

Ensayos

Cinética de Reducción

de Óxidos de Hierro en la Cerámica Negra

Resumen

En este trabajo se propone un modelo cinético para la reacción que ocurre en los procesos de reducción de óxidos de hierro; así como el mecanismo de reacción a partir de datos experimentales. Los experimentos de reducción se realizaron en condiciones controladas de temperatura a 500 y 550° C usando hidrógeno como agente reductor y con un flujo de gas de 0.000001 m³/s durante dos horas, en una termobalanza. La reducción se lleva a cabo en ambas condiciones, observándose que la etapa limitante del proceso de reducción es la desorción de productos.

Abstract

This study presents a kinetic model of iron-oxide reduction and also the reaction pathway obtained from experimental data. The experiments were carried out under controlled temperature conditions of 500 and 550° C using hydrogen as a reducing agent with a gas flowrate of 0.000001 m³/s for two hours in thermobalance. Reduction was carried out in both conditions from which it could be observed that the determining stage of the reduction process is the desorption of products.

Abstrait

Au sein de cette étude, on propose un modèle cinétique de la réaction qui a lieu dans les processus de réduction des oxydes de fer, tout comme le mécanisme de cette réaction à partir de données expérimentales. Les expériences de réduction ont été réalisées en conditions contrôlées de température à 500 et 550° C, en utilisant de l'hydrogène comme agent réducteur et avec un débit de gaz de 0.000001 m³/s, pendant deux heures, dans une thermobalance. La réduction se vérifie dans les deux conditions, et l'on note que l'étape qui limite le processus de réduction est la désorption des produits.

* M.C. Ever Peralta Reyes

* M.C. Carlos Alberto González Rugerio

* M.C. Alejandro Regalado Méndez

** Ing. Uriel Aréchiga Viramontes

Palabras clave: agente reductor, desorción, etapa limitante, mecanismo de reacción, modelo cinético.

Introducción

Para explicar y analizar los resultados de la cinética de la reacción superficial durante la reducción de pellets de óxido férrico con hidrógeno, Abd *et al* (1996) sugiere el empleo de un mecanismo autocatalítico, promovido por las vacancias de oxígeno. Éstas son generadas por la reducción de hematita, que resulta de la remoción de un ion óxido O²⁻ de su estructura.

Por otro lado, Nabi y Lu (1974) propusieron la reducción de hematita a hierro, la reacción incluye la difusión del gas por la frontera, la transformación de la magnetita a wustita y la reacción química interfacial

Peralta (2002) sugiere realizar la reacción en ausencia de aire, en donde el oxígeno se extraerá de los óxidos de hierro contenidos en la cerámica. Esta reacción se inicia con el átomo superficial, cuya vacante será cubierta por la migración de oxígeno desde el núcleo a través de la red cristalina. La pérdida de oxígeno conduce primero a la aparición de un corazón negro de ferrita como resultado de la reducción de los óxidos y finalmente a la pieza totalmente negra originada por la reducción de los óxidos de hierro.

En este trabajo se estudió la cinética de reducción y el mecanismo de la reacción interfacial entre la magnetita presente en la cerámica negra y un agente reductor fuerte como es el hidrógeno.

* Profesor investigador de tiempo completo de la Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel.

** Profesor Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Metodología

Para realizar el estudio del proceso de reducción y proponer la cinética del mismo, se utilizaron muestras de cerámica en forma de polvo, previamente oxidadas a 900°C, una termobalanza (modelo STA 409, marca NETZSCH) e hidrógeno, como gas reductor.

Se colocaron 0.0001kg de muestra oxidada en la termobalanza y se elevó la temperatura ambiental hasta 500°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez que se alcanzó esa temperatura se suministró el gas reductor, a 0.000001 m³/s, en un proceso isotérmico durante dos horas. Después de este tiempo, se suspendió la alimentación de gas y se dejó enfriar la muestra. Este mismo procedimiento se repitió a 550°C. Los resultados que se obtienen a través del análisis termogravimétrico (TGA) se observaron como ganancias y pérdidas de peso de la muestra. A través del análisis térmico diferencial (DTA) se observó tanto un consumo de energía, como una generación.

Resultados y discusión

Los experimentos de reducción presentados en las Figuras 1 y 2, a temperaturas de 500 y 550°C respectivamente, presentan la ganancia y pérdida de peso, así como el consumo y generación de energía en función del tiempo. En estas Figuras se muestran las bandas principales para la reducción.

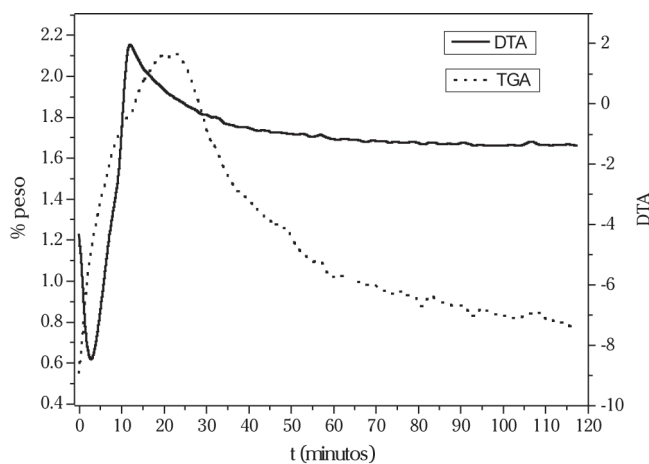


FIGURA 1. REACCIONES CON H₂ A 500° C.

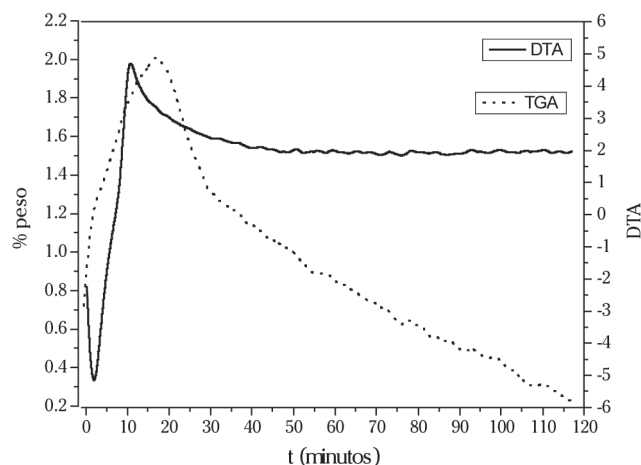


FIGURA 2. REACCIONES CON H₂ A 550° C.

A través del análisis termogravimétrico (TGA) se observaron ganancias y pérdidas de peso de la muestra. Como se puede ver el perfil de la reducción en ambos casos presenta un incremento en el peso y posteriormente un decremento. El incremento del peso, se asocia con la adsorción del hidrógeno gaseoso en la muestra de cerámica oxidada, formando oxidrilos adsorbidos, mientras que el decremento se asocia con la desorción de agua, la cual se forma como resultado de la reacción de los oxidrilos adsorbidos y el hidrógeno gaseoso.

A través del análisis térmico diferencial (DTA) se observó tanto un consumo de energía como una generación de ésta, las cuales se presentan como un pico endotérmico el cual se encuentra dirigido hacia arriba y un pico exotérmico dirigido hacia abajo en la señal del DTA, que dependió de la fase del proceso, debida al proceso de adsorción-reacción-desorción que tiene lugar entre el oxígeno ligado al óxido de hierro y el gas hidrógeno gaseoso. El pico exotérmico se debe a la adsorción del hidrógeno gaseoso con los oxígenos del óxido presente en la cerámica para formar los oxidrilos adsorbidos. A continuación aparece un pico endotérmico en el DTA. Este último se asocia al proceso de reacción entre el hidrógeno gaseoso y los oxidrilos adsorbidos para formar agua adsorbida en la cerámica, posteriormente se presenta una pérdida de peso causada por la desorción de agua adsorbida en forma de vapor. Esta desorción lenta no se asocia con ningún pico en la señal del DTA.

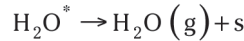
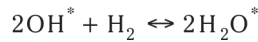
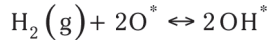
Con base en estos resultados se propone que el mecanismo que controla la reacción es el de desorción de productos, por ser el paso más lento (Fogler, 2001;

Smith, 1986). En las gráficas se representa por la pérdida de peso en la señal de TGA.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



A continuación se muestra el mecanismo de reacción propuesto para el análisis de este trabajo:



En el mecanismo antes escrito se observan tres reacciones, la primera corresponde al proceso de adsorción, la segunda al de reacción y la tercera al de desorción.

El proceso de adsorción se representa por medio de la siguiente ecuación:

$$r_{\text{ad}} = k_A P_{\text{H}_2} C_v^2 - k_{-A} C_{\text{OH}^*}^2 \quad (1)$$

El proceso de reacción tiene la forma:

$$r_r = k_r P_{\text{H}_2} C_v^2 - k_{-r} C_{\text{OH}^*}^2 \quad (2)$$

La etapa limitante del proceso de reducción es la desorción de agua la cual puede representarse como:

$$r_{\text{des}} = k_d C_{\text{H}_2\text{O}^*} - k_{-d} P_{\text{H}_2\text{O}} C_v \quad (3)$$

Bajo las condiciones en que se realizó el experimento, no existe reversibilidad, por ende la cinética de la reacción se reduce a la siguiente expresión:

$$r_{\text{des}} = k_d C_{\text{H}_2\text{O}^*} \quad (4)$$

Cuando se llega al equilibrio y el paso controlante es la desorción, los valores de k_A y k_r son grandes (Fogler, 2001), por lo tanto, la adsorción se puede representar de la siguiente forma:

$$r_{\text{ad}} = k_A \left(P_{\text{H}_2} C_v^2 - \frac{1}{K_A} C_{\text{OH}^*}^2 \right) \quad (5)$$

Dado que k_A es suficientemente grande, se tiene el siguiente resultado:

$$\frac{r_{\text{Ad}}}{k_A} = 0 \quad (6)$$

Por lo tanto:

$$C_{\text{OH}^*} = \left(K_A P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} C_v \quad (7)$$

La velocidad de reacción está representada por:

$$r_r = k_r \left(P_{\text{H}_2} C_{\text{OH}^*}^2 - \frac{1}{K_r} C_{\text{H}_2\text{O}^*}^2 \right) \quad (8)$$

Dado que k_r es suficientemente grande, tenemos que:

$$\frac{r_r}{k_r} = 0 \quad (9)$$

Por lo que se puede obtener la concentración de agua adsorbida como:

$$C_{\text{H}_2\text{O}^*} = \left(K_r P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} C_{\text{OH}^*} \quad (10)$$

Sustituyendo el valor de C_{OH^*} en esta última expresión, se llega al siguiente resultado:

$$C_{\text{H}_2\text{O}^*} = \left(K_r K_A \right)^{1/2} P_{\text{H}_2} C_v \quad (11)$$

Realizando un balance de sitios:

$$C_t = C_{\text{OH}^*} + C_{\text{H}_2\text{O}^*} + C_v \quad (12)$$

Sustituyendo las expresiones para calcular las concentraciones indicadas anteriormente, se tiene:

$$C_t = \left(K_A P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} C_v + \left(K_A K_r \right)^{1/2} P_{\text{H}_2} C_v + C_v \quad (13)$$

O:

$$C_t = \left[\left(K_A P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} + \left(K_A K_r \right)^{1/2} P_{\text{H}_2} + 1 \right] C_v \quad (14)$$

Finalmente, el valor de los sitios vacantes queda como:

$$C_v = \frac{C_t}{\left(K_A P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} + \left(K_A K_r \right)^{1/2} P_{\text{H}_2} + 1} \quad (15)$$

Sustituyendo en la ecuación de desorción se llega finalmente a obtener el siguiente resultado:

$$r_{\text{des}} = k_d \left(K_A K_r \right)^{1/2} \left[\frac{C_t}{1 + \left(K_A P_{\text{H}_2} \right)^{1/2} + \left(K_A K_r \right)^{1/2} P_{\text{H}_2}} \right] \quad (16)$$

Esta ecuación representa la cinética de reducción cuando el paso controlante es la desorción de productos.

Conclusiones

En este trabajo se encontró que en el proceso de reducción de óxidos de hierro presentes en la cerámica la etapa limitante es la desorción.

La energía que se tiene que suministrar para que se lleve a cabo la reacción de reducción en el experimento a $T = 550^{\circ}\text{C}$ es mayor que la del experimento a $T = 500^{\circ}\text{C}$, lo que demuestra que la reacción es endotérmica.

La energía que se genera a $T = 500^{\circ}\text{C}$ es mayor que la energía a $T = 550^{\circ}\text{C}$, lo que demuestra que la adsorción es exotérmica.

Se propone un modelo matemático para la cinética del proceso de reducción de óxidos de hierro en la cerámica negra obtenido a partir de datos experimentales. **7**

Nomenclatura

C_t	Concentración total de sitios activos, [kg-mol/kg de sólido]
C_v	Concentración de sitios vacíos, [kg-mol/kg de sólido]
$C_{H_2O^*}$	Concentración de sitios ocupados por H_2O , [kg-mol/kg de sólido]
C_{OH^*}	Concentración de sitios ocupados por OH , [kg-mol/kg de sólido]
K_A	Constante de equilibrio de adsorción, [Pa^{-1}]
k_A	Constante de adsorción, [$\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$]
K_r	Constante de equilibrio de reacción
k_r	Constante de reacción, [kg de sólido/kg-mol]
k_d	Constante de desorción, [s^{-1}]
P_{H_2}	Presión parcial de hidrógeno, [Pa]
r_{ad}	Velocidad de adsorción, [Kg-mol/ kg de sólido s]
r_{des}	Velocidad de desorción, [Kg-mol/ kg de sólido s]
r_r	Velocidad de reacción, [Kg-mol/ kg de sólido s]
s	Sitio activo
Superíndices	
*	Representa las especies adsorbidas.

Referencias bibliográficas

- ABD ELHAMID, M. H., KHADER, M. M., MAHGOUB, A. E., EL ANA-DOULI, B. E AND ATEYA, B. G.
- 1996 Autocatalytic Reduction of Hematite with Hydrogen under Conditions of Surface Control: A Vacancy-Based Mechanism, Journal Of Solid State Chemistry, 123, 240-254.
- CHINJE, J. F. AND JEFFES, J. H. E.
- 1990 Effects of chemical composition of iron oxides on their rates of reduction: Part 2: Effect of tri-valent metal oxides on reduction of hematite to iron, Ironmaking and Steelmaking, 17(5), 317-324.
- FOGLER, H. S.
- 2001 Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, 3ª edición, Prentice Hall, México.
- NABI, G. AND LU, W. K.
- 1974 The Kinetics of Hematite to Magnetite Reduction in Hydrogen-Water and Hydrogen-Water-Nitrogen Mixtures, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13(4), 311-316.
- PARK, J. C., KIM, D., LEE, C. AND KIM, D. K.
- 1999 A New Synthetic Route to Wüstite, Bull. Korean Chem. Soc., 20(9), 1005-1009.
- PERALTA, R. E.
- 2002 Estudio de los Óxidos de Hierro en la Cerámica Negra y de Corazón Negro, Tesis de Maestría, Dpto. IPH, UAM-I, México.
- SMITH, J. H.
- 1986 Ingeniería de la Cinética Química, 3ª edición, CECSA, México.