

Efecto de la descomposición de gas de amoníaco (NH₃) sobre el hinchamiento de óxidos de hierro durante reducción

Dam Oscar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0594-6757>

oscar.curmetals@gmail.com

UNEXPO Puerto Ordaz, Fellow- International Iron

Metallics Association (IIMA)

Estado Bolívar-Venezuela

Recibido (09/11/20), Aceptado (18/11/20)

Resumen: Con el objeto de estudiar la relación y efecto del gas nitrógeno en los gases reductores utilizados en los ensayos de reducibilidad de óxidos de hierro, en condiciones isotérmicas, se ejecutó un esquema de ensayos utilizando gas amoníaco, tal que la descomposición del gas en el reactor produjera un gas de H₂ y N₂. Además, se planificó la adición de 6% de NH₃ en una corriente de gas 28% H₂ y 68% N₂ para obtener una composición de gas de 70% N₂ y 30% H₂. Esto permitiría la reinterpretación de los datos de laboratorio para comparar las curvas de reducibilidad entre ambas condiciones, asumiendo que la posible diferencia entre ambas condiciones a comparar los cambios de volumen de las muestras reducidas. La diferencia a estudiar se basará en la estimación y comparación de la velocidad de formación de hierro metálico en las etapas de reducción de hematita/magnetita/wustita (FeO), así como los efectos del nitrógeno absorbido por el hierro metálico fresco producido, partir de la mezcla de gas reductor, sobre el cambio de volumen de las muestras. Así mismo se comparan empíricamente los cambios catastróficos de volumen causados por el nitrógeno comparando fuentes de este gas en reductores carbonosos sólidos.

Palabras Clave: Reducción gaseosa, Hierro de reducción directa (HRD), catálisis, catalizador de hierro, amoníaco, hinchamiento, absorción, nitruración, ensayos isotérmicos, nitrógeno en carbón.

Effect of the decomposition of ammonia gas (NH₃) on the swelling of iron oxides during reduction

Abstract: The purpose of this work is to study the relation and the effect of nitrogen in the reducing gas mixture used in the isothermal reducibility testing of the iron oxide by planning and carried out using ammonia gas so that its decomposition produces 15% H₂ and N₂ gases. Ammonia gas also 6% by volume was added to a gas flow containing 28% H₂ y 68% N₂ by weight so that obtain a final gas composition of 30% H₂ and 70% N₂. This reinterpretation of the test data allowing the comparison of reducibility test reducibility in such a way to compare the nitrogen effect on swelling of iron oxides undergoing reduction. The comparison was made based on the theoretical estimation of nitrogen absorption, the fresh metallic iron formation during the hematite-magnetite-Wustite so produced and the abnormal volume increase of the considered samples. It was also possible to empirically relate and compare the studied effects of nitrogen content from different sources but gas such as solid carbon containing reducers such as coal

Keywords: Gaseous reduction, Direct reduced iron (DRI), catalysis, iron catalyst, swelling, absorption, nitriding, isothermal reduction, nitrogen in coal



I. INTRODUCCIÓN

Con el objeto de estudiar la relación y efecto del gas nitrógeno en los gases reductores utilizados en los ensayos de reducibilidad de óxidos de hierro, en condiciones isotérmicas, se ejecutó un esquema de ensayos utilizando gas amoníaco, tal que la descomposición del gas en el reactor produjera un gas de 15% H₂ y 25% N₂. Además, se planificó la adición de 6% de NH₃ en una corriente de gas 8% H₂ y 8% N₂ para obtener una composición de gas de 70% N₂ y 30% H₂ en un flujo de gas de 2 litros/minuto. El estudio comparativo se basará en la estimación y comparación de la velocidad de formación de hierro metálico en las etapas de reducción de hematita/magnetita/wustita (FeO), así como los efectos del nitrógeno absorbido por el hierro metálico, al producido en forma paralela durante el proceso de reducción, sobre el cambio de volumen de las muestras. Así mismo se comparan los cambios de volumen causados por el nitrógeno comparando fuentes de este gas en reductores carbonosos sólidos.

A. Ensayos de reducibilidad

Los ensayos de reducibilidad se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable [1], utilizando muestras de un mineral de hierro hematíticas con una porosidad de 3% y un contenido de hierro de XXX5 con medidas de un cubo de dimensiones 3x3x3 mm por lado. Por su parte, los gases utilizados se mezclaron para obtener composiciones de 30% H₂ y 70% N₂, y 28% H₂ y 68% N₂/6% NH₃, con esta última mezcla al descomponerse se obtendría la primera composición, pero se obviarían las reacciones de adsorción y activación del gas hidrogeno para reaccionar con el oxígeno en el frente de reacción para reducción y generar H₂O y del nitrógeno para ser absorbido por el hierro metálico, ya que todas las especies gaseosas se asumen como “nacientes”, esto es en forma de iones H⁺ y N⁺ y Fe metálico formado a partir de iones Fe³⁺ con 4 vacancias tetraédricas pasando a Fe²⁺ y Fe metálico liberando 4 vacancias y la energía asociada de entre 1,98 y 2,52 eV/Vacancia [2] entre 100 y 140 °C, por su parte Dam [1], estimo este valor en 1,28 eV/Vacancia calculado a 25 °C. Para la estimación de la composición química del óxido reducido, se estima utilizando el método deducido por Dam y Jeffes [3]

II. RESULTADOS

Las curvas de reducibilidad de las muestras cubicas utilizadas bajo condiciones de 100% NH₃ y con las mezclas de 6% NH₃ en mezclas de gas 30% H₂ y 70% N₂ se muestran en las Figuras I. En esta figura se puede apreciar que la reducibilidad del mismo mineral es mayor con gas amoníaco que con la mezcla 30% Hidrogeno y 70% Nitrógeno, lo cual se asocia con la reducción del paso de la activación de la molécula de hidrogeno en la superficie del óxido para adsorberse antes de reaccionar químicamente con el oxígeno y luego desorberse, ya que la adsorción de la molécula de NH₃ en la superficie del óxido, esta se descompone en iones de H⁺ listos para reaccionar con los iones O²⁻ acelerando la reacción de reducción. Ambas curvas ajustadas mediante mínimos cuadrados presentan coeficientes de correlación R cuadrado de 0,99 y 0,98 respectivamente

$$\% R = 0,1629t^2 + 6,8198t - 0,2283(\text{NH}_3, 850 \sim \text{C}) \quad (1)$$

$$\% R = -0,1494t^2 + 6,105t - 2,9935(30\% \text{H}_2/70\% \text{N}_2, 900 \sim \text{C}) \quad (2)$$

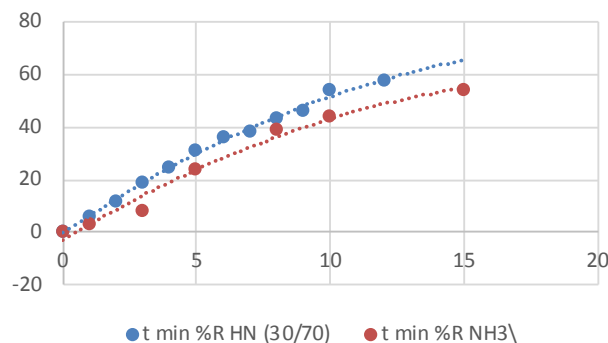


Fig. I. Curva de reducción %Reducción (eje y) versus tiempo (eje x, minutos) [1].

La determinación de la formación de la composición química del producto reducido, en cuanto a la evolución de la formación de hierro, se utilizó el modelo deducido por Dam y Jeffes [3], obteniéndose los resultados mostrados en la Figura II. En esta figura se puede apreciar que la formación de hierro metálico es más temprana que en atmósfera de 30% H₂ y 70% Nitrógeno, lo cual se corresponde con una mayor reducibilidad como se mostró en la Figura I, en ambas curvas se obtuvo un coeficiente de correlación R cuadrado de 0,99 para ambas expresiones matemáticas, como se muestra a continuación.

$$\% \text{ Fe met} = 0,3678t^2 - 0,8423t \quad (\text{NH}_3, 850 \sim \text{C}) \quad (3)$$

$$\% \text{ Fe met} = 0,3101t^2 - 1,0057x - 0,2189 \quad (30\% \text{H}_2/70\% \text{N}_2, 900 \sim \text{C}) \quad (4)$$

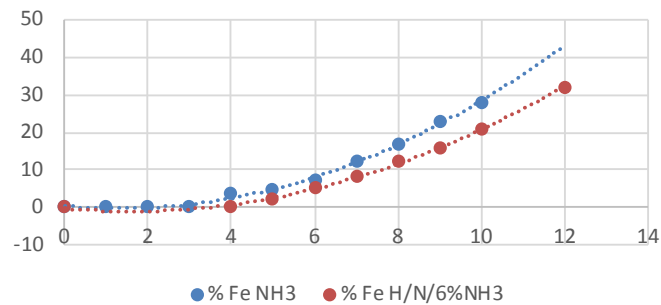


Fig. 2. Formación de hierro metálico (Eje y) versus tiempo de reducción (eje x, min) [1].

Cuando se expresan los valores de formación de hierro metálico, en forma de velocidad $d\text{Fe}(\text{met})/dt$, se obtiene la Figura IV, en la cual se puede observar que en efecto la velocidad de formación de este hierro metálico en las etapas tempranas del proceso de reducción a partir de la transformación de las fases magnetita/wustita (FeO) para formar Fe metálico.

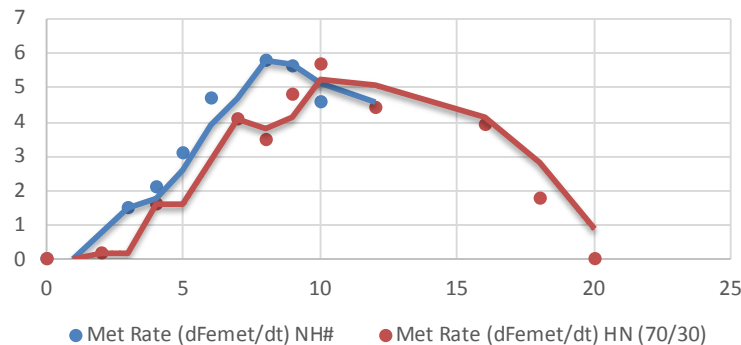


Fig. 3. Velocidad de formación de Fe metálico (eje y) y el tiempo de reducción (eje x., min). (Fuente. Propia Autor).

Esta expresión de velocidad, con un valor obviamente intermedio entre estas mezclas gaseosas y otras con mayor poder reductor y temperaturas, se genera mediante un mecanismo de liberación de energía para disociar las moléculas de NH₃ y aportar la energía necesaria para formar las moléculas activadas de hidrógeno y nitrógeno sobre la superficie del sólido. Esta energía se libera a partir de la liberación de un clúster de vacancias asociadas a los iones Fe⁺³ pasando a Fe⁺² y posteriormente a Fe metálico. Para la representación esquemática de la reacción de reducción en la cual se involucra la energía por vacancia de entre 1,28 eV [1] y de entre 1,98 y 2,25 eV [2] y los efectos cristalinos de las especies involucradas, esta se puede observar en la Fig.5 [2,4].

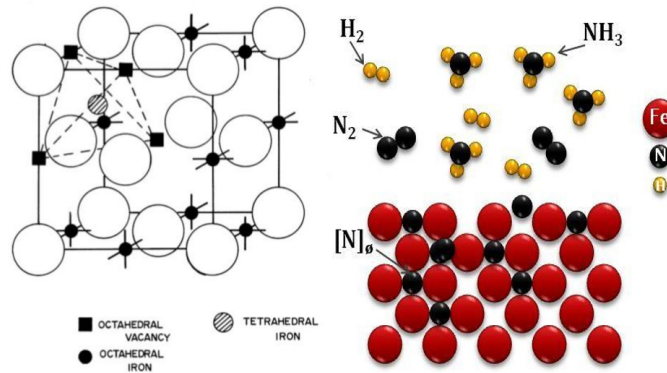


Fig. 4. Esquema de la interacción de las moléculas de NH₃ en la superficie de reacción del óxido a reducir y las vacancias y defectos de los óxidos de hierro [2,4]

A.Efecto de los gases reductores sobre el cambio de volumen.

El efecto de los gases y en especial el gas nitrógeno sobre los cambios de volumen de los óxidos de hierro durante reducción, ha sido reportado por Dam [1] referido por El Geassy [5], en este documento se presenta el análisis de los datos reportados por Dam como los valores máximos promedio de los valores de cambio de volumen de las muestras sometidas a reducción con mezclas de 30% H₂ y 70% N₂. Estos valores se comparan con los valores de nitrógeno disuelto en hierro, representados en el diagrama inestable de fases Fe-N, cuyos valores se presentan en la Tabla 1. En la Tabla I, se representan los dos valores para la temperatura 900 grados Centígrados, ya que es en esta temperatura se presenta el cambio alotrópico del hierro alfa a gamma.

Tabla 1. Variaciones del % N disuelto en hierro y de volumen de las muestras reducidas/10000 en favor de graficar a escalas visibles (Fuente propia autor)

T °C	700	800	850	900 Fe α	900 Fe γ	950	1000
% [N]	0,0025	0,0033	0,0040	0,0053	0,0063	0,0256	0,0025
ΔVol %	0,0025	0,0028	0,0032	0,0034	0,0075	0,0060	0,0044

Al representar gráficamente estos valores se obtiene una correlación de tendencias bastante notoria y muy clara, es de hacer notar que los valores del cambio porcentual de volumen se dividen por 1000 para efectos de la representación gráfica.

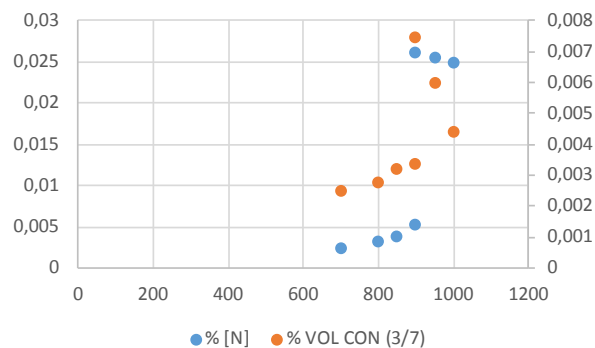


Fig. 5. Relación entre la temperatura de reducción (eje x) y el contenido de nitrógeno (% y, izquierda) y el incremento de volumen %/1000 (eje y, derecho) (Fuente propia autor)

Debido a que la absorción de nitrógeno en hierro causa distorsiones en la estructura cristalina de ambas formas alotrópicas del hierro consideradas en el rango de temperatura estudiado, y dado que el diagrama de estabilidad FeN indica que al enfriar las muestras se producirá la desorción del nitrógeno en forma molecular, el sistema deberá suministrar una energía de activación necesaria y equivalente de entre 51 a 58 Kcal/mol. Esta energía es equivalente a la energía del enlace del nitruro FeN [10] y cuyo efecto no ha sido considerado como un esfuerzo mecánico involucrado en los cambios de volumen considerados.

B. Origen del elemento nitrógeno de reductores sólidos.

Debido a que, en este estudio comparativo, se ha mencionado el nitrógeno en forma de componente dentro de una mezcla gaseosa, es pertinente revisar el origen de este elemento en otros materiales, como son los reductores sólidos carbonosos como carbón, coque y coque de petróleo, bajo la condición de no competir con otras fuentes de oxígeno, esto es que el proceso de reducción no se ejecute en atmósferas de aire. El contenido de nitrógeno en los carbones se encuentra en forma de compuestos del tipo $H=N=C$ desprendiéndose, conjuntamente con otros gases como CH₄, C₂H₄ y C₃H₆, H₂, CO y CO₂) en forma de NH₃ inestable a las temperaturas de reducción, de manera tal que el contenido de nitrógeno calculado está en el orden del 5%, aunque es bajo para ejercer un efecto apreciable sobre el fenómeno estudiado de hinchamiento anormal del volumen de los óxidos presentes aún deberá romper los enlaces respectivos para posteriormente participar en las reacciones de reducción que incluyen estados de activación y adsorción para posteriormente ser absorbido dentro del hierro producido. Por lo tanto, es de esperar que este efecto no se presente también aunado al hecho que, debido a la menor cinética de la reducción con agentes sólidos (dR/dt) 40% de 2,1 [7] comparado con la reducción gaseosa (dR/dt) 40% de 5,75 [1], lo que conlleva a una ralentización (recocido o annealing) del mecanismo de liberación de vacancias y por ende de la energía asociada a este mecanismo de reducción y por ende de absorción de nitrógeno. Como referencia y para evidenciar esta opinión, se hace una comparación de trabajos de reducción realizados en la India con carbones locales [6,7], los valores reportados de los cambios de volumen de los óxidos de hierro utilizados, se comparan con los de las experiencias con reducción de gas NH₃ y mezclas 30% H₂=70% N₂, como se mencionó anteriormente. La comparación realizada se presenta en forma gráfica en la Figura VI, en donde se puede apreciar que los valores comparados de experimentos de reducción con carbones hindúes, se asemejan mucho a los valores reportados para hinchamiento normal, o sea hasta el rango de 30%.

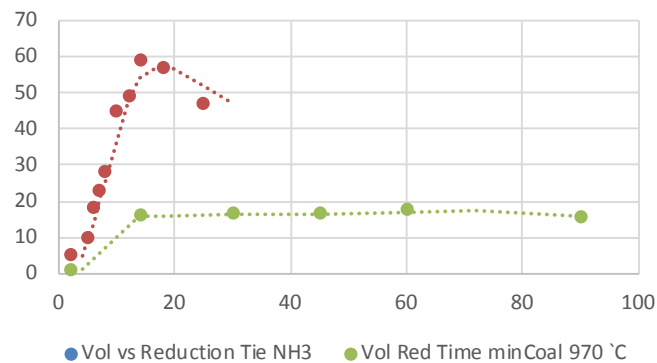


Fig. 6. Comparación de valores de hinchamiento de óxidos de hierro reducidos con NH₃ [1] y carbón [6,7] a diferentes temperaturas en el rango de 800 a 970 °C. (Fuente Autor)

Las curvas de la Figura VI se representan matemáticamente como

$$\%Vol = -0,0098 t^2 + 1,2676 t + 0,8953 \quad (R^2 = 0,973) \quad (5)$$

$$\%Vol = -0,0017 t^2 + 0,3489 t + 0,0873 \quad (R^2 = 0,9698) \quad (6)$$

Las diferencias básicamente se aprecian en los coeficientes de la expresión cuadrática, en relación de 5 a 1 o mayor [7].

C.Absorción de Nitrógeno durante el proceso de reducción.

La absorción de nitrógeno ha sido ampliamente estudiada en los procesos de nitruración de aceros, a 600 grados centígrados de temperatura se han reportado contenidos de 0,1% en peso [11] y reportando un incremento de volumen de entre 10 y 20 % [12]. Otros autores han reportado contenidos de 0,0015% a 900 °C, y 1 atmósfera de presión [12]. En el campo de la catálisis, se han reportado contenidos de nitrógeno en los catalizadores de entre 0,1 % a 0,5% por gramo de catalizador [13]. En el campo de la reducción directa de óxidos de hierro se han reportado contenidos de nitrógeno de 0,005 a 0,01 % en peso en minerales reducidos en mezclas gaseosas con 55 y 66 % en volumen de nitrógeno [13]. Por su parte, Dam [1] reporta los resultados de los análisis para el contenido de nitrógeno remanente en las muestras reducidas de 50 ppm (0,005% en peso) en muestras con hinchamiento anormal mayor al 40% según la Fig.8, utilizando técnicas de Micro-Kjendal y técnica de fusión en vacío para las determinaciones de nitrógeno. Estos resultados son consistentes con la curva de la Figura VII, y cuya expresión matemática se presenta en la ecuación 7 como

$$[\%N] = -5E-05 (\% Vol)^2 + 0,0048 (\% Vol) - 0,09 (R^2 = 0,9454) \quad (7)$$

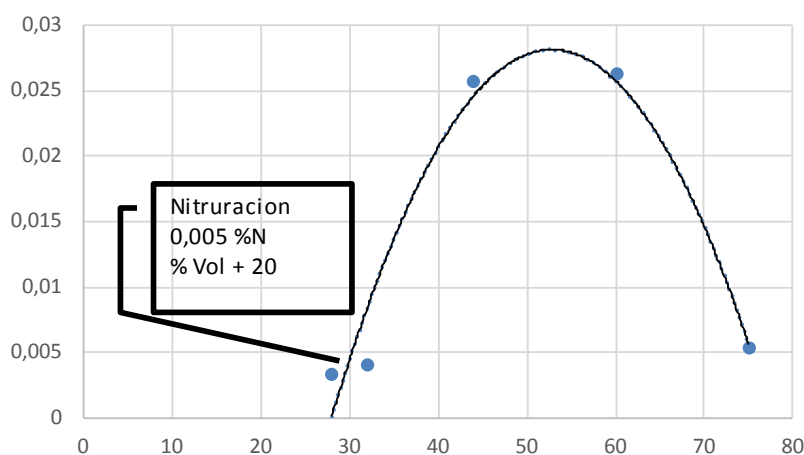


Fig. 7. Efecto del contenido de nitrógeno disuelto (%) en el hierro (eje y,) sobre el incremento de volumen (%) (eje x) durante la reducción de óxidos de hierro.(Fuente Autor)

Al aplicar los valores del contenido de nitrógeno en el hierro por procesos de nitruración y de contenido de nitrógeno en las muestras reducidas a temperatura ambiente, estos valores coinciden con los estimados en la curva en la Figura VII. Nótese la tendencia similar de las curvas mostradas en las Fig. 6 y 7. Cabe señalar que a partir de los 910 °C se produce una disminución de la red cristalina del hierro, se inicia un proceso de sinterización y que durante el enfriamiento de las muestras la solubilidad del nitrógeno en hierro disminuye y hasta el presente estos conceptos no han sido considerados ni medidos.

III.Discusión de resultados.

La comparación de resultados realizados en este documento, permite emitir las siguientes conclusiones

1. Se estableció la relación entre el mecanismo del fenómeno de hinchamiento de los óxidos de hierro con el mecanismo de absorción de nitrógeno en el hierro naciente fresco aun durante la etapa temprana de la reducción y el paso de magnetita a wustita.
2. Se demuestra que tanto durante la absorción de nitrógeno en el rango de los 900 °C y por el cambio alotrópico de ferrita (hierro alfa) a fase austenita (hierro gamma) en porcentaje en peso absorbido causa expansión volumétrica durante la nitruración.
3. Por características del ensayo isotérmico, y durante el enfriamiento de las muestras ocurre la desorción de nitrógeno gaseoso molecular dentro de las muestras reducidas por efecto del equilibrio termodinámico según el diagrama de equilibrio Fe-N.
4. El efecto de los esfuerzos causados por la desorción de nitrógeno en forma de gas molecular es un efecto

no estudiado en el panorama de los esfuerzos mecánicos asociados al mecanismo de hinchamiento de los óxidos de hierro

5. Existe una clara similitud en las tendencias de las curvas de absorción de nitrógeno y de cambio de volumen.

REFERENCIAS

- [1] O.G. Dam . The Influence of Nitrogen on the Swelling Mechanism of Iron Oxides During Reduction. Univ. of London. PhD Thesis 1983.
- [2] J.D Bogde.- Thermoelectric Power Measurements in Wustite. Univ. of Michigan. 1976.
- [3] O.G. Dam . y J. Jeffes. Model for the Assessment of Chemical Composition of reduced iron ores from single measurements. Ironmaking and Steelmaking. 1987. Vol. 14, N° 5.
- [4] M. Yang. Nitriding-Fundamentals, modelling and process optimization. Tesis PhD. Worcester Polytech Institute. 2012
- [5] T. EL Kasabgy. and W-K. LU. (1980). The Influence of Calcia and Magnesia in Wustite on the Kinetics of Metallization and Iron Whisker Formation. Metallurgical 1980 American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME Volume 11b, September 1980, pp. 410-414.
- [6] Srikar Potnuru Studies nn the Physical Properties and Reduction Swelling Behavior of Fired Haematite Iton ore Pellets. MSc Thesis. Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute Of Technology, Rourkela May 2012
- [7] R.S Agarwal., S.S. Hembram. To Study the Reduction and Swelling Behavior Iron Ore Pellets. BSc. Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute Of Technology, Rourkela May 2013
- [8] C.E. Seaton, J.S. Foster. and Velasco. Structural Changes Occurring during Reduction of Hematite and Magnetite Pellets Containing Coal Char. Transactions ISIJ, Vol. 23, 1983, pp.
- [10] C. Bozco. et.al. Interaction of Nitrogen with Iron Surfaces. Journal of Catalysis 49. 1977.
- [11] L.S. Darken, y R.W. Gurry, Physical Chemistry of Metals. Mc Graw hill . 1953.
- [12] H. A. Weirtdt, and Z .Zwell. Trans. AIME. 229. 142. 1969
- [13] J.J.S. Schulten. et al. Trans. Soc. Faraday. 53, 1363, 1957.
- [14] E.G. Barret., y C.F. Wood. Bureau of Mines R-I 3229. 1934