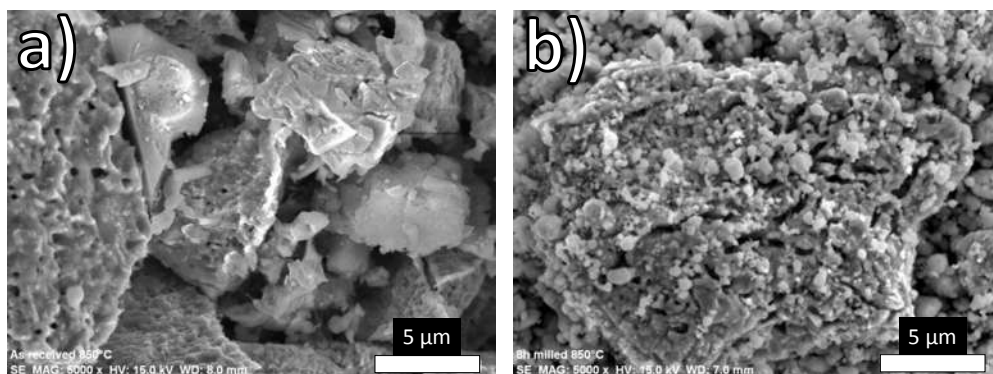


Figura 4.20 Evidencia de sinterización severa en el concentrado no molido (a) y el concentrado molido 8 h (b).

La figura 4.21 muestra una serie de imágenes de electrones secundarios de algunos productos de la reducción de concentrado molido 8 h reducido a 850°C. A pesar de que el producto consiste principalmente de partículas esféricas aglomeradas, también existen algunas partículas irregulares bidimensionales e incluso algunos filamentos largos como agujas. Se realizaron análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) a lo largo de toda la muestra, con especial atención en las agujas; los resultados confirmaron composición homogénea. Esta evidencia podría explicar el valor promedio del parámetro de Avrami obtenido $n=2.5$.

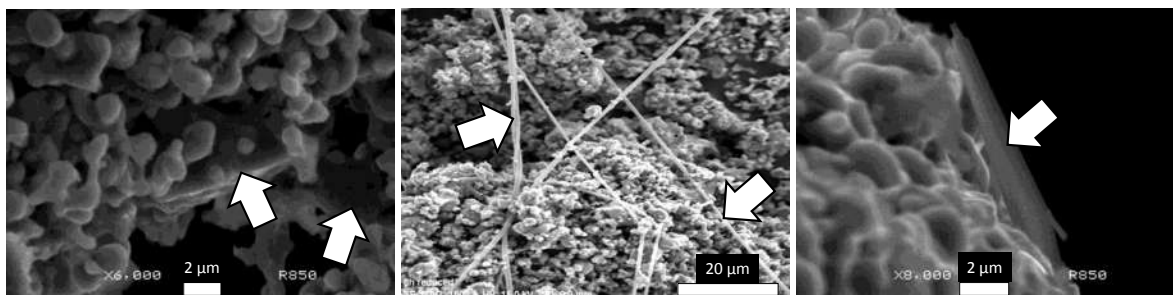


Figura 4.21 Imágenes SEM electrones secundarios de productos de reducción no esferoidales.

En la figura 4.22 puede apreciarse un acercamiento de las agujas encontradas. La rugosidad aparente en la superficie de las agujas se debe al metalizado en cobre. Además, se hizo un análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) en tres puntos de la figura 4.23. La composición química aproximada de cada punto se muestra dentro de la figura 4.23.

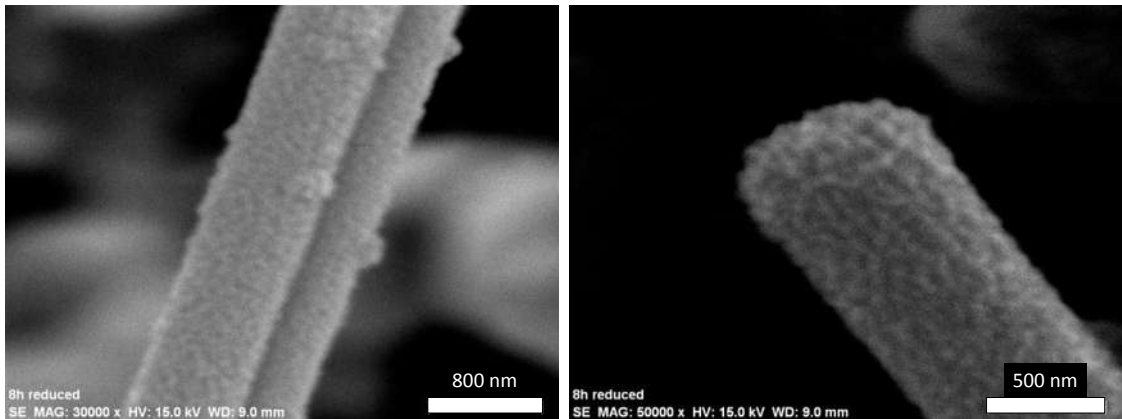


Figura 4.22 Agujas de Fe encontradas entre algunos productos de reducción.

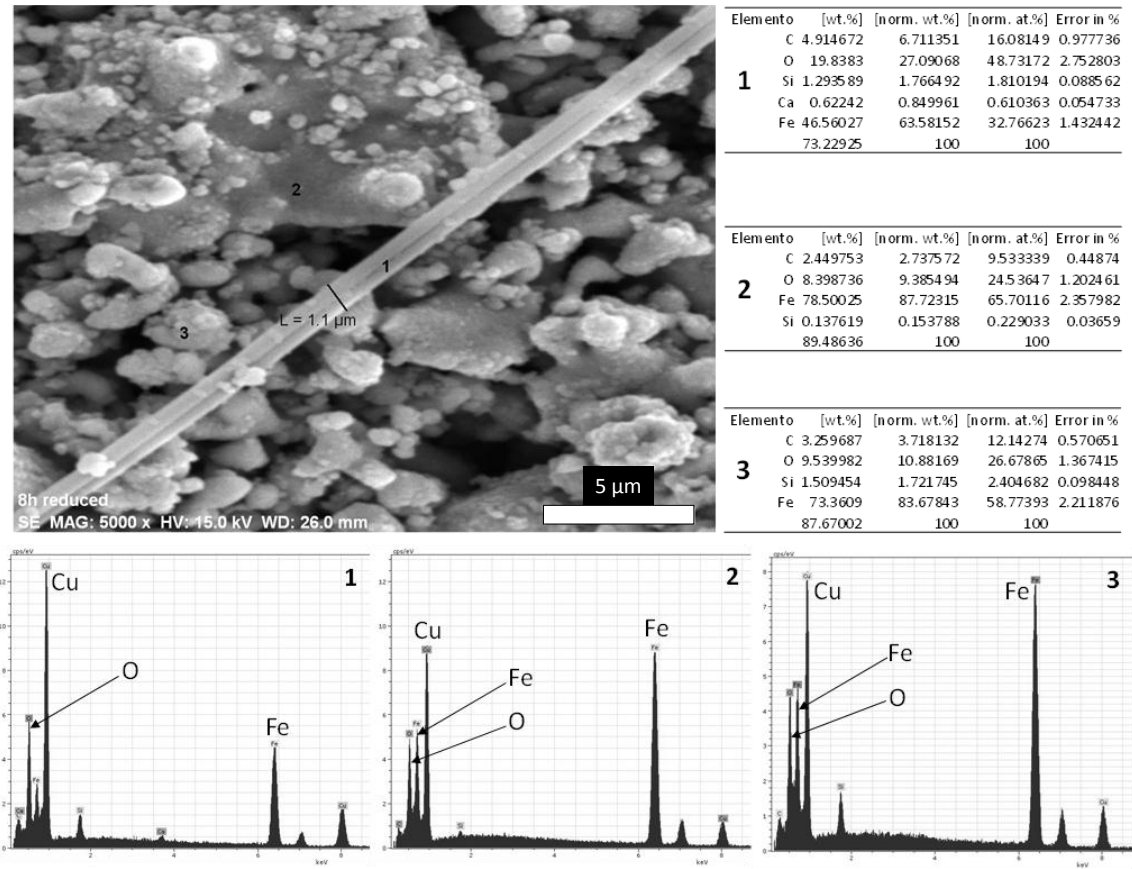


Figura 4.23 EDS de una aguja de Fe y sus alrededores.

Dado que la muestra es un polvo metalizado, no es una muestra plana y por lo tanto el análisis cuantitativo no es preciso, sólo brinda un panorama general de la composición aproximada. No obstante, los espectros del punto 2 y el punto 3 son prácticamente idénticos y presentan los mismos picos. El pico de Cu en los espectros se debe a la metalización del polvo durante su preparación para SEM. El espectro del punto 1 (la aguja) también es similar a los otros dos espectros, pero presenta mayor señal de Cu. Por lo tanto, puede concluirse que la composición general es relativamente homogénea y que las agujas no son contaminación externa. En la literatura existe evidencia del crecimiento de filamentos similares durante la reducción de hematita y magnetita [43], así como durante la reducción de wüstita [44].

4.4 Modelo cinético

Una vez establecida la cinética intrínseca a partir de la gráfica de Arrhenius, los valores de energía de activación y constante pre-exponencial son conocidos. Esto permite conocer una expresión para velocidad intrínseca de reducción del concentrado molido 8 h y el concentrado no molido. Esto es:

$$k_{CM8H} = 1038.45 \times e^{-72 \text{ kJmol}^{-1}/RT} \quad (16)$$

Donde k_{CM8H} es la constante de velocidad intrínseca para la reducción del concentrado molido 8 h. De manera similar, para el concentrado no molido se tiene que

$$k_{CNM} = 3747.33 \times e^{-80 \text{ kJmol}^{-1}/RT} \quad (17)$$

Donde k_{CNM} es la constante de velocidad intrínseca para la reducción del concentrado no molido.

Recordando que la ecuación (14) relaciona la fracción de reducción con el tiempo de reacción y la velocidad aparente, se tiene que

$$k_{ap} t = [-\ln(1 - X)]^{1/2.5} = [-\ln(1 - X)]^{2/5} \quad (18)$$

Despejando el logaritmo

$$-\ln(1 - X) = k_{ap}^{5/2} t^{5/2} \quad (19)$$

Luego, la fracción no reaccionada es

$$(1 - X) = e^{-k_{ap}^{5/2} t^{5/2}} \quad (20)$$

Y la fracción de reducción es

$$X = 1 - e^{-k_{ap}^{5/2} t^{5/2}} \quad (21)$$

Derivando la ecuación 21 respecto al tiempo se tiene que la velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{5}{2} k_{ap}^{5/2} t^{3/2} e^{-k_{ap}^{5/2} t^{5/2}} \quad (22)$$

Substituyendo la ecuación 20 en la ecuación 22

$$\frac{dX}{dt} = \frac{5}{2} k_{ap}^{5/2} t^{3/2} (1 - X) \quad (23)$$

Factorizando k_{ap} , de la ecuación 23 se puede re-escribir en la forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{5}{2} k_{ap} (k_{ap} t)^{3/2} (1 - X) \quad (24)$$

Elevando la ecuación 18 a la 3/2 y substituyendo en la ecuación 24, la velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{5}{2} k_{ap} [-\ln(1 - X)]^{3/2} (1 - X) \quad (25)$$

Substituyendo la ecuación 12 en la ecuación 25, la expresión completa de velocidad de reacción es:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{5}{2} k [-\ln(1 - X)]^{3/2} (1 - X) [P_{H_2} - (P_{H_2O}/K)] \quad (26)$$

Donde la velocidad de reacción intrínseca, k , está dada por la ecuación 16 y la ecuación 17 para la reducción de concentrado molido 8 h y concentrado no molido, respectivamente.

La figura 4.24 muestra una comparativa entre la fracción de reducción calculada por el modelo (X_{mod}) y la fracción de reducción experimental (X_{exp}). La línea punteada diagonal indica una correspondencia del 100%. En general, el modelo describe la reducción de manera aceptable. Existe una marcada desviación en valores bajos de X , lo cual es de esperarse dado que la primera porción de las curvas de reducción originales fue despreciada para la elaboración del modelo. En valores bajos de X , el modelo predice una fracción menor a la fracción real debido a que no considera el aporte de las pequeñas cantidades de hematita que existen en el concentrado mineral.

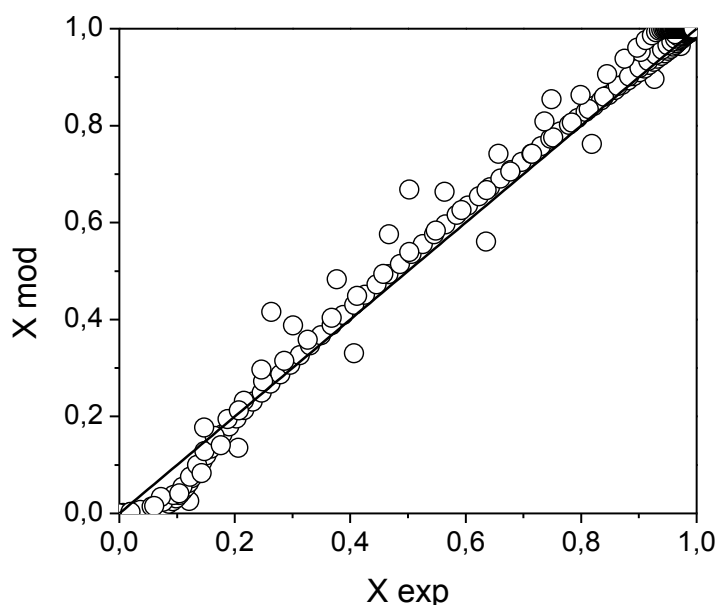


Figura 4.24 Comparativa entre el modelo y datos experimentales.

4.5 Efecto de la temperatura sobre el recocido de defectos cristalinos

Los experimentos de reducción isotérmica involucran una etapa de calentamiento en atmósfera inerte previa a la reducción. En temperaturas altas, esto puede provocar el recocido de los defectos cristalinos inducidos durante la molienda. Concentrado de magnetita molido

8 h fue sometido a un ciclo de calentamiento y enfriamiento a la máxima velocidad que permite la termo-balanza Setaram Setsys Evolution 16/18 (99°C/min) en un flujo constante de 15 ml/min de He desde temperatura ambiente hasta 1000°C. La máxima velocidad de enfriamiento es muy difícil de alcanzar, especialmente en las últimas etapas del enfriamiento. La figura 4.25 muestra el ciclo térmico real del experimento. Se realizó un análisis de XRD y refinamiento Rietveld de la muestra antes y después de someterse al tratamiento térmico. Se refinó el patrón de difracción en un rango angular de 34 a 38°, correspondiente al pico 100 de magnetita, se consideró como fase presente únicamente a la magnetita. El refinamiento se realizó en el software TOPAS V4. Debido al tratamiento térmico la micro-deformación de la red disminuyó de 0.2787 a 0.0979. Esto indica que calentar el concentrado molido 8 h a elevadas temperaturas provoca la aniquilación de la mayoría de los defectos cristalinos inducidos. Si bien no se pierde toda la micro-deformación inducida, después del tratamiento térmico se tiene una condición de micro-deformación similar a cuando hay sólo 1 h de molienda. Además, cabe señalar que las temperaturas de reducción utilizadas para el cálculo de la energía de activación fueron de 400-500 °C.

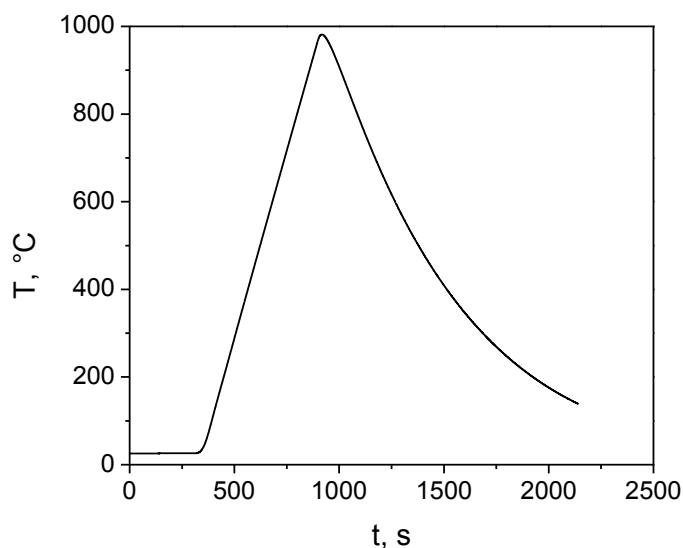


Figura 4.25 Ciclo térmico de calentamiento real en atmosfera inerte

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

De los resultados experimentales de la reducción de concentrado mineral de magnetita activado mecánicamente se derivan las siguientes conclusiones parciales.

El concentrado activado mecánicamente por 8 h resultó con una micro-deformación de la red cristalina de 0.3 y disminuyó la temperatura de inicio de reducción de 587 a 500 K (314 a 227 °C) con respecto al concentrado no activado.

Se observó una notable sinterización de las partículas, producto de la reducción, por arriba de 700°C. Los análisis de microscopía electrónica de barrido revelaron la presencia de algunos productos de reducción de forma irregular de tipo unidimensional y bidimensional dispersos en aglomerados de partículas esféricas.

Un valor promedio para el parámetro de Avrami de $n=2.5$ demostró brindar el mejor ajuste del modelo de nucleación y crecimiento a los datos experimentales. Además, dada la evidencia de algunos productos de reducción de dimensión irregular es posible que $n=2.5$ indique que un cierto número de núcleos crecen bidimensionalmente e incluso unidimensionalmente.

Las energías de activación fueron calculadas con base en el modelo de nucleación y crecimiento cuando la velocidad de la reacción química es el mecanismo controlante, en el rango de temperatura de 400-500°C y en los primeros 600 segundos del experimento, obteniendo valores de 72 kJ/mol y 80 kJ/mol para el concentrado activado mecánicamente y el concentrado no molido, respectivamente.

La velocidad de reacción para la reducción de magnetita con hidrógeno, considerando un parámetro de Avrami no entero de $n=2.5$, está dada por:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{5}{2} k [-\ln(1 - X)]^{3/2} (1 - X) [P_{H_2} - (P_{H_2O}/K)]$$

Donde $k = 1308.45 \exp(-72 \text{ kJmol}^{-1}/RT)$ para el concentrado molido 8 h, y $k = 3747.33 \exp(-80 \text{ kJmol}^{-1}/RT)$ para el concentrado no molido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Suryanarayana C (2001) Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 46:1–184
2. Tkacova K, Balaz P, Misura B, Vigdergauz VE, Chanturiya VA (1993) Selective leaching of zinc from mechanically activated complex CuPbZn concentrate. *Hydrometallurgy* 33:291–300
3. Baláž P (1996) Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena. *Hydrometallurgy* 40:359–368
4. Chen Q, Hu H, Yin Z, Zhang P, Ye L (2002) The Oxidation Behavior of Unactivated and Mechanically Activated Sphalerite. *Metall Mater Trans B* 33:897–900
5. Balaz P, Ebert I (1990) Thermal Decomposition of Mechanically Activated Sphalerite. *Thermochim Acta* 180:117–123
6. Tromans D, Meech JA (1999) Enhanced dissolution of minerals: Microtopography and mechanical activation. *Miner Eng* 12:609–625
7. Tahmasebi R, Shamanian M, Abbasi MH, Panjepour M (2009) Effect of iron on mechanical activation and structural evolution of hematite–graphite mixture. *J Alloys Compd* 472:334–342
8. Pourghahramani P, Forssberg E (2007) Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *Int J Miner Process* 82:96–105
9. Pourghahramani P, Forssberg E (2007) Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods. *Thermochim Acta* 454:69–77
10. Szekely J, Evans JW, Sohn HY (1976) Gas-solid reactions. Academic Press Inc., New York
11. Ray HS (1993) Kinetics of metallurgical reactions. Oxford & IBH Publishing CO.,

New Delhi

12. Pineau A, Kanari N, Gaballah I (2007) Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. Part II. Low temperature reduction of magnetite. *Thermochim Acta* 456:75–88
13. Barrette L, Turmel S (2001) On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 56:715–723
14. Forsmo SPE, Apelqvist AJ, Björkman BMT, Samskog P-O (2006) Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder. *Powder Technol* 169:147–158
15. Coetsee T, Pistorius P., de Villiers E. (2002) Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets. *Miner Eng* 15:919–929
16. Seaton CE, Foster JS, Velasco J (1983) Redution kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Trans Iron Steel Inst Japan* 23:490–496
17. Shi J, Donskoi E, McElwain DLS, Wibberley LJ (2005) Modelling the reduction of an iron ore-coal composite pellet with conduction and convection in an axisymmetric temperature field. *Math Comput Model* 42:45–60
18. Dutta SK, Ghosh A (1994) Study of nonisothermal reduction of iron ore-coal/char composite pellet. *Metall Mater Trans B* 25:15–26
19. Turkdogan E, Vinters J (1971) Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metall Trans* 2:3175–3188
20. Turkdogan ET, Vinters J V. (1971) Gaseous reduction of iron oxides: Part I. Reduction of hematite in hydrogen. *Metall Mater Trans B* 2:3175–3188
21. Parisi DR, Laborde MA (2004) Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore. *Chem Eng J* 104:35–43
22. Wang H, Sohn HY (2013) Hydrogen reduction kinetics of magnetite concentrate particles relevant to a novel flash ironmaking process. *Metall Mater Trans B Process*

23. Pourghahramani P, Forssberg E (2007) Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods. *Thermochim Acta* 454:69–77
24. Caceres PG, Behbehani MH (1994) Microstructural and surface area development during hydrogen reduction of magnetite. *Appl Catal A Gen* 109:211–223
25. Chen F, Mohassab Y, Zhang S, Sohn HY (2015) Kinetics of the Reduction of Hematite Concentrate Particles by Carbon Monoxide Relevant to a Novel Flash Ironmaking Process. *Metall Mater Trans B Process Metall Mater Process Sci* 46:1716–1728
26. Chen F, Mohassab Y, Zhang S, Sohn HY (2015) Kinetics of the Reduction of Hematite Concentrate Particles by Carbon Monoxide Relevant to a Novel Flash Ironmaking Process. *Metall Mater Trans B* 46:1716–1728
27. Edstrom JO (1953) The Mechanism of Reduction of Iron Oxides. *J Iron Steel Inst* 175:289–304
28. Pineau A, Kanari N, Gaballah I (2006) Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. *Thermochim Acta* 447:89–100
29. Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W (2007) Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl Catal A Gen* 326:17–27
30. Jozwiak WK, Kaczmarek E, Maniecki TP, Ignaczak W, Maniukiewicz W (2007) Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl Catal A Gen* 326:17–27
31. Jeziorny A (1978) Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer (Guildf)* 19:1142–1144
32. Rao YK (1979) Mechanism and the intrinsic rates of reduction of metallic oxides.

Metall Trans B 10:243–255

33. Sohn HY, Mohassab Y (2016) Development of a Novel Flash Ironmaking Technology with Greatly Reduced Energy Consumption and CO₂ Emissions. *J Sustain Metall* 2:216–227
34. Lin H-Y, Chen Y-W, Li C (2003) The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermochim Acta* 400:61–67
35. Avrami M (1939) Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J Chem Phys* 7:1103–1112
36. Avrami M (1940) Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J Chem Phys* 8:212–224
37. Avrami M (1941) Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *J Chem Phys* 9:177–184
38. Bruker AXS (2009) TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. - User's Manual. doi: 10.1038/scientificamerican0610-4
39. Sohn HY, Won S (1985) Intrinsic Kinetics of the Hydrogen Reduction of Cu₂S. *Metall Trans* 16:831–839
40. Sanchez RMT, Curt EM, Volzone C, Mercader RC, Cavalieri AL (1990) Study of Fe(II) oxidation in ground magnetite. *Mater Res Bull* 25:553–561
41. Elzohiery M, Sohn HY, Mohassab Y (2016) Kinetics of Hydrogen Reduction of Magnetite Concentrate Particles in Solid State Relevant to Flash Ironmaking. *Steel Res Int* 87:1–14
42. Sohn HY (2004) The Influence of Chemical Equilibrium on Fluid-Solid Reaction Rates and the Falsification of Activation Energy. *Metall Mater Trans B* 35:121–131
43. Seaton CE, Foster JS, Velasco J (1983) Reduction kinetics of hematite and magnetite pellets containing coal char. *Trans Iron Steel Inst Japan* 23:490–496
44. Nicolle R, Rist A (1979) The mechanism of whisker growth in the reduction of wüstite. *Metall Trans B* 10:429–438

ANEXOS

Anexo A: Cálculo del hidrógeno excedente

Dado que la reducción de wüstita (ecuación A1) es significativamente limitada por el equilibrio, es necesario un excedente de hidrógeno que asegure que la reacción no se detenga.



El porcentaje de hidrógeno excedente se define como el porcentaje de hidrógeno en exceso con respecto la cantidad mínima de hidrógeno requerida para reducir el óxido de hierro incluida la cantidad necesaria para satisfacer el equilibrio de la reducción de wüstita. Esto es:

$$n_{H_2 \min} = n_O + n_{H_2O}/K \quad (A2)$$

$$\%H_{2 \text{ excedente}} = \frac{n_{H_2 \text{ sum}} - n_{H_2 \min}}{n_{H_2 \min}} \quad (A3)$$

Donde $n_{H_2 \min}$ es la cantidad mínima requerida para reducir completamente el óxido de hierro incluida la cantidad para el equilibrio de la reducción de wüstita, n_O es la cantidad de oxígeno removible del óxido, n_{H_2O} es la cantidad de vapor de agua producido, $n_{H_2 \text{ sum}}$ es la cantidad de hidrógeno suministrada para la reducción, y K la constante de equilibrio de la reducción de wüstita. En el presente trabajo se utilizó un flujo de hidrogeno de 120 mL/min lo que representa un porcentaje de hidrógeno excedente mayor al 8000% en todos los experimentos. La presión parcial de vapor de agua siempre fue menor a 0.0016 en todos los experimentos.

Anexo B: Memoria de congreso - EPD Congress 2016

HYDROGEN REDUCTION KINETICS OF MECHANICALLY ACTIVATED MAGNETITE CONCENTRATE

Ricardo Morales-Estrella¹, Juan Ruiz-Ornelas¹, Yousef Mohassab², Noemi Ortiz-Lara¹, and
Hong Yong Sohn²

¹ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás
de Hidalgo, Morelia, Michoacán, C.P. 58030, México.

² Department of Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112, USA.

Keywords: Hydrogen reduction, magnetite, mechanical activation, reduction kinetics.

Abstract

The effect of mechanical activation on the reduction kinetics of magnetite concentrate by hydrogen was studied. The magnetite concentrate was milled for 8 h using a planetary mill. After the milling process, the average particle size was reduced from 14 to 4.4 μm resulting in a lattice microstrain of 0.30. Thermogravimetric experiments were conducted to focus on the chemical reaction as the rate controlling factor by eliminating external mass transfer effects and using a thin layer of particles to remove interstitial diffusion resistance. The onset temperature of reduction was decreased due to the mechanical activation, and the degree of conversion was decreased by sintering of particles which was confirmed by SEM analyses. In view of the results, a reaction rate expression is discussed from which the activation energy is calculated.

Introduction

The gaseous reduction of iron oxides is a complex heterogeneous reaction in which the intrinsic rate mechanisms depend upon many parameters such as temperature, type of gaseous reactant, and particle size. There is, therefore, extensive research focused on different oxides reduced under different conditions which often lead to discrepancies among published work. Pineau *et al.* [1] studied the reduction of synthetic magnetite by hydrogen in the temperature range of 483 - 1223 K. They used about 100 mg of particles with 10 - 20 μm in diameter. The Arrhenius plot revealed three distinct slopes from which they obtained different apparent activation energies. That is, 200 kJ/mol, 71 kJ/mol and 44 kJ/mol at $T < 523$ K, $523 \text{ K} < T < 663$ K and $T > 663$ K, respectively. Pourghahramani and Forssberg [2] investigated the effect of mechanical activation on the hydrogen reduction of high purity hematite using 95 mg of sample and a hydrogen flow rate of 100 mL/min. They reported a decrease of 90 K in the onset of the reducing temperature with respect to the non-activated sample. In addition, wüstite phase was not detected as an intermediate phase during nonisothermal experiments with heating rates of 10 to 15 K/min. Under thermodynamic equilibrium, wüstite is an unstable phase below 843 K; however, as shown in Ref. [3], wüstite could be an intermediate phase during the reduction of hematite by hydrogen below 843 K under irreversible thermodynamic conditions. Research of industrial interest on iron oxides is mostly carried out in the form of pellets or sinter. Recently, Wang and Sohn [4] investigated the reduction kinetics of fine magnetite concentrates using a novel process for rapid reduction; they developed a rate expression for the reduction process and obtained an activation energy value of 463 kJ/mol in the temperature range of 1243 - 1673 K. The objective

of this work was to study the reduction kinetics of mechanically activated magnetite concentrates by hydrogen. The experimental conditions were set up to obtain the rate of the chemical reaction as the rate controlling factor. The results were compared to non-activated samples and a rate expression was established for the reduction of both activated and non-activated samples.

Experimental

Materials

Magnetite concentrate from the Mesabi Range of the U.S. was used as the solid reactant in this study and it is composed of 0.688, 0.041, and 0.271 of mass fractions of total iron, gangue, and oxygen, respectively. Argon and hydrogen gases, with 99.999% purity, were used in the thermogravimetric experiments.

Mechanical Activation

Mechanical activation of magnetite concentrate was induced by milling in a planetary ball mill (Restch, PM400) at 300 rpm. Stainless steel balls of 10 mm in diameter were used as the grinding media; the ball-to-powder weight ratio was kept at 10:1.

Characterization

The particle size distribution of as-received and milled particles was obtained by Dynamic Light Scattering (DLS) using a Coulter LS 100Q apparatus. The morphology of the samples was characterized using a JEOL 6400 scanning electron microscope (SEM) with a NORAN-EDS attachment. X-ray analyses were performed using a Bruker D8 Advance powder diffractometer with Bragg-Brentano geometry. The Bragg peaks of samples were recorded at 40 mA, 40 kV with a step size of 0.02 degree and 5 s per step using Cu-K α radiation and a nickel filter to suppress fluorescence. The lattice strain of milled samples was calculated using TOPAS software provided by Bruker Corporation.

Isothermal reduction was carried out using a vertical thermogravimetric unit (Setaram, Setsys Evolution 16/18, France) having a detection limit of 0.03 μ g. The balance is controlled by a PC through an interface. An Al₂O₃ crucible, with 8 mm inner diameter and 1 mm inner height, was used to hold the magnetite concentrate. To avoid particle agglomeration, a drop of alcohol was used to evenly disperse the sample on the bottom surface of the crucible. The temperature of the furnace was controlled by a Pt-Pt/13% Rh (S-type) thermocouple placed just below the crucible. The thermogravimetric cycle began by heating the sample up to the reducing temperature at a heating rate of 20 K/min under helium gas with a constant flow of 15 ml/min. When the sample temperature was stabilized, the helium gas flow was stopped and hydrogen gas was introduced and kept at a constant flow until the sample weight loss remained unchanged. The mass change during TGA experiments was recorded at 1 s intervals. All experiments were corrected against the noise of the hydrogen gas velocity on the sample by running blank experiments under identical conditions. Preliminary reduction experiments were performed to establish the optimal parameters to obtain the rate of the chemical reaction as the rate controlling factor.

Results and Discussion

Magnetite concentrates were subjected to different milling times to both decrease particle size and introduce micro strain. Thus, Figure 1 shows that after two hours of milling time, the mean particle size seems to remain unchanged. It can be expected that after the initial particles fracture into smallest particles, the repeated mechanical deformations caused by high energetic ball–powder–ball and ball–powder–chamber collisions would introduce micro strain into the lattice. The micro strain for samples milled at different times was calculated using TOPAS software and is shown in Figure 2. From the above results, the sample milled for 8 hours was used to study the effect of mechanical activation on the reduction kinetics. For direct comparison, the as-received concentrate was also studied under similar reducing conditions.

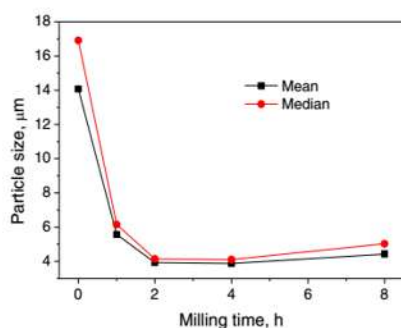


Figure 1. Particle size of magnetite concentrates as function of milling time.

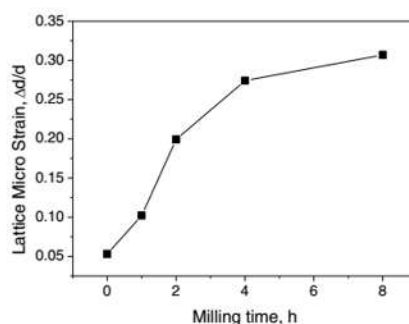


Figure 2. Lattice micro strain as function of milling time for the magnetite concentrate used in this work.

The particle size distribution of the two concentrate powders used in this work was measured and the results are shown in Figure 3. It can be seen that the milling process not only decreases the particle size but also narrows its distribution to a significant extent. The mathematical models for heterogeneous gas-solid reactions describe that the reaction rate depends on the radius of the spherical particle and therefore a constant particle size in the system is usually assumed. R. Morales *et al.* [5] took into account the range of particle size distribution in a rate expression for the chemical reaction showing negligible impact on the calculation of the activation energy.

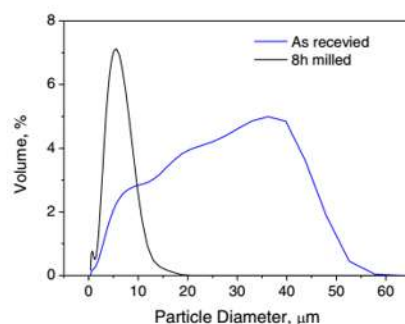


Figure 3. Particle volume distribution for magnetite concentrates.

It has been reported that the mechanical activation of hematite intensifies its thermal reactivity with hydrogen gas [2]. To verify whether the milled magnetite concentrate is able to decrease its onset temperature of reduction, nonisothermal experiments were performed for milled and as-received samples under predetermined conditions. The first derivative of each nonisothermal reduction curve was plotted against temperature in Figure 4 to show the onset temperature of reduction.

Figure 4 a) depicts earlier stages of reduction where the reactivity of the concentrate increases as the milling time is increased. It is to be noted that all curves show a discontinuity between 650 K and 665 K which correspond to $X < 0.1$. This behavior indicates that an intermediate phase is likely to be occurring. Although the Fe-O equilibrium diagram shows that wüstite is stable at temperatures above 843 K, the current experimental set up allows a constant removal of oxygen from the system leading to a nonequilibrium process in which case the wüstite phase could be present as a transitory phase. Note that the fraction of reduction at which the discontinuity occurs is lower than the theoretical value of X for the reduction of magnetite to wüstite, namely, 0.25. However, during the nonisothermal process, as temperature increases, the unstable wüstite phase is likely to get reduced to metallic iron before the reduction of magnetite to wüstite is completed. Figure 4 b) shows the whole range of the reduction fraction; it is observed that at about 730 K (457 °C with $0.22 < X < 0.28$), the derivative tends to increase as the milling time is increased. Thereafter, at about 820 K (547 °C with $0.73 < X < 0.80$), the derivative value decreases sharply. This sudden decrease indicates a mass transfer aspect affecting the reaction rate which is likely to be triggered by the relatively large amount of sample used in addition with the late stage of reduction. It is more likely that the mechanical activation has a greater impact on the initial stage of reduction. It is thought that the energy supply by the milling would form a metastable magnetite phase with appreciable structural defects.

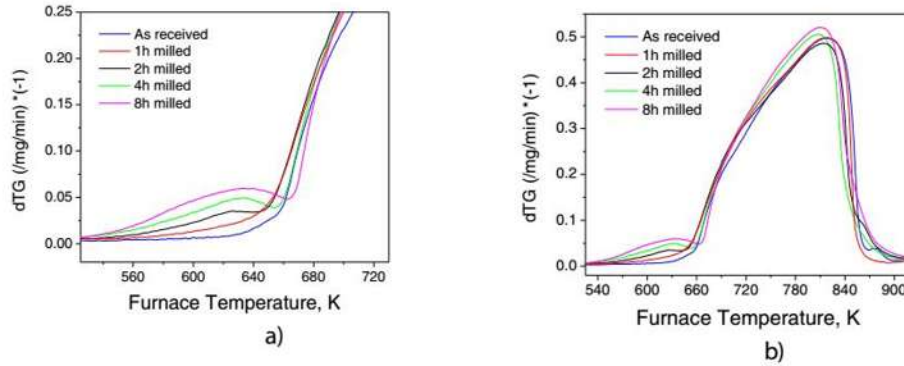
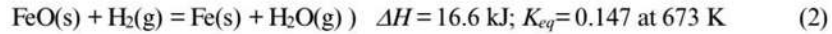
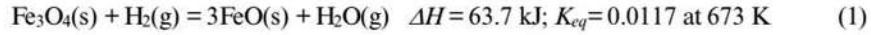


Figure 4. First derivative of the nonisothermal reduction experiments; a) derivative curves correspond to $0 < X < 0.25$, b) derivative curves correspond to $0 < X < 1$,

As mentioned earlier, the results shown in Figures 4 suggest a two-step reaction. This mechanism is currently being confirmed by the SEM and XRD analyses on quenched samples. Hence, the chemical reaction for the reduction of Fe_3O_4 by hydrogen gas can be represented as follow:



For simplicity, FeO represents the nonstoichiometric nature of wüstite (Fe_{1-x}O). The milled concentrate was tested to find the optimal experimental parameters that lead to the chemical reaction as the slowest mechanism. Thus, to observe the effect of diffusion through the particles, the weight of the sample was varied as shown in Figure 5. The fractional reduction, X , was defined as the ratio of the instant weight loss, ΔW , over the theoretical final weight loss, ΔW_∞ , corresponding to the loss of four oxygen atoms per Fe_3O_4 unit. It can be seen that from about 4 mg and below the reaction rate seems to remain constant. It should be remarked that 2 mg of powder did not cover the whole surface area of the crucible; therefore, 2 mg of powder was considered to study the reduction kinetics of magnetite concentrate by hydrogen.

Similarly, to examine the aspect of external mass transport in the gas phase, different flow rates of hydrogen were tested as shown in Figure 6. A hydrogen flow rate of 120 mL/min would avoid mass transfer issues on the reduction process.

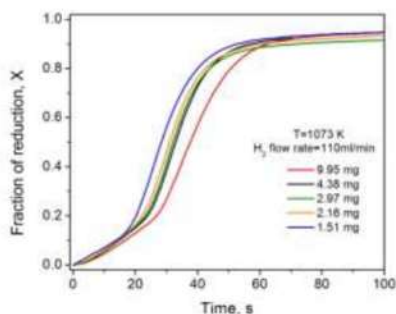


Figure 5. Effect of sample weight on the reduction reaction of 8-h milled magnetite concentrate.

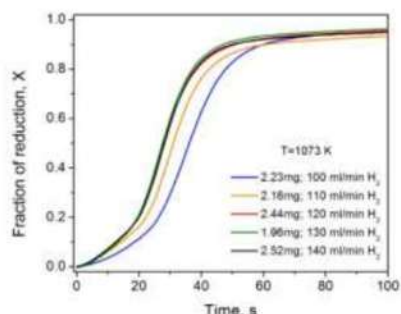


Figure 6. Effect of hydrogen flow rate on the reduction reaction of 8-h milled magnetite concentrate.

On the other hand, since the mean particle size for the 8-h-milled concentrate is about 4 μm and a very thin layer of loose particles was used, it is expected that the heat transfer would not be the controlling step even though the endothermic heats of Reactions (1) and (2) are appreciable.

From the above results, it is reasonable to assume that using about 2 mg of powder with a hydrogen flow rate of 120 mL/min, the rate-controlling step for Reactions (1) and (2) is most likely to be the chemical reaction at the reaction interface, except perhaps at the final stage of reduction.

Figure 7 shows the fractional reduction rate for the isothermal reduction of milled magnetite concentrate by hydrogen in the temperature range of 623 K to 1123 K. There is a detectable induction period at the beginning of the reaction which may indicate an intermediate reaction as aforementioned. As expected, the reduction rate increases with the increase in temperature being more evident in the temperature range of 673 K to 823 K. It is clearly seen that, at 623 K, the reduction rate is extremely slow. In fact, after 1800 s of processing the reduced fraction was estimated to be only 0.6. While at 1123 K, it only takes 45 s to reach a reduce fraction of 0.86. This low rate may indicate sintering of particles leading to a decrease in surface area.

It can also be noticed that at 973 K, the reduction rate is slightly slower than that at 873 K. This observation can be attributed to significant sintering of particles.

The isothermal reduction experiments of as-received concentrate are shown in Figure 8. It is observed that only the experiments conducted at 673 K, 723 K, and 773 K are more sensitive to temperature increase. This behavior is not uncommon distinct in chemical-reaction controlled processes. At higher temperatures, the increase in the reduction rate with temperature drops dramatically. Generally, all reduction curves in Figure 8 present a slower reduction kinetics compared with the milled concentrates, which is expected due to the larger particle size of the as-received ore.

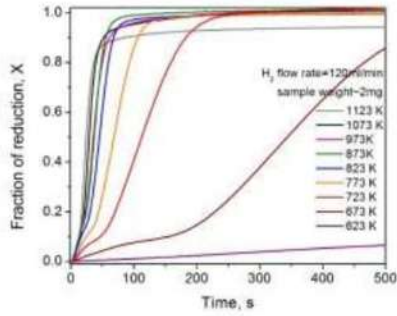


Figure 7. Effect of temperature on the reduction reaction of the 8-h milled magnetite concentrate.

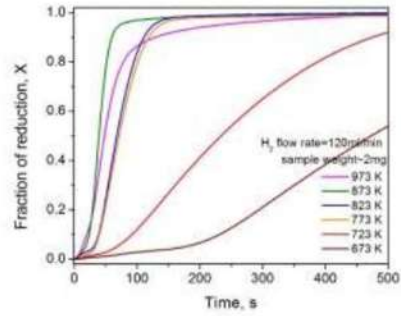
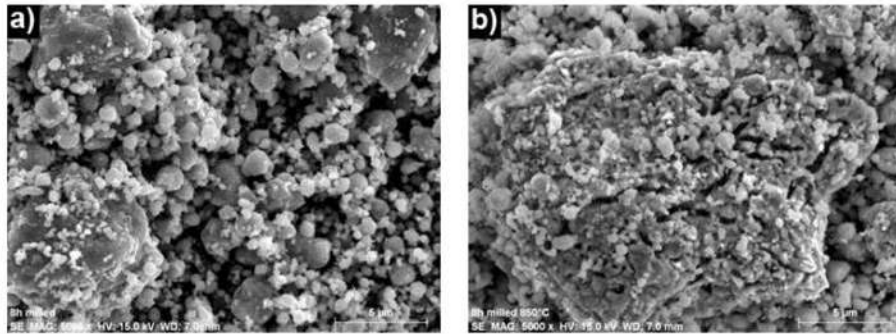


Figure 8. Effect of temperature on the reduction reaction of the as-received magnetite concentrate.

Figure 9 shows SEM images of milled particles and as-received particles before and after being reduced at 1123 K. Before the reduction process the as-received particles show an irregular and rectangular shape while the milled particles have a nearly spherical shape with tendency to form agglomerates. The difference in particle size between the two samples is very evident. The SEM images of both samples after being reduced at 1123 K reveal structures with less homogeneous porosity which can be attributed to sintering. The sintering effect was already elucidated in the reduction curves at higher temperatures as discussed earlier.



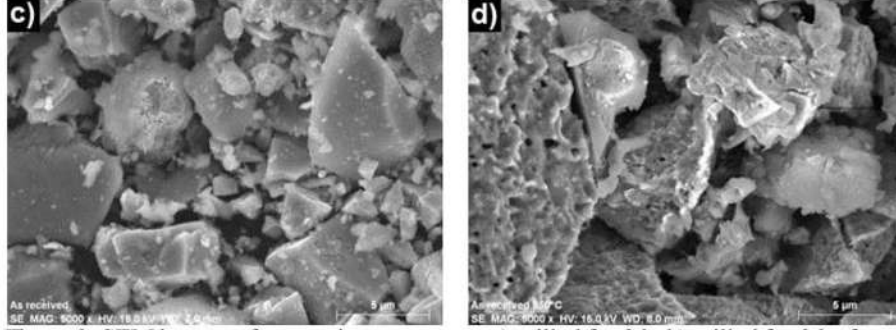


Figure 9. SEM images of magnetite concentrate a) milled for 8 h, b) milled for 8 h after being reduced at 1123 K, c) as-received, and d) as-received after being reduced at 1123 K.

The nucleation and grow kinetics has been found to describe the rates of reduction of iron oxide [6] and cuprous sulfide [7]. Recently, Wang and Sohn [4] used the nucleation and growth model to develop a rate expression for the hydrogen reduction of magnetite concentrates, in the temperature range of 1423 - 1673 K, by means of a novel gas-solid suspension set up. The nucleation and grow expression attributed to Avrami [8] is represented as:

$$[-\ln(1-X)]^{1/m} = k_{app} t \quad (3)$$

where X is the fraction of reduction, t is the reaction time, m is a constant and k_{app} is the apparent rate constant which contains the dependence of the rate on gaseous reactant concentration and thus can be written as [9]:

$$k_{app} = b k f(C_{H_2}) \quad (4)$$

where b is the number of moles of solid reacted by one mole of gaseous reactant ($b = 1$ in this work), k is the intrinsic rate constant, C_{H_2} is the hydrogen concentration in the bulk phase in mol/cm^3 , and f designates the rate dependence on C_{H_2} . All experiments were conducted at very excess driving force therefore the reverse reaction was not considered. Assuming a first-order reaction with respect to hydrogen concentration, namely $f(C_{H_2}) = C_{H_2}$, Equation (4) yields to $k = k_{app}/C_{H_2}$. From Equation (3), It is seen that $\ln[-\ln(1-X)]$ should be a linear function of $\ln t$ with m as the slope and $m \ln k_{app}$ as the intercept with the $\ln t = 0$ axis.

Figure 10 shows a plot of $\ln[-\ln(1-X)]$ against $\ln t$ for the results shown in Figure 8 with the isothermal data corresponding to $0.2 < X < 0.9$. The average value of the slopes obtained by regression analysis was 2.89 confirming that nucleation and grow products were three-dimensional. To obtain the intercept with the $\ln t = 0$ axis, and thus the value of k_{app} , a constant value of $m = 3$ was used throughout. Figure 11 a plot of $\ln[-\ln(1-X)]$ against $\ln t$ for the results shown in Figure 9. In this case, the average value of the slopes was 2.61 which is in accordance

with the less spherical particle shape observed in SEM images. For simplicity, a value of $m = 3$ was used to obtain the apparent rate constants.

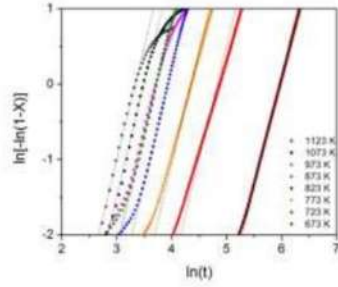


Figure 10. Plot of $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X)]$ vs $\text{Ln } t$ from the results of Figure 8.

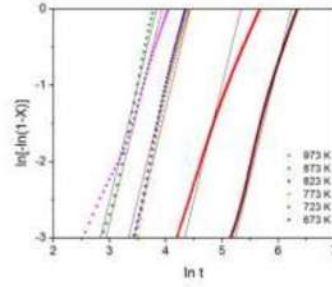


Figure 11. Plot of $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-X)]$ vs $\text{Ln } t$ from the results of Figure 9.

Figure 12 shows the intrinsic rate constants as an Arrhenius plot. The experimental data seem to fit different consecutive slopes. Similar mode has been also reported in Ref. [1]. The rate constants, corresponding to higher temperatures, were left out from the calculation of the activation energy as it is likely to follow a different reduction mechanism. The computed values of the activation energy led to 67 kJ/mol and 80 kJ/mol for the mechanical activated concentrate and as-received concentrate, respectively. The activation energies thus obtained would correspond to the chemical reaction as the rate controlling as only those rate constants that were sensitive to temperature increase were considered. The difference in the activation energies should be attributed to the mechanical activation alone and not to the difference in particle size. A change in particle size can modify the rate constant at different temperatures but not the value of activation energy provided the system is controlled by the rate of the chemical reaction. Although the difference in activation energy does not appear to be significant, it should be born in mind that the equilibrium constant for Reaction (2) is less than one; therefore, the activation energy tends to be small and so is the difference in activation energies.

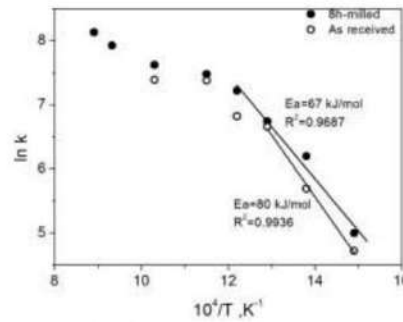


Figure 12. Arrhenius plots for the isothermal reduction of 8-h-milled and as-received magnetite concentrate.

Conclusions

In the present work, the mechanically activated concentrate with a lattice micro strain 0.30 showed an onset temperature of reduction 100 K lower than the as-received sample. Nonisothermal experiments suggest that the reduction of mechanically-activated magnetite concentrate may go through wüstite as transitory metastable phase for temperatures below 853 K. The activation energies were calculated based on the nucleation and grow model when the rate of chemical reaction is the controlling mechanism leading to 67 kJ/mol and 80 kJ/mol in the temperature range for the mechanically-activated concentrate and as-received concentrate, respectively. The rate of conversion for the hydrogen reduction of magnetite concentrate by hydrogen is given by:

$$dX/dt = 3 \cdot k \cdot [-\ln(1-X)]^{2/3} \cdot (1-X) \cdot C_{H_2} \quad (5)$$

with $k = 2.96 \times 10^6 \cdot \exp(-8058/T)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for the 8-h-milled magnetite concentrate, and $k = 1.94 \times 10^8 \cdot \exp(-9622/T)$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for the as-received magnetite concentrate.

References

1. A. Pineau, N. Kanari and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 Part II. Low temperature reduction of magnetite," *Thermochimica Acta*, 456 (2007), 75–88.
2. P. Pourghahramani and E. Forssberg, "Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate," *Int. J. Miner. Process*, 82 (2007), 96–105.
3. A. Pineau, N. Kanari and I. Gaballah, "Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 Part I. Low temperature reduction of hematite," *Thermochimica Acta*, 447 (2006), 89–100.
4. H. Wang and H.Y. Sohn, "Hydrogen Reduction Kinetics of Magnetite Concentrate Particles Relevant to a Novel Flash Ironmaking Process," *Metall. Mater. Trans. B*, 44.1 (2013), 133–145.
5. R. Morales, Du Sichen and S. Seetharaman, "Reduction Kinetics of Fe_2MoO_4 Fine Powder by Hydrogen in a Fluidized Bed," *Metall. Mater. Trans. B*, 34.10 (2003), 661–667.
6. Y. K. Rao, "Mechanism and the intrinsic rates of reduction of metallic oxides," *Metall. Mater. Trans. B*, 10 (1979), 243–255.
7. H. Y. Sohn and S. Won, "Intrinsic kinetics of the hydrogen reduction of Cu_2S ," *Metall. Mater. Trans. B*, 16 (1985), 831–839.
8. M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III," *J. Chem. Phys.*, 9 (1941), 177–184.
9. H. Y. Sohn, "The law of additive reaction times in fluid-solid reactions," *Metall. Mater. Trans. B*, 9 (1978), 89–96.