

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN - TACNA

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

OBTENCIÓN DE HIERRO ESPONJA MEDIANTE
CRAQUEO DE GAS METANO

TESIS

Presentada por:

Bach. Richard Colquehuanca Quispe

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO METALURGISTA

TACNA - PERÚ

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN - TACNA

Facultad de ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**“OBTENCIÓN DE HIERRO ESPONJA MEDIANTE
CRAQUEO DE GAS METANO”**

TESIS

Tesis sustentada el día 28 de diciembre de dos mil diecisiete por el bachiller Richard Colquehuanca Quispe, siendo el Jurado Calificador por:

PRESIDENTE


.....
Dr. Tolomeo Raúl Soto Pérez


SECRETARIO


.....
Ing. Daniel Jesús Zevallos Ramos

VOCAL


.....
Mgr. Raúl Del Pozo Tello

ASESOR


.....
Ing. Zoilo Edgardo Valdivia Infantas

DEDICATORIA

Con el amor más grande,
más puro y consejos
de mis padres Ricardo y
Laurina y mis hermanos
que siempre me dan su
apoyo para ser un buen
Profesional y hombre de
bien para el futuro.

AGRADECIMIENTO

Mi profundo agradecimiento al Ing. Zoilo Valdivia, quien con su consejo y apoyo pude terminar mi proyecto de investigación. Lo mismo mi más sincero agradecimiento a mis padres, hermanos y profesores por el apoyo que me brindaron y el interés que siempre pusieron para verme terminar mi meta como profesional. También a todas las personas, que en una forma u otra ayudaron a terminar mi proyecto de investigación.

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO	iv
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE ANEXOS	xii
RESUMEN	xiii
INTRODUCCIÓN	01
CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	03
1.1. Descripción del problema	03
1.1.1. Antecedentes del problema	03
1.1.2. Problemática de la investigación	03
1.2. Formulación del problema	04
1.3. Justificación e importancia	05
1.4. Alcances y limitaciones	06
1.5. Objetivos	07

1.5.1. Objetivo general	07
1.5.2. Objetivos específicos	07
1.6. Hipótesis	07
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	08
2.1. Antecedentes del estudio	08
2.1.1. Generalidades	08
2.2. Bases teóricas	14
2.2.1. Producción de hierro esponja por reducción directa gaseosa	14
2.2.1.1. Producción de hierro esponja por proceso MIDREX	15
2.2.1.2. Producción de hierro esponja por proceso HYL III	20
2.2.2. Producción de hierro esponja mediante craqueo térmico del gas metano	23
2.2.2.1. Producción de hidrógeno (H ₂)	25
2.2.1.3. Físico química del proceso de reducción directa por el Hidrógeno	27
2.2.1.4. Producción de hierro esponja mediante craqueo del gas	

natural	30
2.2.1.5. Partículas catalíticas (Fe, Co, Ni)	31
2.2.1.6. Catalizadores carbonosos	32
2.2.1.6.1. Craqueo del metano usando el mismo carbón como catalizador	35
2.2.1.7. Arreglo del equipo de reducción	38
2.3. Definición de términos	39
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO	42
3.1. Tipo y Diseño de la investigación	42
3.2. Población y muestra	42
3.3. Operacionalización de variables	43
3.4. Técnicas e instrumentos para recolección de datos	43
3.4.1. Técnicas de recolección de datos	43
3.4.2. Técnicas de análisis de datos	44
3.5. Procesamiento y análisis de datos	44
3.5.1. Preparación de los pellets producidos en la ESME	44
3.5.1.1. Materia prima	44
3.5.1.2. Granulometría del mineral	44

3.5.1.3. Pellets producidos en la ESME	45
3.5.2. Programa de pruebas	47
3.5.2.1. Variables a determinarse	47
3.5.2.2. Parámetros teóricos	47
3.5.2.3. Materiales	48
3.5.2.4. Equipos	48
3.5.2.5. Instrumentos	48
3.5.2.6. Procedimiento	48
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1. Resultados	50
4.1.1. Generalidades	50
4.1.2. Resultados de las pruebas	50
4.1.3. Análisis del subproducto negro de carbón obtenido	55
4.2. Discusión	59
CONCLUSIONES	61
RECOMENDACIONES	63

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXOS	65

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Materia prima.	44
Tabla 2. Análisis granulométrico del mineral de magnetita.	45
Tabla 3. Análisis químico de los pellets de la ESME–SAMA.	46
Tabla 4. Análisis mineralógico de los pellets de la ESME–SAMA.	46
Tabla 5. Parámetros operativos de referencia.	47
Tabla 6. Resultados de las pruebas metalúrgicas.	51
Tabla 7. Hierro esponja producido con pellets de la ESME – SAMA CON SEM.	53
Tabla 8. Hierro esponja producido con pellets de la ESME – SAMA CON SEM.	54
Tabla 9. Análisis de negro de carbón con SEM.	57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Proceso Midrex.	19
Figura 2. Curvas de equilibrio de reducción de los óxidos de hierro por H ₂ .	28
Figura 3. Comparación de la velocidad de reacción del H ₂ y el CO.	29
Figura 4. Descomposición de CH ₄ en función de temperatura a 1 bar.	30
Figura 5. Descomposición del metano, empleando catalizadores en base a metales como el Ni, Co y Fe.	32
Figura 6. Eficiencia de craqueo del metano en función del tiempo.	36
Figura 7. Generación de hidrógeno en función del tiempo y de la temperatura.	37
Figura 8. Esquema del horno de reducción.	39
Figura 9. Pellets cocidos.	46
Figura 10. Curvas de temperatura de craqueo, producción de carbón y eficiencia de craqueo.	52

Figura 11. Hierro esponja producido con pellets provenientes de Sama.	54
Figura 12. Fases presentes en el hierro esponja Morrito Sama.	55
Figura 13. Imagen de negro de carbón.	58
Figura 14. Tamaño de partícula de subproducto negro de carbón.	58

RESUMEN

En el presente estudio se plantea la necesidad de desarrollar procesos que contribuyan a atenuar el calentamiento global por la emisión CO_2 a la atmósfera. El proceso de producción de hierro esponja mediante el craqueo del gas metano, al obtener un subproducto sólido como es el negro de carbón que se puede almacenar o usar como materia prima de otros procesos o productos, cumple con este propósito.

Se estudian los principales procesos de producción de hierro esponja mediante la reducción gaseosa como el proceso Midrex, el HYL III, y la producción de hidrógeno a partir de la ruptura de la molécula de CH_4 como parte del marco teórico y por las similitudes que se podrían encontrar con el proceso propuesto.

Se desarrollaron pruebas para confirmar la posibilidad de producir hierro esponja mediante el craqueo del gas metano, la posibilidad de atenuar la emisión de CO_2 a la atmósfera, y conocer las características del subproducto negro de carbón, pruebas que se consideran exitosas.

INTRODUCCIÓN

El metano ofrece la perspectiva de convertirse en una buena alternativa de producción de hidrógeno como fuente de energía industrial y como un mejor reductor que el monóxido de carbono (CO), debido a su relación de cuatro hidrógenos por uno de carbono y teniendo en cuenta que el reformado de gas natural en el cual el metano es el componente principal, constituye la tecnología más usada para la producción de hidrógeno. Sin embargo, el principal problema del reformado del gas natural, es la formación de grandes cantidades de anhídrido carbónico (CO₂), que es el principal responsable del efecto invernadero.

La descomposición catalítica de metano (cracking), evita la formación de CO₂ y constituye una alternativa de producción de hidrógeno prometedora y amigable ambientalmente.

El hidrógeno producido en las pruebas del presente proyecto, actuará como reductor de los minerales oxidados de hierro como la hematita y magnetita, en lugar del clásico CO y el carbono generado como catalizador de la descomposición del metano, que al mismo tiempo constituye un subproducto de partículas ultrafinas de carbono y que posee

una diversidad de usos en la industria.

La descomposición catalítica del metano es una buena alternativa para la producción de hidrógeno libre de gases contaminantes como CO y CO₂, reduciendo la temperatura a la cual ocurre el craqueo térmico del CH₄. Algunos autores han propuesto que la ruta catalítica es superior al reformado del metano con vapor desde el punto de vista económico, eficiencia energética y control ambiental.

Sin embargo, recientemente ha merecido una atención especial, el craqueo térmico por la posibilidad de producir materia prima carbonosa con altas posibilidades de empleo en la producción de nanofibras y nanotubos de carbón.

El proceso de reducción directa por descomposición catalítica del metano está en una etapa de investigación por lo que resulta importante realizar las pruebas correspondientes y cuantificar sus resultados.

El presente trabajo estudia la posibilidad de producir hierro esponja, mediante craqueo térmico del metano, sin empleo de catalizadores, siendo reemplazada esta función por el mismo carbono que se genera, con lo cual se espera obtener una alternativa amigable ambientalmente y de menor costo por el valor agregado del subproducto negro de carbón.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción del problema

1.1.1. Antecedentes del problema

Es necesario desarrollar procesos que contribuyan a evitar el calentamiento global emitiendo CO₂ a la atmósfera, como el craqueo del gas metano, que al obtener un subproducto sólido como es el carbono, se puede almacenar o usar como materia prima de otros procesos o productos, obteniéndose un proceso ambientalmente amigable.

La realización de pruebas de obtención de hierro esponja mediante este proceso permitirá conocer su físico química y con ello poder diseñar un equipo de laboratorio que más adelante dará algunas pautas para diseñar una planta piloto que confirme la validez de este proceso.

1.1.2. Problemática de la investigación

La investigación nos debe dar respuesta a las siguientes interrogantes:

- a) Posibilidad de producir hierro esponja mediante el craqueo del gas metano.
- b) Posibilidad de evitar la emisión de CO₂ a la atmósfera.
- c) Posibilidad de construir un reactor que permita desarrollar la físico química del proceso.
- d) Posibilidad de especificar las características del subproducto negro de carbón.

El estudio teórico y las pruebas que se desarrollarán en los laboratorios de la ESME, permitirán dar respuesta a estas interrogantes.

1.2. Formulación del problema

La obtención del hierro esponja, se realiza fundamentalmente por dos procesos: El SR/LN con carbón y el MIDREX con gas metano. El MIDREX es el más extendido y el gas metano, antes de ingresar al horno de tipo vertical, debe ser reformado en un reactor especial con catalizadores y mezclado con los gases que salen del proceso para finalmente obtener un gas reductor de 50 % de monóxido de carbono y 50 % de hidrógeno, con el cual se obtiene un grado de metalización del orden de 90 %. Este proceso emite dióxido de carbono a la atmósfera y es contribuyente del calentamiento global.

En la actualidad se encuentra en una etapa de investigación un proceso de obtención del hierro esponja mediante el craqueo del gas metano directamente sin necesidad de ser reformado y dejando que por el efecto de una temperatura de proceso del orden de 1123 K (850 °C), se descomponga en carbono e hidrógeno dentro del mismo horno vertical, obteniéndose el producto principal hierro esponja y un subproducto sólido como es el carbón, el cual puede ser fácilmente almacenado o servir como materia prima para la nanotecnología del carbono, evitándose así la emisión de CO₂ a la atmósfera.

De acuerdo a la investigación realizada en la Escuela de Metalurgia y a las diferentes pruebas desarrolladas con la finalidad de obtener hierro esponja se responderá a la siguiente interrogante ¿Es posible mediante craqueo de gas metano producir hierro esponja?

1.3. Justificación e importancia

La posibilidad de desarrollar un proceso que a futuro permita utilizar la disponibilidad de gas natural que podría haber en Tacna o en cualquier lugar del país.

La posibilidad de tener un proceso amigable ambientalmente comparado con los existentes que son contaminantes.

La posibilidad de generar un proceso de menor costo de producción y tecnología simple.

1.4. Alcances y limitaciones

Un componente importante en la producción de acero es el hierro esponja, normalmente se obtiene en la planta de reducción directa a partir de la reducción del mineral de hierro que llega en forma de pellets, el presente proyecto contribuye al futuro del desarrollo de la industria siderúrgica y en la nueva tecnología de la nanotecnología del carbono.

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en la Región Tacna, en la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, en el taller de fundición de la Escuela de Metalurgia y Materiales.

Las limitaciones del presente trabajo es la disponibilidad todavía incierta de gas natural en Tacna, el poco desarrollo de la tecnología, bajo conocimiento del proceso y mínima investigación en este asunto.

Otra de las limitaciones a mencionar es la escasa información bibliográfica, aún en países como el nuestro no existe mucha información acerca de esta tecnología.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Investigar una nueva tecnología con posibilidades de aplicación en el país al disponer de gas natural.

1.5.2. Objetivos específicos

- Producir hierro esponja mediante el craqueo del gas metano.
- Determinar el grado de reducción y de metalización de los pellets de mineral de hierro.
- Especificar las características del subproducto carbono.

1.6. Hipótesis

- Es posible usar el craqueo del gas metano en lugar del reformado del gas natural y del carbón para la obtención de hierro esponja.
- La atmósfera de hidrógeno generada por el craqueo del gas metano, tiene un poder reductor mayor que el CO y en consecuencia debe reducir el mineral de hierro en forma de pellets hasta obtener hierro esponja con un grado de metalización y de reducción competitivo con los demás procesos existentes y en desarrollo.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio

2.1.1. Generalidades

Un proceso de reducción directa es aquel mediante el cual se remueve el oxígeno de los minerales oxidados de hierro por la acción de agentes reductores, que pueden ser sólidos o gaseosos. Como producto de la reducción directa de los minerales de hierro, se obtiene un sólido poroso y metalizado que se conoce con el nombre genérico de hierro esponja, que se emplea para la producción de acero.

La fusión del hierro esponja para la obtención de acero se lleva a cabo en un paso subsecuente y fuera del proceso de reducción directa.

El grado de metalización del producto, relación del hierro metálico a hierro total depende del tipo de mineral usado, del tipo de proceso y de las condiciones de operación del mismo.

Para algunos autores, se denomina material pre-reducido al producto de un proceso de reducción directa, cuyo grado de metalización

es inferior al 85 %, mientras que el material con un grado de metalización mayor al 85 % se le denomina hierro esponja.

El grado de reducción directa de un producto es la relación de oxígeno removido del mineral entre el oxígeno inicial del mineral.

Los agentes reductores son sustancias sólidas o gaseosas que tienen gran afinidad por el oxígeno contenido en los minerales de hierro. Los principales agentes reductores empleados en los procesos de la reducción directa son el monóxido de carbono y el hidrógeno. En segundo término, se encuentran los procesos que utilizan el carbón como agente reductor.

Debido a la termodinámica de las reacciones de reducción directa, a sus relaciones de equilibrio y a que la mayoría de estas reacciones son endotérmicas, es necesario operar los procesos a temperaturas elevadas entre 1123 K (850 °C) y 1323 K (1050 °C). Mientras más baja sea la temperatura de operación, es necesario un mayor contenido de H₂ en el agente reductor. Entre mayor sea la temperatura de operación de un proceso de reducción directa, se tendrá una mayor velocidad de reacción, y por lo tanto, una mayor productividad del proceso. Generalmente, el límite superior de temperatura lo fijan las características del mineral de hierro,

tales como: el hinchamiento y la tendencia a aglomerarse, debido a fusión incipiente de las partículas sólidas.

La generación de los elementos reductores gaseosos se efectúa mediante la reacción a una temperatura de 1073 K (800 °C) a 1273 K (1000 °C) de un elemento energético con un elemento oxidante como pueden ser gas natural, hidrocarburos, carbón con oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua, produciéndose mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono principalmente. Por reducibilidad del mineral se entiende como la facilidad de los óxidos de hierro del mineral para ceder oxígeno por la acción de los elementos reductores.

La reducibilidad depende del proceso empleado, de su temperatura de operación y de la composición del gas reductor. El comportamiento o productividad de cualquier proceso de reducción directa es fuertemente afectado por la reducibilidad del mineral alimentado a dicho proceso, por lo tanto, es muy importante la caracterización del mineral que va a ser alimentado, para que en base a las características del mineral se determinen las condiciones de operación del proceso.

Cualquier país que pretenda desarrollar sus industrias, mejorar la calidad de vida en la sociedad en general, debe ser autónomo en el

procesamiento de su acero para esto actualmente, existen dos caminos para obtener acero a partir de mineral de hierro, estos caminos son:

1. Alto horno-convertidor de oxígeno.
2. Reducción directa luego horno eléctrico de arco.

En el alto horno, el mineral se alimenta mezclado con coque y fundentes, ocurriendo la reducción y fusión del hierro, la energía necesaria para llevar a cabo el proceso se libera por combustión del coque con aire caliente, generalmente enriquecido con oxígeno, el cual es inyectado mediante toberas al alto horno, el hierro líquido que se obtiene se llama arrabio y tiene alto contenido de carbón, azufre y silicio, los cuales son ajustados al nivel deseado en una etapa de refinación que generalmente se lleva a cabo en un convertidor de oxígeno, donde se obtiene finalmente el acero.

En los procesos de reducción directa, el mineral de hierro es puesto en contacto con agentes reductores a alta temperatura, ocurriendo así la remoción del oxígeno combinado con el hierro, el producto es un sólido poroso llamado hierro esponja, tanto el tipo de agente reductor, así como la temperatura a que ocurre la reducción varían de proceso en proceso, pero en ningún caso se llega a la temperatura de fusión del sólido.

Para definir cuál de los dos caminos antes expuestos se debe elegir, se deben considerar diversos factores entre los cuales podemos destacar los siguientes:

- a) Capacidad a instalarse.
- b) Disponibilidad de energéticos.
- c) Disponibilidad de minerales.

En términos generales resulta más económica la ruta del alto horno cuando la capacidad a instalarse es superior a los 2 millones de toneladas por año, quedando esto condicionado por la disponibilidad de carbón coquizable, por otra parte, cuando la capacidad a instalarse es pequeña, resulta más económica la ruta de reducción directa.

El segundo factor es la disponibilidad de energéticos, ya que el alto horno no puede operar si no se dispone de carbón coquizable, y este no puede ser sustituido completamente por otro tipo de energético (gas natural, hidrocarburos, líquidos, etc.). Los procesos de reducción directa, por otra parte, pueden adaptarse con más facilidad al tipo de energético disponible, siendo el más usado el gas natural.

En cuanto a las disponibilidades de mineral, el alto horno se emplea para grandes disponibilidades de minerales de hierro, con leyes mayores a 50 %, los cuales deben ser concentrados magnéticamente y llevados a la

forma de pellets, y todo esto debe estar relacionado a la disponibilidad de coque, que tiene un alto costo. Por todo lo anterior el alto horno es propio de países altamente desarrollados y con un gran mercado local y de exportación. En cambio la vía de la reducción directa y horno eléctrico, que requiere menor disponibilidad de materias primas y permite liberarse del coque cuya disponibilidad será más difícil en un futuro no muy lejano.

La obtención del hierro esponja por reducción directa, se realiza fundamentalmente por los procesos: El SR/LN con carbón, MIDREX y HYL III con gas natural. El MIDREX es el más extendido y el cual el gas natural, antes de ingresar al horno de tipo vertical, debe ser reformado en un reactor especial con catalizadores y mezclado con los gases que salen del proceso para finalmente obtener un gas reductor de 50 % de monóxido de carbono y 50 % de hidrógeno, con el cual se obtiene un grado de metalización del orden de 90 %. Este proceso emite dióxido de carbono a la atmósfera y es contribuyente del calentamiento global.

En la actualidad se encuentra en una etapa de investigación un proceso de obtención del hierro esponja mediante el craqueo del gas metano directamente sin necesidad de ser reformado y dejando que por el efecto de una temperatura de proceso del orden de 1123 K, se descomponga en carbono e hidrógeno dentro del mismo horno, obteniéndose el producto principal hierro esponja y un subproducto sólido

como es el negro de carbón, el cual puede ser fácilmente almacenado o servir como materia prima para la nanotecnología del carbono, evitándose así la emisión de CO₂ a la atmósfera.

La descomposición catalítica del metano es una buena alternativa para la producción de hidrógeno libre de gases contaminantes como CO y CO₂, además reduce notablemente la temperatura a la cual ocurre el craqueo térmico del CH₄. Algunos autores han propuesto que la ruta catalítica es superior al reformado del metano con vapor desde el punto de vista económico y eficiencia energética.

En este trabajo se estudia la posibilidad de incluir como una alternativa de producción de hierro esponja, el craqueo directo del metano utilizando como catalizador el mismo negro de carbón producido en el mismo reactor.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Producción de hierro esponja por reducción directa gaseosa

La producción mundial de hierro esponja por el método general de reducción directa DRI, ha pasado de 7,8 millones de toneladas en el año 1981, a 75,2 millones de toneladas en el año 2014, representando el 5 % de la producción mundial de acero, con una tendencia a un mayor ratio de

crecimiento, ante la disminución del ratio de crecimiento de la oferta de chatarra y el constante aumento de la demanda de acero, lo cual origina que esta tecnología adquiera cada vez una mayor importancia dentro de la producción siderúrgica mundial.

El hierro esponja se produce por la reducción con gas o carbón de los óxidos de hierro en forma sólida y en el caso de la reducción gaseosa más importante por medio de una mezcla de gas hidrógeno y monóxido de carbono.

A continuación se explicará brevemente los dos procesos principales de producción de hierro esponja con reductor gaseoso:

2.2.1.1. Producción de hierro esponja por proceso MIDREX

El proceso Midrex se inició en Toledo, Ohio; con Surface Combustion Corporation en 1936. El generador de gases reductores era una estufa de ladrillo para llevar a cabo el rompimiento del gas natural. Redujeron arenas de mineral de hierro, pero no pudieron separar la ganga del hierro metalizado, por lo tanto, no tuvo éxito. En 1948 diseñaron un proceso tipo batch en Toledo, Ohio, con un reformador estequiométrico, de Surface Combustion, éste operó durante un año, y se tuvo que parar por razones económicas. En 1959 Surface Combustion pasó a Midland Rose

Corporation de Cleveland. Para 1963 se desarrolló el proceso Heat Fast Reduction (HFR) que usó pelotillas y carbón pulverizado en horno rotatorio. En 1965 se instaló una planta HFR para alto horno en Cooley Minnesota con 60 a 90 % de metalización, que por razones económicas se dejó de operar en 1966. En 1966 y con 20 años de experiencia, Surface Combustion inició el desarrollo del proceso Midrex. Para 1967 se experimentó con un horno de 18 pulgadas de diámetro y dos tubos comerciales de reformador, 20 toneladas diarias de producción con un 95 % de metalización para usarse el hierro esponja producido en horno eléctrico en Oregon Steel Mills, Portland Oregon. Utilizando un reformador estequiométrico, de gas natural y horno a contracorriente de lecho móvil.

En 1969 se instalaron dos módulos en EUA (Oregon Steel Mills), pero tuvieron problemas con la capacidad de reformación y control de carbón. En 1969 Midland Rose fue adquirida por Korf Industrie y Handel GmbH & KG, Alemania, y en 1973 instaló cuatro plantas que operan exitosamente: en Hamburgo (Alemania), Georgetown (South Carolina), Portland (Oregon), Contrecoeur (Canadá) con una capacidad de producción de 400,000 t/año. Actualmente tiene plantas en SIBECDOSCO en Canadá, SIDOR en Venezuela, IMEXSA en México, Nippon Denro Ispat Ltd en la India, NISCO en Han, Kobe Steel Kakogawa en Japón, en Brasil,

Indonesia y Trinidad entre otros, siendo el principal proceso de producción de hierro esponja a nivel mundial.

a) Características del proceso Midrex

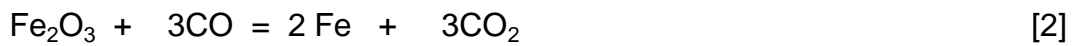
Se trata de un horno vertical de lecho móvil con tres zonas bien definidas: zona de reducción en la parte superior, zona isobárica (de presión constante), zona de enfriamiento en la parte inferior, y un reformador estequiométrico.

El gas de reducción se alimenta al reactor a través del reformador. La reformación se lleva a cabo con CO_2 y H_2O que son gases que salen del tragante del horno, y se lleva a cabo por reacción catalítica.

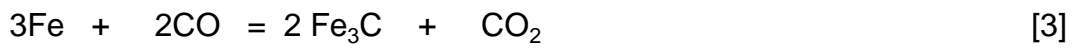
En el reformador se provee calor con gas de salida del horno de reducción y gas natural. El gas reductor contiene aproximadamente 95 % de H_2 y CO en relación H_2/CO de 1,5 a 1,6.

Duración aproximada de la carga en la zona de reducción de 6 horas. Con lo cual se logra una metalización de 92 a 93 %, con un consumo de energía de 3,0 Gcal de gas natural y 120 kWh/t producida. El mineral en la forma de pellets, se alimenta por la parte superior y desciende conforme se retira el producto por el fondo del horno.

Reacciones de reducción



Reacciones de carburización:



Reacciones de reformado del gas:



(CO: 14 %, H₂: 75 %, CO₂: 8 %, CH₄: 3 %)

Mezcla final del gas reductor es: (CO: 30 %, H₂: 60 %, CO₂: 4 %, CH₄: 2 %, H₂O: 4 %).

b) Reformado

El gas reductor es producido de una mezcla de gas natural y gas reciclado que sale por la parte superior del horno Midrex y que contiene en un 90-92 %, (H₂ + CO).

La conversión o el reformado se efectúa en un horno protegido con refractario y conteniendo tubos aleados llenos de un catalizador. El reformado se produce cuando los gases reductores fluyen a través de los tubos con catalizador. El gas reformado caliente se alimenta directamente al horno Midrex.

La eficiencia térmica del reformador de gas se mejora notablemente mediante un sistema de recuperación de calor. Esta unidad consiste de tubos de combustión colocados junto a los tubos con catalizador y sirven para precalentar tanto el aire de combustión usado en los quemadores de reformado y la mezcla del gas del horno Midrex con el gas natural.

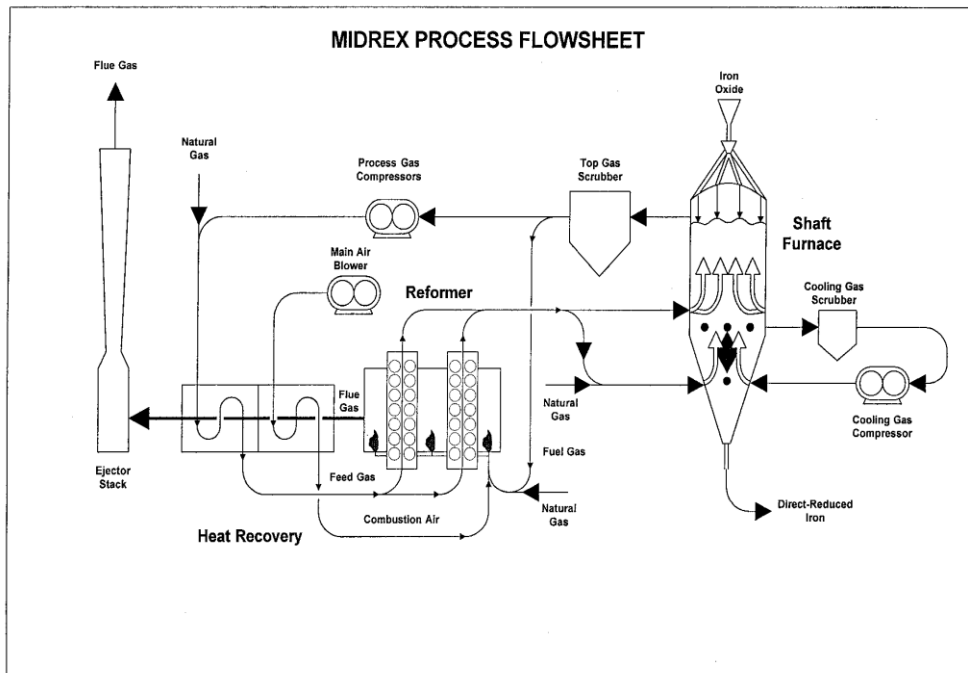


Figura 1. Proceso Midrex.
Fuente: MIDREX TECHNOLOGIES (2003).

c) Parámetros de operación

- Mineral de hierro (pellets): $1,45 \times 10^3$ Kg
- Gas Natural: 10041600×10^3 J.
- Electricidad: 100 Kwh.
- Agua: $1,2 \text{ m}^3$.
- Mano de obra total: 0,1 – 0,27 horas/hombre

2.2.1.2. Producción de hierro esponja por proceso HYL III

Proceso desarrollado a principios de los setenta en Monterrey, N.L. México, iniciando con el proceso I-IYL. Se construyó una planta piloto de 20 toneladas de hierro esponja por día en 1975. La sección generadora de gases reductores es completamente independiente de la sección de reducción. Ésta da opción a usar cualquier proceso de generación de gases reductores, por ejemplo: gasificación, combustión parcial, reformación, etc. El proceso generador de gases reductores empleado en la actualidad, es la reformación de gas natural con vapor de agua. Como el vapor de agua se emplea en exceso (relación de 2 a 4 de vapor de agua a gas natural), se tiene que enfriar el gas para quitarle el excedente.

Proceso desarrollado a principios de los setenta en Monterrey, N.L. México, se inició con el proceso I-IYL 1, construyéndose una planta piloto de 20 toneladas de hierro esponja por día en 1975.

La física química de este proceso es similar a la del proceso Midrex, pero la sección de reducción está conformada por cuatro reactores, la reducción se realiza en el reductor principal y los otros tres reactores son para que se cumpla las siguientes etapas de proceso como son: enfriamiento, carburización y ajuste del grado de metalización.

La sección generadora de gases reductores es completamente independiente de la sección de reducción. Ésta da opción a usar cualquier proceso de generación de gases reductores, por ejemplo: gasificación, combustión parcial, reformado, etc.

El proceso generador de gases reductores empleado en la actualidad, es el reformado del gas natural con vapor de agua. Como el vapor de agua se emplea en exceso (2,4 de vapor de agua por una de gas natural), se tiene que enfriar el gas para quitarle el excedente.

El gas reformado resultante tiene una composición aproximada en volumen de: H₂: 75%, CO: 15%, CO₂: 5%, CH₄:3%, H₂O:1%. El consumo de este gas es de aproximadamente 1060 m³ STD por tonelada de hierro producido.

La sección de reducción consta de un reactor de lecho móvil por gravedad, presurizado con sellado mecánico. La presión de operación es

de aproximadamente 3,5 Kg/cm². La admisión del mineral se realiza por una tolva de presurización y despresurización, y otra tolva es comunicada directamente al reactor. El sistema de sello consta de una válvula media bola, que corta el flujo de sólidos, y una válvula que sella el flujo de gas, dispuestas éstas antes y después de la tolva de presurización.

Igual que en la parte superior, se tiene una tolva de capacidad y una tolva de despresurización, con válvulas de sellado igual a las de admisión de sólidos. Una vez llena la tolva se descarga por una banda a una tolva de almacenamiento del producto.

El reactor consta de tres zonas: zona de reducción o zona superior donde el gas reductor fluye a contracorriente, entrando por una cavidad circular y saliendo por la parte superior por un recolector (tubo revestido de refractario) colocado al lado de la entrada de los sólidos. Zona de enfriamiento o zona inferior, en que el gas refrigerante entra por la parte inferior del reactor y fluye a contracorriente con el sólido, para salir a un recolector del gas, situado abajo de la entrada de gas de reducción. Zona isobárica o zona media, esta sección del reactor separa las zonas de reducción y enfriamiento. Se llama isobárica por ser zona de presión constante con el fin de no tener flujo de gas a través de ella y no mezclar el gas de reducción con el de enfriamiento. Teóricamente en esta zona lo

único que debe fluir es el sólido que se transfiere de la zona de reducción a la de enfriamiento.

El gas reductor tiene dos circuitos independientes. El circuito de reducción que entra al reactor en la zona de reducción. Sale de éste y es enfriado y lavado para quitar el agua, producto de la reducción con H_2 y separar las partículas de sólidos arrastrados por el gas. Parte de este gas se purga del sistema enviándose a fuegos, el resto se recircula por medio de un compresor, y se envía a un calentador junto con el gas de repuesto procedente del reformador.

El calentador eleva la temperatura del gas a 1173 K-1273 K (900 °C-1000 °C) dependiendo de las condiciones de operación. Generalmente la deposición de carbón se controla por medio de la gravedad específica del gas de enfriamiento, a mayor gravedad específica del gas se tendrá una menor deposición de carbón.

2.2.2. Producción de hierro esponja mediante craqueo térmico del gas metano

Recientemente ha merecido una atención especial, el craqueo térmico del gas metano por la posibilidad de producir materia prima

carbonosa con altas posibilidades de empleo en la producción de nanofibras y nanotubos de carbón.

El presente trabajo estudia la posibilidad de producir hierro esponja, mediante craqueo térmico del metano, sin empleo de catalizadores, siendo reemplazada esta función por el mismo carbono que se genera, con lo cual se espera producir una alternativa amigable ambientalmente y de menor costo por el valor agregado del subproducto negro de carbón.

Este tipo de investigación tiene los siguientes problemas pendientes de solución:

- a) Mejorar el porcentaje de craqueo del gas metano, que en los estudios actuales se encuentra en 25 %, considerando que el propio carbón craqueado actúe como catalizador.
- b) Encontrar catalizadores económicos como la misma superficie de los pellets de hierro, o algún otro metal o material.
- c) El diseño del horno que permita una eficiencia térmica que haga competitivo el proceso.
- d) Producir un carbón ultrafino, que permita su uso en la nanotecnología del carbón.

2.2.2.1. Producción de hidrógeno (H₂)

Se estudia la producción de hidrógeno por ser la tecnología donde se encuentran bastante desarrollados los conceptos teóricos del craqueo del gas metano y que sirven de referencia para desarrollar la teoría de la producción del hierro esponja mediante el craqueo del gas metano.

Se considera como la energía más atractiva para el futuro próximo debido a que su combustión no resulta contaminante. El hidrógeno, cuando reacciona con el oxígeno del aire, solo libera vapor de agua como producto de la combustión. El hidrógeno no se encuentra en estado libre en la tierra, por lo que no es una energía primaria. Sin embargo, puede producirse a partir de distintos precursores mediante procesos químicos o bioquímicos.

La industria química de producción de amoníaco, metanol y refinado de petróleo consume aproximadamente el 66 % de la producción anual de H₂, estimada en 35 millones de toneladas métricas. El resto de la producción se consume en otros procesos industriales. El hidrógeno se considera como un combustible ideal, dado que no emite gases de efecto invernadero durante la combustión por lo que ofrece un gran potencial para reducir las emisiones de CO₂ que se generan durante la combustión. Este atractivo es aún mayor cuando se utiliza en las celdas de combustible. Estos dispositivos convierten la energía química almacenada en el enlace

H-H en energía eléctrica mediante un proceso que no está sometido al ciclo de Carnot. Por esta razón, la eficiencia energética resulta de dos a tres veces superior a la de un motor térmico. La producción de hidrógeno a gran escala no solo aliviará la dependencia del petróleo sino que también reducirá la contaminación ambiental cuando se incorporen las celdas de combustible tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias.

Aunque el H_2 puede producirse mediante el proceso de reformado del gas natural, nafta, fuel pesado o carbón, la relación atómica H/C de la molécula CH_4 que es más elevada con respecto a otros combustibles indica que el gas natural, cuyo componente mayoritario es el CH_4 , resulta ser el precursor más idóneo para producir hidrógeno

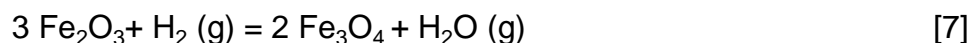
El metano ofrece la perspectiva de convertirse en una buena alternativa de producción de hidrógeno como fuente de energía industrial y como un mejor reductor que el monóxido de carbono (CO), debido a su relación de cuatro hidrógenos por uno de carbono y teniendo en cuenta que el reformado de gas natural es la tecnología más usada para la producción de hidrógeno. Sin embargo, el principal problema del reformado es la formación de grandes cantidades de anhídrido carbónico (CO_2), que es el principal responsable del efecto invernadero.

La descomposición catalítica de metano (craqueo), evita la formación de CO₂ y constituye una alternativa de producción de hidrógeno prometedora y amigable ambientalmente.

El hidrógeno en el caso del presente proyecto actuará como reductor de los minerales oxidados de hierro como la hematita y magnetita, en lugar del clásico reductor monóxido de carbono CO y tanto el mineral de hierro de los pellets como el negro de carbón subproducto del craqueo del metano, actuarán como catalizadores de la descomposición catalítica del metano, obteniéndose el negro de carbón como partículas ultrafinas que tiene diversos usos en la industria.

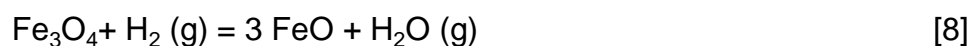
2.2.1.3. Físico química del proceso de reducción directa por el hidrógeno

Reducción de la hematita:



Reacción exotérmica

Reducción de la magnetita:



Reacción endotérmica

Reducción de la wustita:



Reacción endotérmica

Reducción de la magnetita a Fe por debajo de 570°C



Reacción endotérmica

El análisis termodinámico indica que las reacciones de reducción de los óxidos de hierro con hidrógeno, son más endotérmicas y se realizan a mayores temperaturas que con el CO. (Komatina, Mirko; Gudenau, Heinrich W., Germany (2004)).

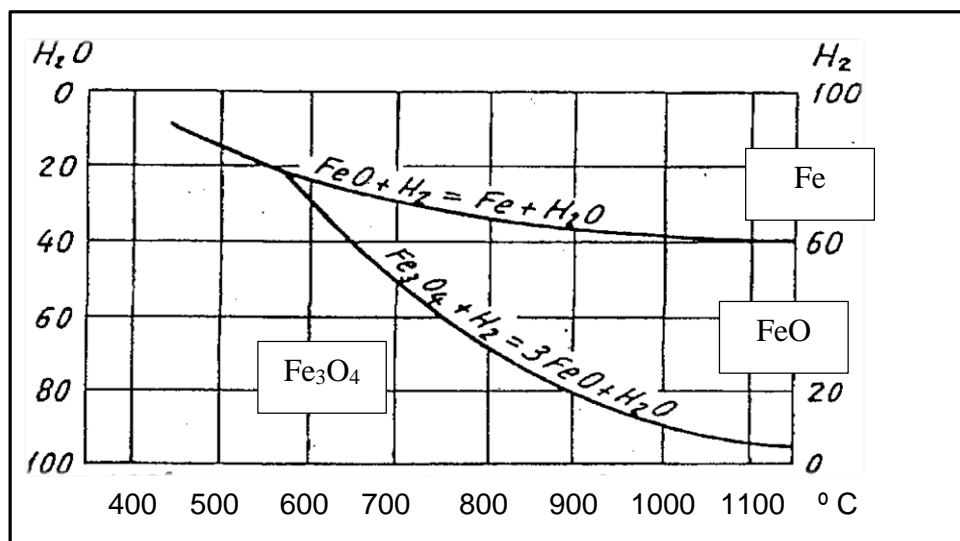


Figura 2. Curvas de equilibrio de reducción de los óxidos de hierro por H₂.
Fuente: Apraiz Barreiro Fabricación de hierros aceros y fundiciones (1978).

En las curvas de la figura 2, se aprecia las condiciones de reducción de los óxidos de hierro por el hidrógeno, se pueden observar varios detalles de interés.

Según la curva, la hematita se reduce a magnetita a muy bajas temperaturas y a muy bajas concentraciones de hidrógeno.

La magnetita tiene que reducirse primero a wustita a partir de los 873 K (600 °C) y con una fracción molar de 0,8, que equivale a una concentración de hidrógeno de 80 %, bajando el requerimiento de hidrógeno a 30 % a una temperatura de 1073 K (800 °C).

Luego la wustita FeO, se reducirá a Fe metálico, también a partir de los 873 K (600 °C) y con una concentración de 80 % de hidrógeno, y se mantendrá alto el requerimiento de hidrógeno, dado que a 1073 K (800 °C) se necesita una concentración de hidrógeno de 65 %.

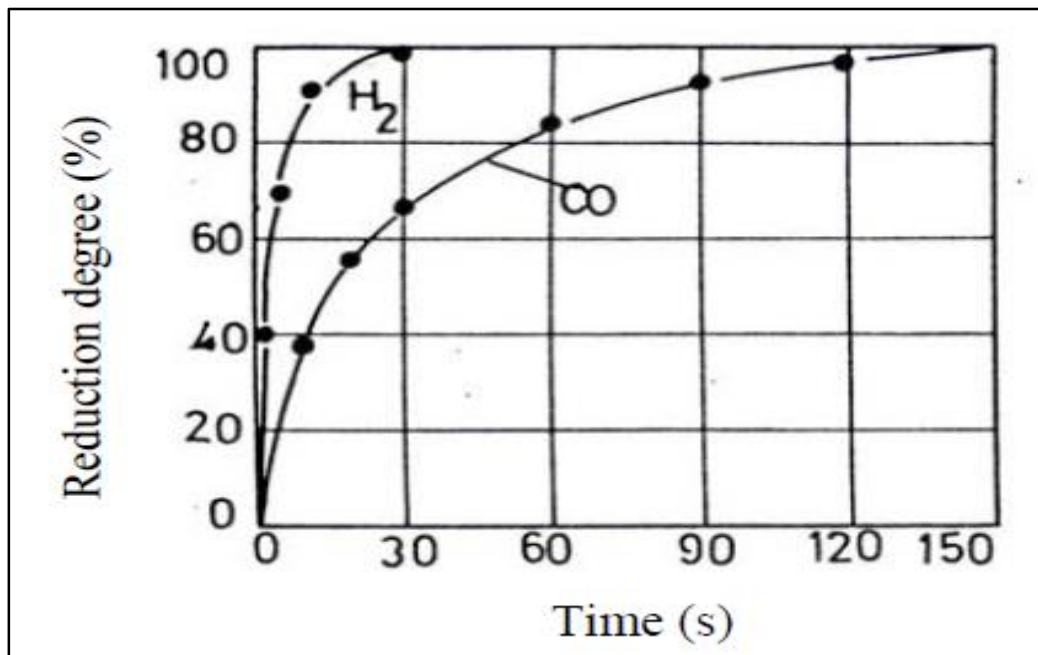


Figura 3. Comparación de la velocidad de reacción del H₂ y el CO.
Fuente: Mirko Komatina, Heinrich - W. Gudenau. *The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed*. Alemania (2004).

En la figura 3, se aprecia que la velocidad de reducción del hidrógeno es aproximadamente 4 a 5 veces más rápida que con el monóxido de carbono.

2.2.1.4. Producción de hierro esponja mediante craqueo térmico del gas natural

El reductor hidrógeno encargado de extraer el oxígeno de los óxidos como la hematita y magnetita, se tiene que producir mediante el craqueo del metano de acuerdo a la siguiente reacción:

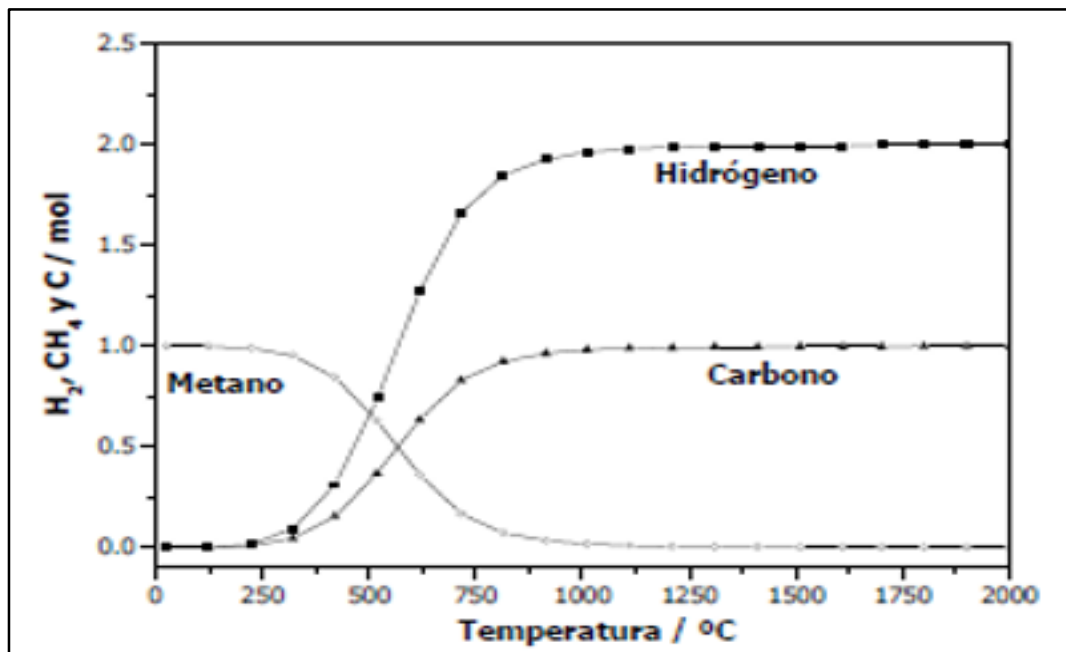


Figura 4. Descomposición de CH₄ en función de temperatura a 1 bar.
Fuente: Gema Gómez Pozuelo. *Producción de hidrógeno por descomposición catalítica de hidrocarburos ligeros empleando catalizadores carbonosos*. España (2014).

El craqueo del metano, se inicia a los 500 K (227 °C) y se encuentra totalmente escindido a los 1000 K (727 °C) con una fracción molar de 0,7 para el hidrógeno y 0,3 para el carbono, según las curvas de la figura 4.

Las altas temperaturas requeridas para romper la molécula de metano pueden reducirse mediante el empleo de un catalizador al mismo tiempo que se mejora la cinética del proceso, por lo que es importante la elección del catalizador, siendo los que se basan en metales de transición los que mejor resultado han dado, tales como Ni, Fe, Co, Cu y Pd, o estos mismos metales, pero soportados en óxidos inorgánicos como sílice, alúmina, óxido de magnesio.

2.2.1.5. Partículas catalíticas (Fe, Co, Ni)

La velocidad de la mayoría de reacciones es afectada por la presencia de materiales que pueden ser ni reactivos originales ni productos de la reacción. Estas sustancias como el Fe, Co y Ni, llamadas catalizadores, aceleran la velocidad de la reacción y permiten romper la molécula de metano a determinadas temperaturas no tan altas.

Se observa en la figura 5, que a temperaturas mayores a 873 K (600 °C), la descomposición del metano es de aproximadamente 50 %, y del orden de 95 % a temperaturas de 973 K (700 °C), lo cual confirma las

mayores eficiencias de craqueo cuando se emplean catalizadores en base a metales.
a metales.

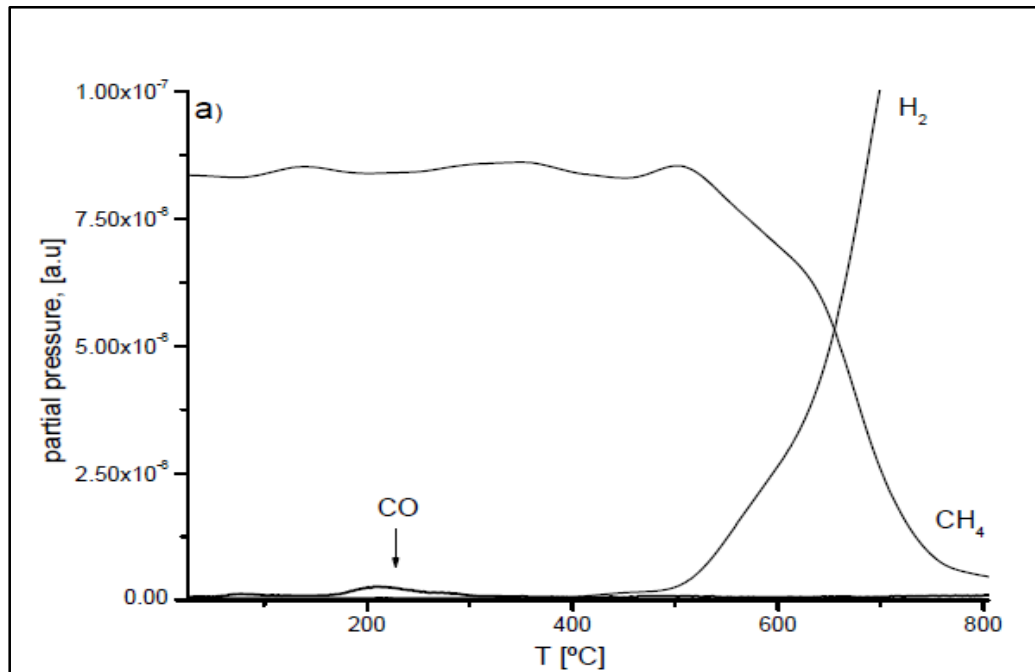


Figura 5. Descomposición del metano, empleando catalizadores en base a metales como el Ni, Co y Fe.

Fuente: Adelino Filipe Carrapatoso Cunha. *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane*. Porto (2009).

2.2.1.6. Catalizadores carbonosos

En los últimos tiempos los catalizadores carbonosos están tomando cierta importancia, con el inconveniente que requieren mayores temperaturas que los catalizadores metálicos, pero ofrecen las siguientes ventajas:

- Mayor resistencia a altas temperaturas.
- Mayor flexibilidad de uso con diferentes materias primas.

- c) Mayor tolerancia con compuestos de azufre y otras impurezas.
- d) Menor precio.
- e) El carbono producido tiene cierta actividad, por lo que el proceso puede ser autocatalítico, por lo que no sería necesaria la regeneración del catalizador.
- f) Se reducirían las emisiones de CO₂.
- g) El carbono producido es de mejores características del negro de carbón, porque es una materia prima de mayor calidad para desarrollar la nanotecnología del carbono.
- h) Lograr una mayor eficiencia térmica.

La investigación actual utiliza varios tipos de carbones naturales y sintéticos como: carbones activos microporosos y negro de carbón como los más usados, pero también nanotubos de carbono, grafito, fulerenos y fibras de carbono.

Las investigaciones realizadas han buscado especificar los catalizadores antes y después de su uso como tamaño de partícula, composición, área superficial, distribución de porosidad.

Sobre los catalizadores de carbono que se pueden utilizar, se debe conocer su origen, proceso de fabricación, estructura cristalográfica, área

superficial y presencia de impurezas, dado que todos estos factores influirán en el grado de eficiencia catalizadora.

Como referencia la superficie específica de estos carbones catalizadores debe ser del orden de $3 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{Kg}$, constituida por poros y microporos, esta propiedad es muy importante porque de ella depende el valor de su actividad catalítica. También es importante la química superficial.

La curva de craqueo del metano nos indica que a 1000 K (727 °C), se ha llegado a una eficiencia de 100 % de separación del H₂ del carbono, por lo que el proceso debe realizarse como mínimo a 1073 K (800 °C), para tener una concentración de 70 % de H₂, ligeramente superior al requerimiento de 65 % de H₂.

Si el proceso se realiza a 1123 K (850 °C), serán mejores los resultados de la reducción, sobre todo en cuanto al grado de metalización, teniendo en cuenta que para este objetivo también cuenta el tiempo de residencia de los óxidos de hierro.

El subproducto carbono se obtiene como partículas ultra finas que pueden tener diversos usos en la actual industria de la nanotecnología del carbono o como carbón activado para el procesamiento de minerales de oro.

Estos materiales poseen propiedades únicas como: resistencia a ácidos y bases fuertes, conductividad eléctrica, alta área específica y gran resistencia mecánica. Estas propiedades se ven reflejadas en una amplia variedad de aplicaciones tales como: soportes catalíticos, adsorbentes selectivos, materiales para el almacenamiento de hidrógeno, materiales compuestos, dispositivos nano electrónicos, y nano mecánicos.

El proceso de reducción directa por descomposición catalítica del metano está en una etapa de investigación por lo que resulta importante realizar las pruebas correspondientes y cuantificar sus resultados.

2.2.1.6.1. Craqueo del metano usando el mismo carbón como catalizador

Las ventajas de usar el mismo carbón como catalizador son las siguientes:

- a) La descomposición del metano es catalizada por el mismo carbón que se deposita, evitando el uso de catalizadores metálicos y por ende la permanente activación de éstos.
- b) No es necesaria la separación del catalizador carbonoso del subproducto carbón por ser homogéneos.

En la figura 6, se aprecia el resultado del craqueo térmico del metano en función del tiempo y aplicando diferentes temperaturas, usando como catalizador el mismo carbono depositado, a un flujo de $4,17 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

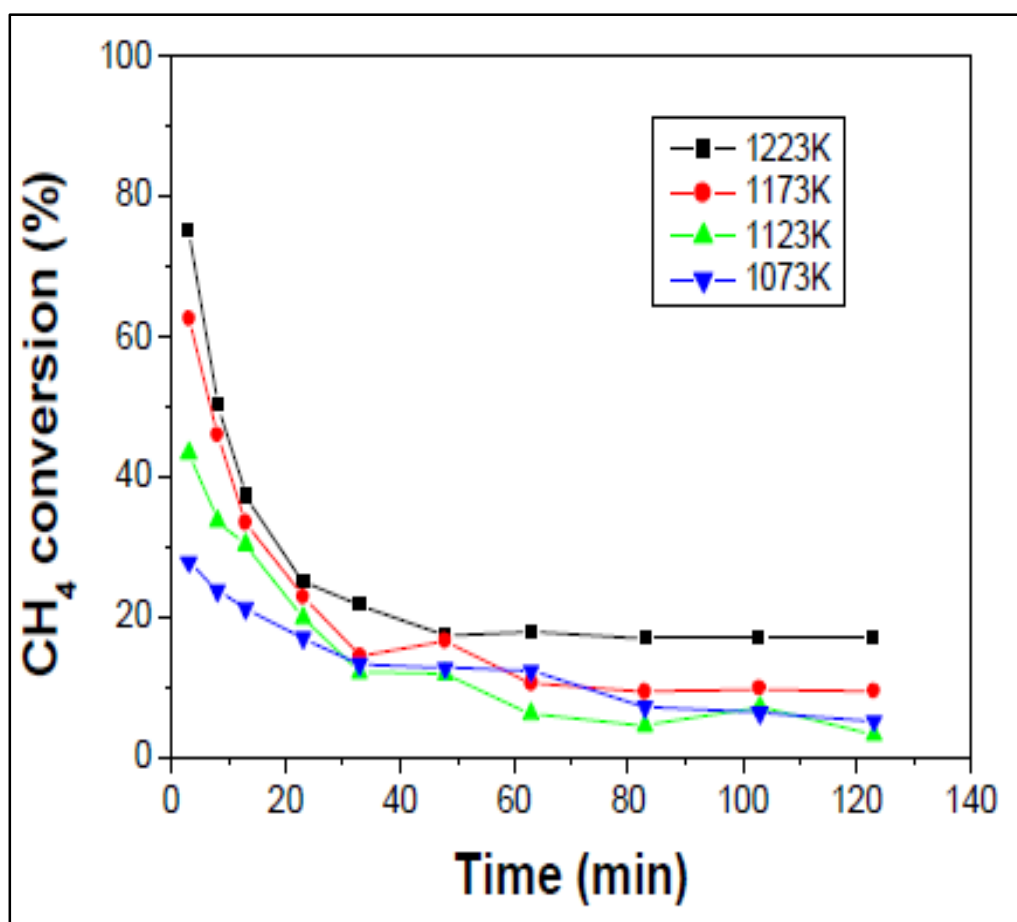


Figura 6. Eficiencia de craqueo del metano en función del tiempo.
Fuente: Zhiqiang Sun. 15th Asia-Pacific Conference on Combustion (2005).

Se observa que cuando el craqueo se realiza sobre partículas carbonosas, la eficiencia de craqueo en los primeros instantes es del orden de 60 % y que a partir de los 20 minutos la descomposición del metano comienza a estabilizarse alrededor de un 20 % de eficiencia. También se

observa que la eficiencia de craqueo en los primeros 10 minutos se eleva considerablemente con el incremento de temperatura de 25 % a 1073 K (800 °C) a 65 % a 1223 K (950 °C).

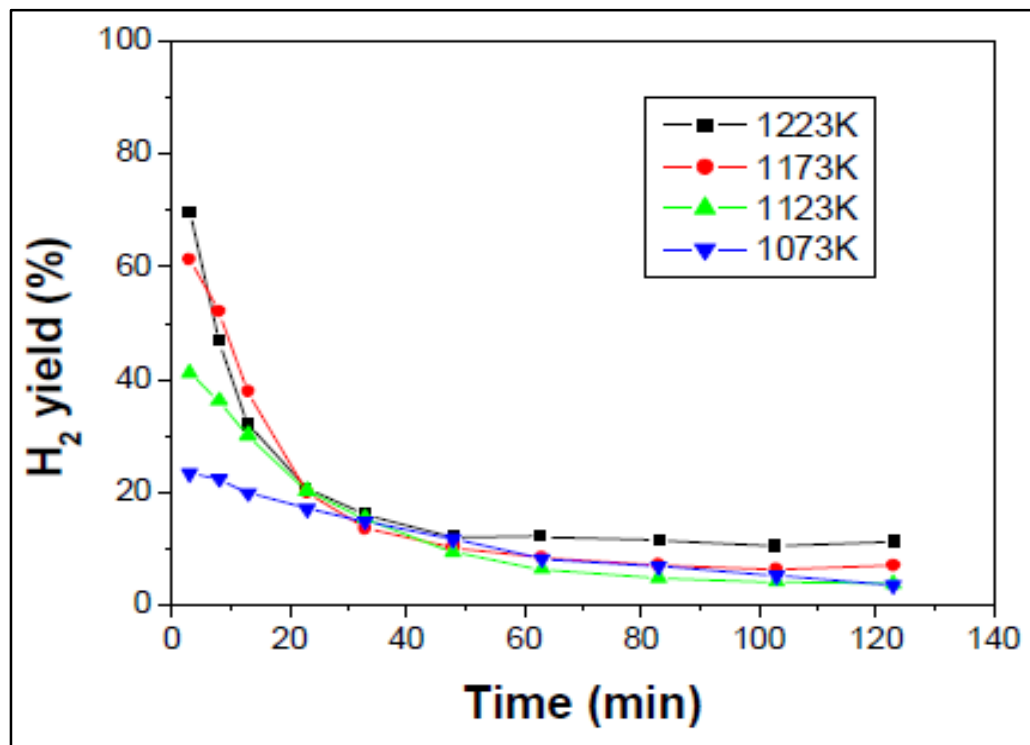


Figura 7. Generación de hidrógeno en función del tiempo y de la temperatura.
Fuente: Zhiqiang Sun. 15th Asia-Pacific Conference on Combustion (2005).

En la figura 7, se aprecia que el rendimiento de hidrógeno es similar a la descomposición del metano, estabilizándose también alrededor del 20 %, usando como catalizador el mismo carbono depositado, a un flujo de $4,17 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{s}$.

De todo lo anterior se concluye que utilizando partículas catalíticas de Co, Ni y Fe, se obtiene alto rendimiento de craqueo del metano del orden

de 95 % a temperaturas mayores a 973 K (700 °C) y que utilizando el propio carbón formado, solo se logra 20 % después de los 20 minutos, se hace necesario confirmar estas cifras y con ellas poder realizar un estudio de rentabilidad del proceso considerando la producción de negro de carbón como un ingreso extra, el diseño de un equipo de menor monto de inversión y lo que significa reducir en un porcentaje la emisión de CO₂ con respecto a los otros procesos o tal vez la posibilidad de inyectar mineral de hierro finamente molido junto con el metano para mejorar la eficiencia de craqueo, bajo el supuesto de que estas partículas finas de mineral de hierro también actúen como catalizadores.

Todas estas ideas no deben desecharse sin haber realizado pruebas, por lo que en los siguientes capítulos se podrá apreciar las primeras pruebas sobre este asunto, en primer lugar para confirmar las bases sobre la cual se pueden diseñar otras pruebas aparte del presente trabajo, que permitan comprobar hasta donde es posible desarrollar este proceso.

2.2.1.7. Arreglo del equipo de reducción

En el arreglo del equipo, se aprecia un primer reactor de calentamiento del gas e inicio del craqueo y un segundo reactor de continuación del craqueo, con la finalidad de tener más tiempo de craqueo

y elevar el porcentaje de gas craqueado. Con este diseño se concluyeron las pruebas.

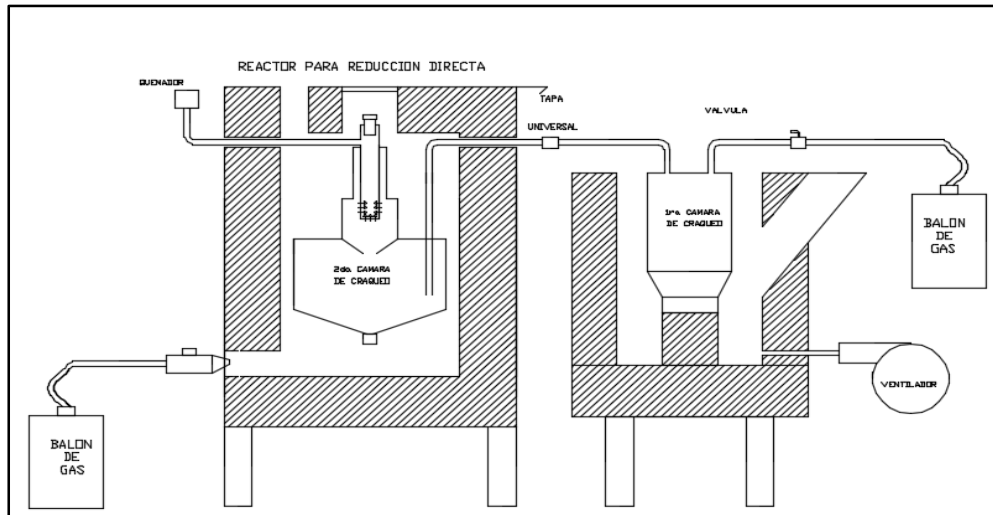


Figura 8. Esquema del horno de reducción.
Fuente: Diseño propio

2.3. Definición de términos

a) El hierro (Fe):

Es un elemento químico de número atómico 26 situado en el grupo 8 de la tabla periódica de los elementos. Este metal de transición o elemento situado en la parte central del sistema periódico, es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, representando un 5%, y entre los metales solo el aluminio es más abundante.

b) Ley del mineral:

Corresponde al porcentaje del mineral presente en una determinada muestra. Por ejemplo, cuando se habla de una ley del 1% de hierro,

significa que en cada 100 kilogramos de material sólido hay 1 kilogramo de hierro puro.

c) Mineral de hierro:

Es una formación rocosa que contiene hierro en una concentración suficiente como para hacerla apta para la minería.

d) Pellet:

Pequeñas porciones de material aglomerado o comprimido de forma esférica. El término es utilizado para referirse a diferentes materiales.

e) Reducción directa:

Procedimiento que consiste en preparar el mineral de hierro y tratarlo en un reactor con los agentes reductores, con la finalidad de extraer el oxígeno del mineral y generar un producto poroso que se denomina hierro esponja apto para producir acero.

f) Hierro esponja:

Producto sólido poroso resultado de la reducción directa del mineral de hierro y que ha sufrido una reducción del oxígeno y presenta un cierto grado de metalización mayor a 85 %.

g) Craqueo:

Es la ruptura de la molécula de metano CH_4 , por acción del incremento de la temperatura y de la acción de un catalizador, con la

finalidad de obtener hidrógeno y carbono elemental conocido como negro de carbón.

h) Reducibilidad:

La reducibilidad es la facilidad de los óxidos de hierro del mineral para ceder oxígeno por la acción de los elementos reductores.

i) Grado de reducción:

Es la relación entre el oxígeno eliminado de los óxidos de hierro y el oxígeno total combinado con hierro en la carga.

$$G. R. = \frac{O \text{ eliminado } (\%)}{O \text{ total } (\%)} \times 100 \quad [12]$$

j) Grado de metalización:

Es la relación entre el hierro metálico (Fe.m) del producto reducido y el hierro total (Fe.t) del mineral empleado:

$$G. M. = \frac{Fe.m (\%)}{Fe.t (\%)} \times 100 \quad [13]$$

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1. Tipo y diseño de la investigación

El presente trabajo de investigación es de carácter experimental, se programó una serie de pruebas con el fin de lograr los resultados adecuados para la obtención de hierro esponja que es materia prima para la fabricación de acero.

El diseño de la investigación experimental, se consideraron variables específicas que intervendrán en los resultados.

3.2. Población y muestra

El mineral de hierro fue extraído de la mina Emilio Miguel, que se encuentra en Sama y se trasladó la cantidad de 60 kilos de mineral al laboratorio de metalurgia de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica. Este mineral fue chancado, homogenizado y distribuido en muestras de un kilo para pruebas metalúrgicas, análisis granulométrico, análisis químico y mineralógico.

3.3. Operacionalización de variables

a) Variable independiente:

Consumo de CH₄ para producción de hidrógeno: $11,11 \times 10^{-5}$ Kg/s.

b) Variables dependientes:

Producción teórica de hidrógeno

$4\text{kg H}_2/16 \text{ Kg CH}_4 * 0.40 \text{ Kg CH}_4$: $2,77 \times 10^{-5}$ Kg/s.

Producción teórica de carbón

$12 \text{ Kg C}/16 \text{ Kg CH}_4 * 0.40 \text{ Kg CH}_4$: $8,33 \times 10^{-5}$ Kg/s.

Eficiencia de craqueo

Carbón real producido/carbón teórico a producirse: %.

3.4. Técnicas e instrumentos para recolección de datos

3.4.1 Técnicas de recolección de datos

El muestreo se realizó tomando parte del volumen de mineral total con el fin de conocer sus leyes y características mineralógicas; para pruebas metalúrgicas esta muestra debe ser verdaderamente representativa, por lo que es muy importante llevar a cabo técnicas de muestreo definidas. Para reducir la cantidad de la muestra, la operación fue manual y usando el muestreador Jones.

3.4.2 Técnicas de análisis de datos

Una de las capacidades más interesantes de Excel es la actualización automática de los cálculos, lo que permite no sólo disponer siempre de los resultados, por lo que las tablas, figuras y análisis de datos se realizaron en Excel.

3.5. Procesamiento y análisis de datos

3.5.1 Preparación de los pellets producidos en la ESME

3.5.1.1 Materias primas

Las materias primas usadas en el presente trabajo se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 1.
Materia prima.

Materia prima	Descripción
Mineral	Hematita procedente de la mina "El Morrito de Sama.
Bentonita	Material comercial en estado pulverulento.
Cal	Material industrial en estado pulverulento.
Agua	Procedente de la línea de agua doméstica.

Fuente: Elaboración propia

3.5.1.2 Granulometría del mineral

La granulometría del mineral se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 2.
Análisis granulométrico del mineral de magnetita

Número de malla	Abertura de malla en um (xi)	Peso retenido en g (wi)	% Retenido parcial f(xi)	% Retenido acumulado g(xi)	% Pasante acumulado f(xi)
70	212	0,014	1,15	1,15	98,85
100	150	0,125	10,25	11,40	88,59
140	106	0,284	23,30	34,70	65,29
200	75	0,716	58,737	93,437	6,563
270	53	0,079	6,481	99,918	0,082
325	45	0	0,000	99,918	0,082
400	38	0	0,000	99,918	0,082
-400	0	0,001	0,082	100,000	0,000
Total		1,219	100		

Fuente: Elaboración propia

3.5.1.3 Pellets producidos en la ESME

El mineral con la granulometría de 65 % menos malla 140, se mezcló con la bentonita en un porcentaje de 1,5 %, cal en un porcentaje de 1 % y con agua en un porcentaje de 5 %.

Estos pellets verdes se endurecieron mediante cocido a una temperatura de 1173 K, y no fueron sinterizados a 1573 K, debido a limitaciones del equipo. Este grado de cohesión se consideró suficiente debido al pequeño tamaño del reactor e imposibilidad de destrucción de la esfera, como efectivamente se comprobó en las pruebas de producción del hierro esponja. El diámetro de los pellets producidos fue de 6 mm.

Tabla 3.
Análisis químico de los pellets de la ESME – SAMA

Elemento	Fe t	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
%	62,72	5,64	2,00	2,76

Fuente: Microscopio de barrido SEM, ESME.

Tabla 4.
Análisis mineralógico de los pellets de la ESME – SAMA

Compuesto	Pellets (%)
SiO ₂	5,64
Al ₂ O ₃	2,76
CaO	2,00
Fe ₂ O ₃	89,60
TOTAL	100,00

Fuente: Microscopio de barrido, ESME.



Figura 9. Pellets cocidos.
Fuente: Elaboración propia.

3.5.2 Programa de pruebas

El objetivo es producir hierro esponja como un sustituto de la chatarra para los hornos eléctricos de producción de acero a partir de pellets de mineral de hierro, empleando el craqueo de gas metano y obteniendo un subproducto de partículas finas de carbón denominado también como negro de carbón.

3.5.2.1 Variables a determinarse

- a) Producción real de carbón.
- b) Eficiencia de craqueo del CH₄ (por C).
- c) Producción de hidrógeno.

3.5.2.2 Parámetros teóricos

Los parámetros teóricos de referencia se especifican a continuación.

Tabla 5.
Parámetros teóricos de referencia

Parámetros	Unidad	Valores teóricos
Consumo de CH ₄ para reducción:	Kg	0,4
Consumo de gas CH ₄ para combustión:	Kg/h	2
Consumo de carbón para combustión:	Kg/h	3
Temperatura de proceso:	K	1073
Peso real del carbón producido:	Kg	0,30
Eficiencia de craqueo del CH ₄ (por peso C):	%	100
Producción real de hidrógeno:	Kg	0,100
Porcentaje real de hidrógeno usado:	%	0,12

Fuente: Elaboración propia

3.5.2.3 Materiales

- 0,07 Kg de pellets cocidos.
- 1 balón de gas propano para combustión.
- 1 balón de gas propano para reducción.
- 3 Kg de carbón de madera menores a 0,0508 m (2”).

3.5.2.4 Equipo

- Horno a gas y carbón multiusos.
- Reactor para reducción directa con gas propano.
- Un compresor.

3.5.2.5 Instrumentos

- Pirómetro óptico.
- Termocupla de contacto.

3.5.2.6 Procedimiento

1. Disponer de 70 gramos de pellets.
2. Instalar el reactor en el horno a gas.
3. Colocar los pellets en el reactor.
4. Agregar dos kilos de carbón al horno de crisol.
5. Calentar el horno crisol durante 30 minutos hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 1073 K (800 °C).
6. Retirar la tapa del horno y agregar un kilo más de carbón.
7. Iniciar la combustión con gas propano para estabilizar la temperatura del horno en 1173 K (900 °C).

8. Abrir la válvula de alimentación de gas propano.
9. Regular el flujo del gas propano, según la intensidad de la llama de salida del gas.
10. A la hora cortar la alimentación de gas propano, dejar enfriar el horno sellándolo hasta el día siguiente.
11. Retirar el reactor del horno.
12. Abrir la tapa del reactor y retirar los pellets reducidos.
13. Retirar el negro de carbón producirlo y pesarlo.
14. Hacer análisis químico del pellets reducido y negro de carbón obtenido.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados

4.1.1. Generalidades

Los resultados de las pruebas que se muestran en la tabla 5, consideran un tiempo de operación de 0,5 a 2 horas, el peso de metano consumido colocando el balón de gas sobre una balanza, una temperatura de craqueo.

Terminado el proceso se procedió a pesar el negro de carbón obtenido y se comparó este dato real con el peso teórico del carbón que debió producirse con una eficiencia de craqueo de 100 %, obteniéndose así la eficiencia real de craqueo del metano obtenida en la obtención hierro esponja.

4.1.2. Resultados de las pruebas

Las cuatro primeras pruebas sirvieron para determinar en función de la temperatura de craqueo la cantidad de carbón producido y la eficiencia

de craqueo, no realizándose determinaciones de la composición del hierro esponja obtenido.

Tabla 6.
Resultados de las pruebas metalúrgicas

Parámetros	Unidades	Teórico	1ra prueba	2da prueba	3ra prueba	4ta prueba	5ta prueba	6ta prueba
Tiempo de operación	S	3600	1800	1800	1800	3600	7200	7200
Consumo de CH ₄ para reducción:	Kg		0,25	0,25	0,30	0,60	1,10	0,90
Consumo de CH ₄ para reducción:	Kg/s	11,11 x10 ⁻⁵	13,89 x10 ⁻⁵	113,89 x10 ⁻⁵	16,67 x10 ⁻⁵	16,67 x10 ⁻⁵	15,27 x10 ⁻⁵	12,5 x10 ⁻⁵
Consumo de gas CH ₄ para combustión:	Kg/s	55,56 x10 ⁻⁵	27,78 x10 ⁻⁵	50x10 ⁻⁵	27,78 x10 ⁻⁵	50 x10 ⁻⁵	80,56 x10 ⁻⁵	44,44 x10 ⁻⁵
Volumen de CH ₄ combustionado	m ³ /s	77,5 x10 ⁻⁵	38,6 x10 ⁻⁵	69,72 x10 ⁻⁵	38,61 x10 ⁻⁵	69,72 x10 ⁻⁵	112,22 x10 ⁻⁵	61,94 x10 ⁻⁵
Consumo de carbón para combustión:	Kg/s	83,33 x10 ⁻⁵	55,56 x10 ⁻⁵	83,33 x10 ⁻⁵	83,33 x10 ⁻⁵	55,56 x10 ⁻⁵	83,33 x10 ⁻⁵	83,33 x10 ⁻⁵
Temperatura de CRAQUEO:	K	973	973	1073	1023	973	1013	903
Temperatura de PROCESO:	K	1123	973	1073	1023	1123	1123	1123
Peso real del carbón producido:	Kg	0,30	0,050	0,050	0,060	0,090	0,14	0,15
Eficiencia de craqueo en reactor 1							7,30	9,56
Eficiencia de craqueo en reactor 2							9,67	12,67
Eficiencia real de craqueo del CH ₄	%		27	27	27	20	16,97	22,22
Eficien. teórica craqueo de CH ₄ por C	%	100	100	100	100	100	100	100
Peso teórico del carbón producido	Kg	0,300	0,188	0,188	0,225	0,450	0,825	0,675
Producción real de hidrógeno:	Kg	0,10	0,017	0,017	0,020	0,030	0,047	0,050
Porcentaje real de hidrógeno usado:	%	0,12	0,7	0,7	0,6	0,4	0,3	0,2
Flujo del gas CH ₄	m ³ /s	16,83 x10 ⁻⁵	42,09 x10 ⁻⁵	42,09 x10 ⁻⁵	50,50 x10 ⁻⁵	25,25 x10 ⁻⁵	5,79 x10 ⁻⁵	4,74 x10 ⁻⁵
Relación peso real carbón/peso teórico	real/teórico	1,000	0,267	0,267	0,267	0,200	0,170	0,222
Peso de billas como catalizador (real)	Kg						0,353	0,319

Fuente: Elaboración propia.

La temperatura de craqueo ha variado de 973 K (700 °C) a 1073 K (800 °C) y la eficiencia de craqueo ha sido en las cuatro primeras pruebas de 25,5 %, cifra que concuerda con las investigaciones realizadas y con pruebas de eficiencia de craqueo para la producción de hidrógeno. Con estos resultados de una eficiencia de craqueo del metano baja, se procedió a realizar dos pruebas para determinar los resultados de una reducción directa de pellets de mineral de hierro y obtener hierro esponja aumentando el tiempo de operación a dos horas y craqueando una mayor cantidad de gas, con el propósito de tener un mayor tiempo de residencia para lograr un mayor grado de reducción y de metalización en el hierro esponja producido.

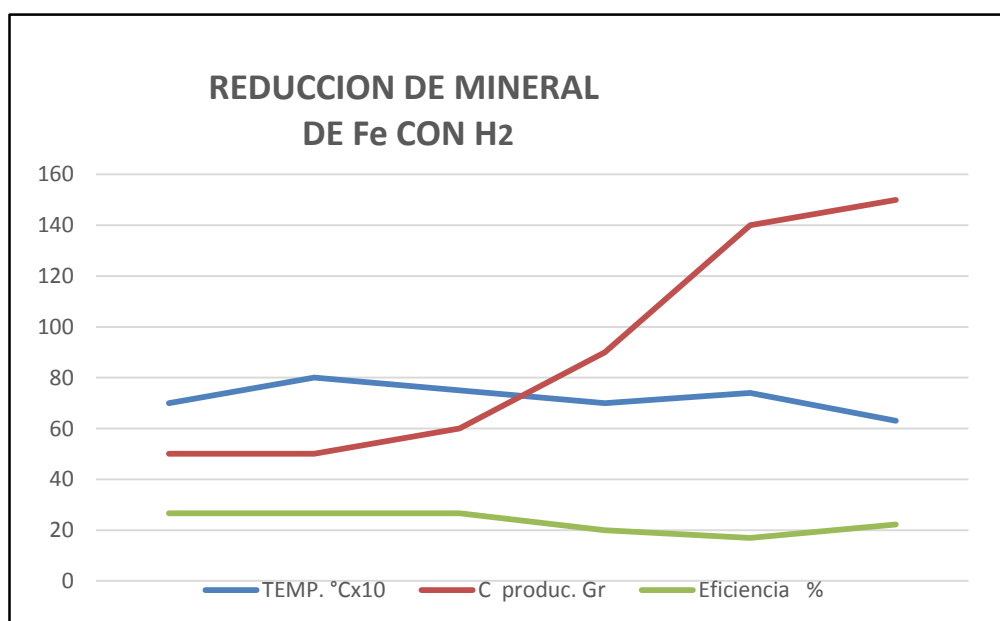


Figura 10. Curvas de temperatura de craqueo, producción de carbón y eficiencia de craqueo.

Fuente: Elaboración propia.

En la figura 10, se aprecia que la eficiencia de craqueo tiene una alta correlación con la temperatura de craqueo, y que las variaciones de la temperatura de craqueo del orden dentro de un rango de 473 K (200 °C), no producen una gran variación de la eficiencia de craqueo, por lo que se puede deducir que el incremento de la temperatura de craqueo a niveles de 1123 K (850 °C), solo permitirá mejorar la eficiencia de craqueo a niveles cercanos a 30 %, resultando más importante considerar el tiempo de proceso para lograr una mayor mejora.

Lo que se puede observar es que el aumento de la cantidad de carbono producido y que también está relacionado a un aumento del tiempo de operación a dos horas, contribuye a disminuir la eficiencia de craqueo, por lo que deberá tener cuidado en regular al punto óptimo el flujo de alimentación del metano.

Tabla 7.
Hierro esponja producido con los pellets de la ESME – SAMA CON SEM

Compuesto	Hierro esponja (%)
SiO ₂	8,05
Al ₂ O ₃	3,94
CaO	3,47
FeO	10,00
Fe	74,54
TOTAL	100,00

Fuente: Elaboración propia

El SEM no analiza el contenido de carbono, pero se estima que debe ser muy bajo por ser el reductor el hidrógeno.

Tabla 8.
Hierro esponja producido con los pellets de la ESME – SAMA CON SEM.

Cálculos	
En kilos	
O ₂ inicial	27,84
O ₂ final	2,24
O ₂ removido	25,60
Grado de reducción	91,95
Fe en mineral	62,72
Fe metálico	52,18
Grado de Metalización	83,19

Fuente: Elaboración propia



Figura 11. Hierro esponja producido con pellets provenientes de El morrito Sama.
Fuente: Elaboración propia.

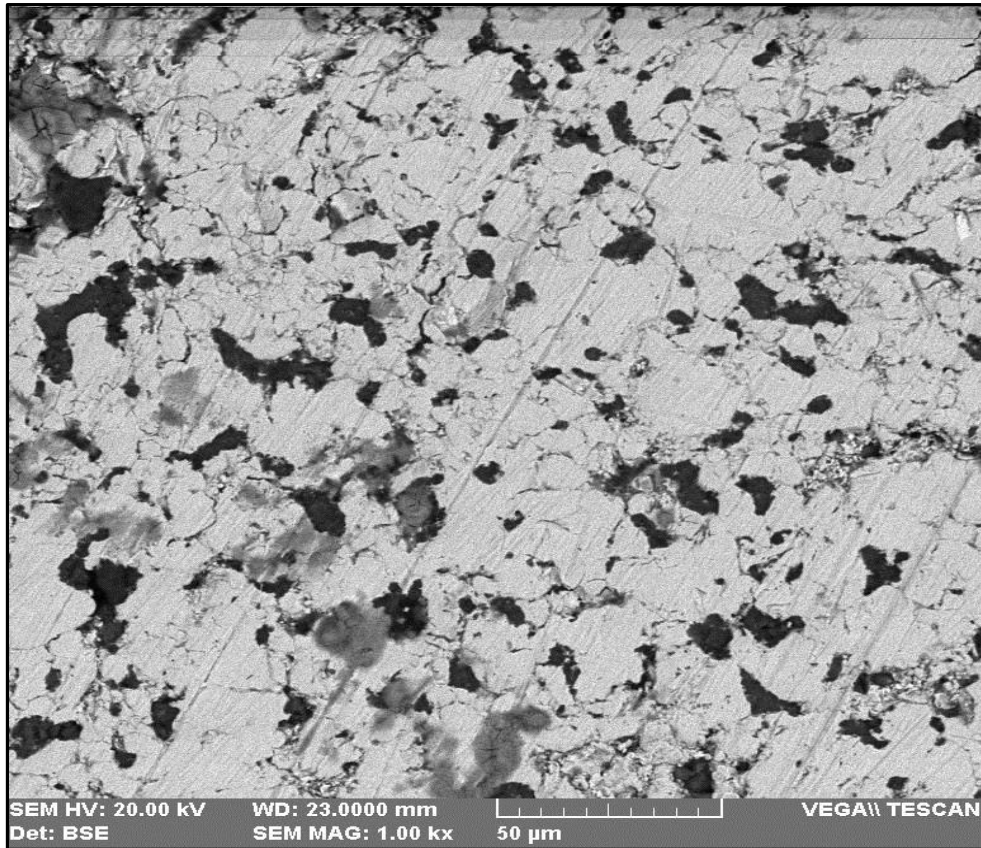


Figura 12. Fases presentes en el hierro esponja Morrito Sama.
Fuente: Microscopio de barrido SEM ESME.

La figura 12 nos muestra las fases del hierro esponja, donde se aprecia la predominancia de la fase metálica de ferrita, asimismo la presencia de poros, fase FeO y una pequeña cantidad de carbón no cuantificada directamente por el análisis SEM.

4.1.3. Análisis del subproducto negro de carbón obtenido

Recientemente se ha propuesto el craqueo del metano a temperaturas moderadas para producir hidrógeno y negro de carbón. Al

comienzo la descomposición del metano se estudió para reducir o eliminar la formación de la deposición de carbón sobre los catalizadores en la producción de hidrógeno, lo cual era la causa de la desactivación de los catalizadores y que traía muchos problemas su reactivación. Los mejores catalizadores son el de Ni, soportado en sílice o alúmina que trabajan a temperaturas bajas como 673 K (400 °C).

Recientemente esta deposición del carbón, se ha vuelto interesante por el alto valor comercial del carbón de craqueo del metano denominado negro de carbón, con usos como en llantas de vehículos, pinturas, tinta, etc.

El propósito es bajar costos, y consumo de energía, así como evitar la emisión de gases invernadero como el CO₂, y un producto adecuado a la nanotecnología del carbón.

Se ha propuesto el uso del carbón mismo como el catalizador para descomponer el metano, pero presenta el inconveniente de baja actividad, requerimiento de altas temperaturas de proceso como 1023 K -1173 K (750 °C-900 °C) y su estabilidad no es muy buena además que las eficiencias de craqueo son del orden de 20 a 30 %.

El uso más común del negro de carbón es como pigmento y base de refuerzo en neumáticos para automóviles, alrededor del 70 %. El negro de

carbón también ayuda a disipar el calor de las zonas de la huella y el cinturón del neumático, reduciendo el daño térmico e incrementando la vida de la goma. Las partículas de negro de carbón también se emplean en algunos materiales absorbentes de radar y en los toners de las impresoras. De la producción mundial total del 2006 de 78 932,789 toneladas, el 20 % se empleó en cinturones, mangueras y otros artículos de goma. El resto se usa en tintas y como pigmento para otros productos diferentes de neumáticos.

Prácticamente todos los productos de goma para los que las propiedades de resistencia a la tensión y la abrasión son cruciales usan negro de carbón.

Se debe tener en cuenta que la contaminación por negro de carbón radica en la forma de producirlo, dado que se hace por una combustión incompleta de algún tipo de hidrocarburo, genera CO₂ sobre la atmósfera, pero si se hace mediante el craqueo del metano, se reduce notablemente su poder contaminante, por ser más eficiente el proceso y de tipo cerrado.

Tabla 9.
Análisis del negro de carbón con SEM

Componente	Carbón %
C	99,3
SiO ₂	0,08
FeO	0,62
TOTAL	100,00

Fuente: Elaboración propia

a) Caracterización del subproducto negro de carbón

Al realizar la caracterización del subproducto negro de carbón se observa que el tamaño de la partícula del negro de carbón producido es de 0,5 a 1 micra con un aumento de 5000 en el SEM.



Figura 13. Imagen de negro de carbón.
Fuente: Elaboración propia.

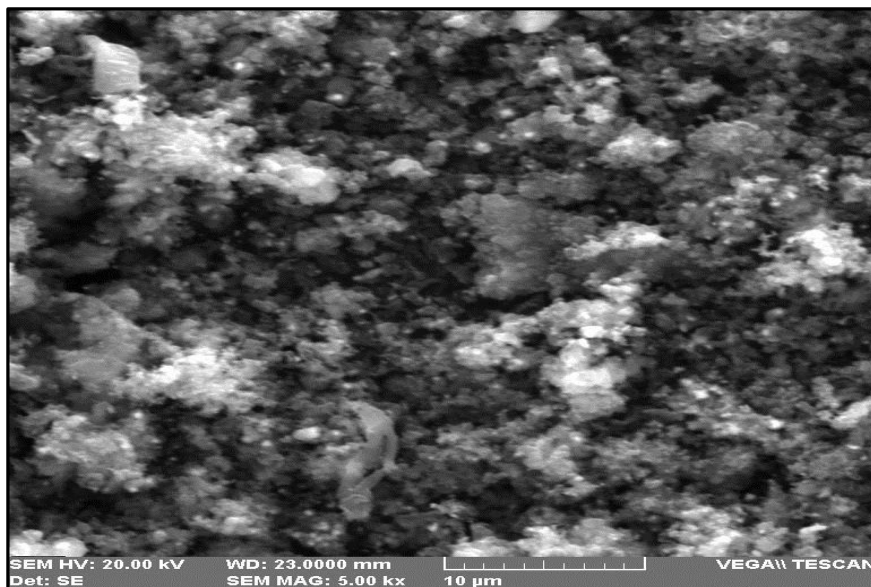


Figura 14. Tamaño de partícula de subproducto negro de carbón.
Fuente: Microscopio de barrido SEM ESME

4.2. Discusión

El gas natural según OSINERGMIN, tiene un contenido de 95,08 % de metano, por lo que en el presente estudio se ha considerado designar bajo el mismo concepto al gas natural como al gas metano. Las pruebas se han realizado con gas natural y se pueden considerar válidas para ambos gases con un porcentaje de error aceptable, debido sobre todo a la dificultad de conseguir gas metano puro.

Los resultados de las dos pruebas con mineral de la mina El Morrito de Tacna, dieron resultados aceptables con un promedio de 91,95 % para grado de reducción y de 83,19 % para grado de metalización.

Estos buenos resultados, son consecuencia de la acción del hidrógeno como único reductor, sin la presencia del reductor monóxido de carbono y debido a que el hidrógeno tiene un poder reductor sobre los minerales de hierro de cuatro veces el poder del monóxido de carbono.

Si esta hipótesis es cierta, entonces las dos horas de proceso de las pruebas resulta ser equivalente a seis horas de proceso con gas metano reformado que contiene una mezcla de gas reductor de hidrógeno y monóxido de carbono, que es lo que se tiene en la industria de producción de hierro esponja.

Estos resultados generan un optimismo para continuar investigando esta alternativa de producción de hierro esponja con craqueo de metano o gas natural, Esta inquietud debe ser continuada por los estudiantes de la ESME, para generar otras tesis, realizadas con equipos que permitan determinar una eficiencia de craqueo óptima del proceso que en estas pruebas es baja, del orden de 23,23 %, como consecuencia de las limitaciones del equipo construido.

Para mejorar este nivel de eficiencia de craqueo, se deben realizar pruebas a mayor temperatura de craqueo tal como 1123 K (850 °C) o 1173 K (900 °C), asimismo se debe disminuir el diámetro de las billas utilizadas como un mejorador de la catalización.

Logrando una mejora de la eficiencia de craqueo, se debe realizar un estudio de factibilidad, para determinar si un proyecto de producción de hierro esponja por esta vía es rentable, teniendo en cuenta la valorización del subproducto negro de carbón y sobre todo la contribución a la disminución de la contaminación ambiental por la menor emisión a la atmósfera de CO₂.

CONCLUSIONES

El proceso de producción de hierro esponja por el método del craqueo del metano y del gas natural es viable, dado que se logra una reducción del oxígeno de 91,95 % y un grado de metalización de 83,19 %, valores aceptables al nivel de la presente investigación y que se pueden mejorar con una mayor temperatura de craqueo, una optimización de la función catalítica del carbón con ayuda de billas de muy pequeño diámetro y un mayor tiempo de residencia.

El subproducto negro de carbón es comerciable y tiene un valor en el uso de pigmento negro para neumáticos, mangueras, fajas y muchos otros productos, por lo que le agrega un valor adicional al proceso y lo hace algo más rentable. Este subproducto amigable con el ambiente, resulta ser una buena alternativa para disminuir la contaminación ambiental dejando de producir negro de carbón por combustión incompleta de hidrocarburos para hacerlo mediante el craqueo del metano como un subproducto en el proceso de reducción directa de los minerales de hierro.

Se debe elevar la temperatura de craqueo a 1123 K (850 °C) para lograr una eficiencia de craqueo mayor al 23,23 % logrado y el porcentaje de metano no craqueado después del primer reactor sea menor.

El grado de reducción es de 83,19 %, a pesar que el pellet se recubre de carbón pero esta capa es algo porosa y no impide que el proceso se detenga, pero influye en la baja eficiencia de craqueo.

A partir de la cuarta prueba, se separó el craqueo de la reducción directa con hidrógeno, con la finalidad de evitar la excesiva deposición de carbón sobre los pellets.

Con la separación se evitó que se tapen prematuramente los ductos, sin embargo esto siempre ocurrió, aunque la prueba pudo correr durante una hora a diferencia de las anteriores que se obstruían a la media hora.

RECOMENDACIONES

Para lograr una mayor eficiencia de craqueo, se deben continuar las pruebas con dos o tres etapas de craqueo y una mayor temperatura de craqueo.

Para mejorar la eficiencia de craqueo, se deben colocar billas de menor tamaño en el reactor de craqueo como mejorador del catalizador de carbón para mejorar la eficiencia.

Construir un equipo que permita estimar los consumos de energía y proyectar una eficiencia térmica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gómez Pozuelo, Gema (2014). *Producción de hidrógeno por descomposición catalítica de hidrocarburos ligeros empleando catalizadores carbonosos*. España.
2. Gutiérrez Ramírez, Rafael A. (1998). *Influencia de la basicidad en la microestructura de los pellets y comportamiento metalúrgico en los procesos de reducción directa*. México.
3. Komatina, Mirko; Gudenau, Heinrich (2004). *The sticking problem during direct reduction of fine iron ore in the fluidized bed*. Germany.
4. Sierra Gallegoa, Germán; Batiot-Dupeyratb, Catherine; Barraultb, Joel; Mondragón, Fanor (2008). *Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni^o/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO_{3-δ}*. Colombia.
5. Valdivia I., Zoilo (2016). *Curso de siderurgia I*. Tacna.
6. Zhiqiang, Sun; Jinhu, Wu; Yang, Wang; Dong-ke, Zhang (2005). *Methane cracking over a chinese coal char in a fixed-bed reactor*. Japón.

ANEXOS
FOTOS DE LAS PRUEBAS



Anexo 1. Hornos de obtención de hierro esponja.
Fuente: Elaboración propia.



Anexo 2. Horno con el reactor de reducción directa.
Fuente: Elaboración propia.



Anexo 3. Operación de retiro del reactor de reducción directa.
Fuente: Elaboración propia.



Anexo 4. Vista del reactor que contiene el hierro esponja producido.
Fuente: Elaboración propia.



Anexo 5. Reactor de reducción.
Fuente: Elaboración propia.