

Formación de capas de hierro sobre la pared interna de los reactores de reducción directa □

Parte I. Los factores

Ubaldo Ortiz,* Juan Aguilar*, Jorge Berrún,** Ricardo Viramontes**



Existen reactores donde el material procesado se adhiere a las paredes formando capas que en el ambiente industrial se les llama lajas o morros. Este fenómeno se puede presentar, por ejemplo, en los reactores de lecho móvil y hornos rotatorios a escala industrial. Se entiende por capa una formación de

material aglomerado que se adhiere a la pared de los reactores, en alguna parte donde las condiciones de esfuerzo, temperatura, composición y tamaño de partícula alcanzan los valores críticos para que la capa crezca. El fenómeno de las capas generalmente implica pérdida de disponibilidad de las plantas, cuando las capas se desprenden y bloquean la salida del reactor o perturban la calidad del producto. Algunas capas son bastante resistentes mecánicamente.

En el pasado hubo intentos vanos para simular en el laboratorio la formación de capas sobre las paredes de los reactores de lecho móvil en las plantas industriales de reducción directa. En esos equipos las condiciones de operación, de temperatura y esfuerzo normal eran suficientes para la formación de capas, sin embargo no se obtenían las capas



Capa de hierro esponja de reactor industrial (izquierda) y capa formada en reactor experimental (derecha).

porque no se aplicaba esfuerzo cortante.

En este trabajo se presentan los resultados de un equipo a nivel laboratorio que considera la temperatura, esfuerzo normal y el esfuerzo cortante en la interfase pelet-refractario como variables importantes en la formación de capas.

Este equipo hizo posible la reproducción del fenómeno a escala laboratorio, dando así la oportunidad de diseñar experimentos para encontrar el mecanismo de adhesión con el que se inician las capas. Una vez que se identificó el mecanismo se desarrollaron métodos y equipos para aplicar tratamientos a los refractarios, de forma que la adheren-

□ El presente artículo está basado en la investigación «Development of iron layers on the internal wall of reduction reactors», galardonada con el Premio Tecnos 2000 en la categoría de Publicación Tecnológica Empresa Grande e Institución. Otorgado en ceremonia efectuada el 22 de noviembre de 2000 en Cintermex, Monterrey, N.L., México.

* Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Doctorado en Ingeniería de Materiales.

** HYLSA.

*** HYLSA, actualmente se encuentra en CEMEX.

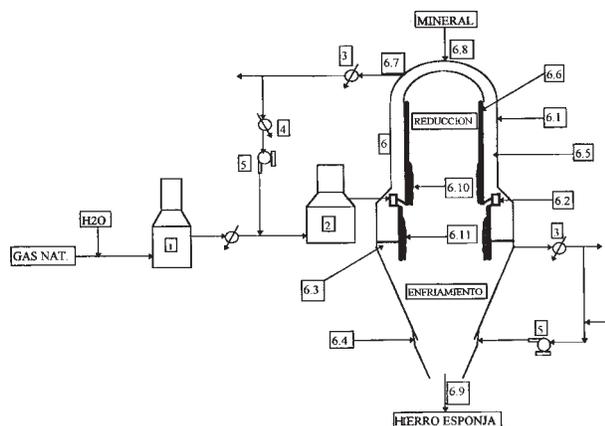


Fig. 1. Esquema del reactor de reducción directa. Las partes principales son: (1) reformador, (2) calentador, (3) condensador de agua, (4) absorbidora de CO_2 , (5) compresor, (6.1) cuerpo del reactor, (6.2) entrada de gas reductor, (6.3) salida de gas de enfriamiento, (6.4) entrada de gas de enfriamiento, (6.5) aislante, (6.6) capa de ladrillo en contacto con el hierro esponja, (6.7) salida del gas reductor, (6.8) entrada del mineral y (6.9) salida del hierro esponja. Las capas se forman principalmente en los sitios (6.10) y (6.11).

cia de los materiales procesados, en este caso hierro metálico, mejor conocido como hierro esponja, disminuyese significativamente. También se obtuvo un modelo cinético para el crecimiento de la capa en función del esfuerzo, el tiempo, y la temperatura. La descripción del sistema que se estudió es como sigue:

El proceso

Dentro de la industria siderúrgica destaca por su importancia en el ámbito mundial la ruta reducción directa-horno eléctrico para producir acero. El proceso HYL de reducción directa es conocido mundialmente. En éste se alimentan al reactor pelets de mineral de hierro, que se transforman en hierro esponja al quitarles el oxígeno mediante un gas reductor. El gas reductor se produce al reaccionar el gas natural con vapor de agua en el reformador. Los equipos principales son: el reformador, calentador, enfriadores, absorbidora de CO_2 , compresores y reactor.

El reactor

El reactor consiste en un recipiente de acero recubierto con material refractario (figura 1) que está en contacto ya sea con el mineral de hierro o el hierro metálico, según su posición en el reactor. El mineral

entra por la parte superior y se reduce conforme va bajando, hasta llegar a la salida que se encuentra en la parte inferior, en donde se descarga el producto conocido como hierro esponja.

Las capas

Se trata de aglomerados de material que llegan a medir hasta 15 cm de espesor y entre 2 y 3 m de altura, extendiéndose algunas veces en todo el perímetro del reactor. Los sitios en donde se forman estas capas se muestran en la figura 1, mientras que la figura 2 muestra una de estas capas. Cuando una capa se desprende durante la operación se presentan algunas perturbaciones en el flujo de sólidos. Cuando hay un paro programado se dedica algún tiempo a tumbarlas y sacarlas del reactor.

La densidad aparente de una capa es de aproximadamente 4 gr/cm^2 , esto es un 50% mayor a la de una partícula de hierro esponja. La composición química es básicamente hierro metálico (más del 83%).

En las figuras 3 y 4 se aprecia el proceso de densificación que sucede cuando las partículas de hierro esponja pasan a formar parte de la capa. Aunque en apariencia son diferentes existen grandes semejanzas, la primera de ellas es que ambas son fundamentalmente hierro. En cuanto al aspecto la figura 3 proviene de un material poroso, mientras que la figura 4 corresponde a un material "alisado" por los pelets moviéndose.

Los mecanismos de adhesión

El significado más simple de adhesión tiene que ver con el trabajo reversible para separar dos fases que inicialmente tienen una interfase común. Los mecanismos que se reportan más comúnmente son:



Fig. 2. Aspecto de la interfase de una capa de hierro formada en el reactor.

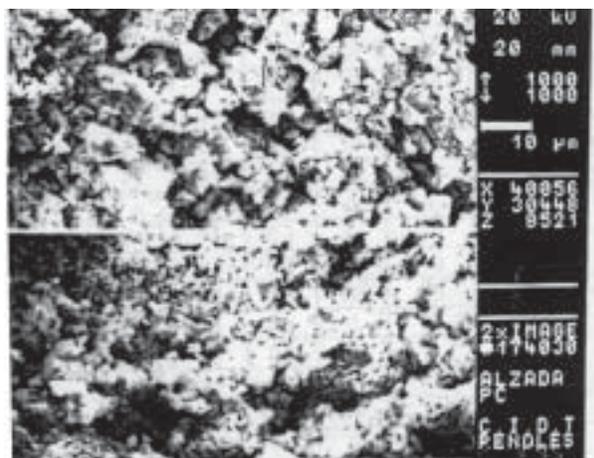


Fig. 3 Imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie del hierro esponja.

1. Fuerzas de Van der Waals.
2. Potencial electrostático de contacto.
3. Exceso de cargas electrostáticas.
4. Atracción magnética.
5. Puentes líquidos.
6. Presión capilar en los poros llenos de líquido.
7. Unión debida a agentes viscosos.
8. Puentes sólidos.
9. Anclaje mecánico.

La participación de estos mecanismos fueron consideradas, ya sea teóricamente o experimentalmente para seleccionar solamente aquellos que estuvieran teniendo lugar en el proceso.

Los mecanismos de adhesión que pueden ocurrir en procesos similares han sido descritos por otros autores.¹⁻¹⁷ En el proceso de reducción de mineral de hierro sólo algunos de éstos tienen lugar. En la introducción se listaron los posibles mecanismos de formación de capas. Los argumentos que se presentan a continuación son los que permiten descartar aquellos que no tienen lugar.

Mecanismos relacionados con fuerzas de Van der Waals, potencial electrostático de contacto y exceso de cargas electrostáticas podrían dar la respuesta a por qué el material fino se agrega a la pared, aunque lo más seguro es que hay una combinación con puentes debidos a reacción química o difusión debida a diferencias de concentración, junto con anclado mecánico.

La atracción magnética fue eliminada porque el refractario no es magnético y el hierro se encuentra a una temperatura superior a la de Curie.

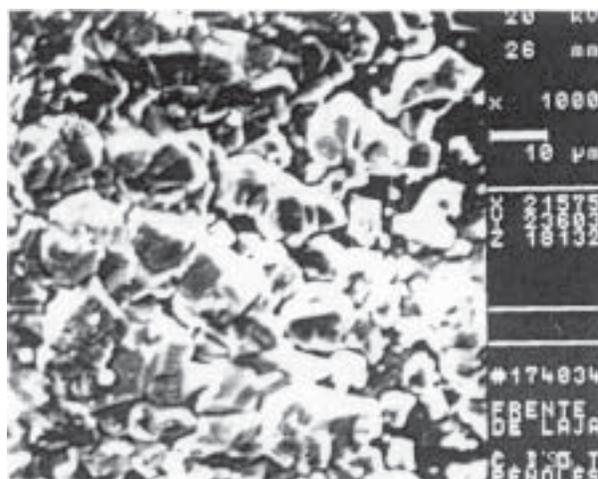


Fig. 4. Imagen de MEB de la superficie de una capa formada.

Puentes líquidos, presión capilar en los poros llenos con líquido y uniones debidas a agentes viscosos fueron descartados, porque a la temperatura de operación no hay fase líquida.

Metodología

Cuando se estudia un fenómeno complejo, como es identificar el mecanismo de la formación de capas, inicialmente se considera que muchas variables pueden tener efectos en la variable dependiente o de respuesta. En estos casos se recomienda utilizar los diseños fraccionados. Estos reducen el tiempo y costo de la experimentación, ya que se reduce el número de corridas experimentales basándose en agrupar algunas de las variables principales con las interacciones. Enseguida se utiliza el análisis de varianza, para identificar cuales grupos son los importantes. Sobre la base del conocimiento fisicoquímico del sistema se seleccionan cuales de las variables o interacciones de cada grupo son las más importantes. Es necesario además confirmar estas suposiciones mediante experimentos de control. Una manera de llevar a cabo esta confirmación es considerar las condiciones en que se forman las capas y luego modificarlas y verificar que haya un cambio. Esta modificación constituye el tratamiento para evitar la formación de capas. En este estudio se consideraron nueve variables para el diseño de experimentos inicial. Algunas, sobre la base de la experiencia industrial, son obviamente importantes como lo es el nivel de esfuerzo, otras porque son típicas

en el proceso y pueden tener una interacción importante, o bien se les quiere descartar de una manera objetiva. Las variables consideradas son: esfuerzo, temperatura, adición de cemento, tipo de pelet, porcentaje de metalización, porcentaje de carbono, velocidad angular, tiempo, y tipo de gas reductor. Después se corrieron otros diseños para la confirmación de las variables importantes encontradas en esta etapa. En la Tabla I se muestra el diseño de experimentos y los resultados obtenidos en cada una de las pruebas.

Las columnas presentan la identificación del ex-

perimento, el tipo de gas (H_2 ó CO), el encabezado Cem indica si se aplicó o no cemento (S ó N), el tipo de mineral (Alzada o Peña Colorada), la relación hierro metálico a hierro total en el pelet (Met), el contenido de carbono (C), la velocidad angular, el esfuerzo normal, la temperatura y el peso de la capa obtenida bajo las condiciones dadas. Adamson reporta¹⁸ que el efecto del esfuerzo cortante sobre la adhesión es aproximadamente siete veces mayor que el normal. Esta aseveración es tan importante que se decidió probar bajo las condiciones del reactor (Adamson utilizó esferas de acero sobre indio). Se

Tabla I. (primera parte). Diseño de experimentos y resultados de las pruebas

Exp	Tipo de gas	Cem	Mineral	Met (%)	C (%)	Vel (rpm)	Tiempo (min)	Esfuerzo Kg/cm ²	Temp. (°C)	Capas (µg)
1	CO	S	Alzada	95	3.5	0	1	3.1	950	0.2
2	H ₂	S	Alzada	95	0.1	30	1	3.1	950	76.8
3	H ₂	S	Alzada	95	3.5	0	30	0.1	600	0.21
4	CO	S	Peña	85	3.5	30	1	3.1	950	14.7
5	CO	S	Alzada	85	3.5	30	30	0.1	950	0.1
6	CO	N	Peña	95	0.1	30	1	3.1	600	0.3
7	H ₂	N	Peña	85	3.5	30	30	0.1	600	0.0
8	CO	S	Peña	85	0.1	30	30	3.1	950	29.7
9	H ₂	N	Alzada	85	3.5	1	1	0.1	950	0.0
10	H ₂	N	Peña	95	0.1	30	30	0.1	950	0.6
11	CO	N	Alzada	95	0.1	30	30	3.1	950	1.9
12	H ₂	N	Alzada	85	0.1	30	30	3.1	600	45.7
13	H ₂	S	Alzada	85	0.1	30	30	0.1	950	0.2
14	CO	S	Alzada	85	0.1	1	1	3.1	600	0.0
15	CO	S	Alzada	95	0.1	30	30	0.1	600	2.1
16	CO	S	Peña	95	3.5	30	30	3.1	600	7.1

Tabla I. (segunda parte). Diseño de experimentos y resultados de las pruebas

Exp	Tipo de gas	Cem	Mineral	Met (%)	C (%)	Vel (rpm)	Tiempo (min)	Esfuerzo Kg/cm ²	Temp. (°C)	Capas (µg)
17	CO	S	Peña	85	3.5	0	1	0.1	600	0.0
18	CO	N	Alzada	95	3.5	30	1	0.1	600	0.7
19	H ₂	S	Peña	95	3.5	30	1	0.1	950	1.8
20	CO	N	Peña	95	3.5	0	30	0.1	950	0.0
21	CO	N	Alzada	85	0.1	30	1	0.1	950	0.4
22	H ₂	No	Peña	95	3.5	0	1	3.1	600	0.0
23	H ₂	S	Peña	95	0.1	0	30	3.1	600	0.0
24	H ₂	S	Peña	85	0.1	30	1	0.1	600	0.8
25	CO	N	Alzada	85	3.5	0	30	3.1	600	0.5
26	H ₂	S	Peña	85	3.5	0	30	3.1	950	0.0
27	H ₂	N	Peña	85	0.1	0	1	3.1	950	0.3
28	H ₂	N	Alzada	95	3.5	30	30	3.1	950	112.3
29	H ₂	N	Alzada	95	0.1	0	1	0.1	600	0.0
30	CO	N	Peña	85	0.1	0	30	0.1	600	0.0
31	CO	S	Peña	95	0.1	0	1	0.1	950	0.0
32	H ₂	S	Alzada	85	3.5	30	1	3.1	600	3.3

diseñaron una serie de dispositivos para probar esta hipótesis, desde pelets moviéndose horizontalmente sobre el refractario hasta pelet girando sobre él. Basados en los resultados obtenidos en estos dispositivos se consideró que lo mejor era utilizar una celda rotatoria para poder prolongar las condiciones de la fricción entre el pelet y el refractario (figura 5).

El siguiente paso fue estudiar el mecanismo de adhesión, mediante un reactor especialmente diseñado, éste consistió en una coraza de acero al carbón, una celda de carga para determinar el esfuerzo aplicado a la muestra y porta muestra para el refractario y el pelet. El dispositivo cuenta con un motor para hacer girar el pelet y una resistencia eléctrica para alcanzar la temperatura deseada, también cuenta con un sistema de medición y control de la temperatura y medición del flujo de gas. A este dispositivo se le denominó microrreactor y se presenta un esquema en la figura 6.

El procedimiento experimental para llevar a cabo cada una de las pruebas consistió en cortar y sacar la muestra de ladrillo. Entonces, se coloca la muestra del ladrillo en el portamuestra. Se precalienta en presencia de un flujo de nitrógeno hasta la temperatura deseada. Se fija la velocidad angular contando las revoluciones y tomando el tiempo con un cronómetro. Se fija el portamuestras. Se aplica cemento al pelet en una suspensión de 15 partes de cemento gris por 100 partes de agua en peso. Cuan-

do se ha llegado a la temperatura deseada se sustituye al nitrógeno por gas reductor.

Se coloca el pelet dentro del reactor y se esperan dos minutos para que la superficie se caliente. Se pone el pelet en contacto con el refractario y se aplica una carga normal. Se hace girar el pelet sobre la muestra de refractario para aplicar que se de un esfuerzo cortante. Se mantienen las condiciones de operación durante el tiempo deseado. Se detiene la rotación. Se retira la carga. Se sustituye el gas reductor por nitrógeno. Se saca el pelet y la muestra de refractario.

Se enfría la muestra en atmósfera de nitrógeno. Se saca la muestra de refractario del enfriador, cuando la temperatura sea menor de 70°C. Se desprende la capa y se tritura para separar el hierro magnéticamente. Al terminar se pesa el hierro recuperado en una balanza analítica.

Resultados

Ya se explicaron las razones por las que algunos mecanismos fueron desechados como responsables de la formación de capas. Para los fenómenos que no fueron descartados se consideran los siguientes aspectos. En las figuras 7 y 8 se muestran imágenes de una capa del reactor industrial, después de un año de operación. En éstas se observa una zona de aproximadamente 5 micras en el refractario contiguo a la interfase, en donde existe una concentra-

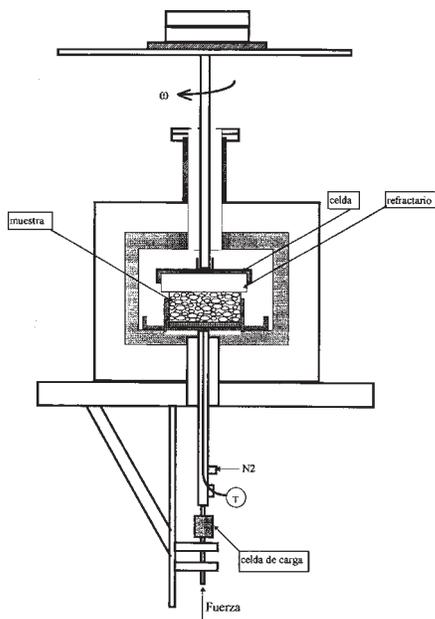


Figura 5. Esquema de la celda rotatoria.

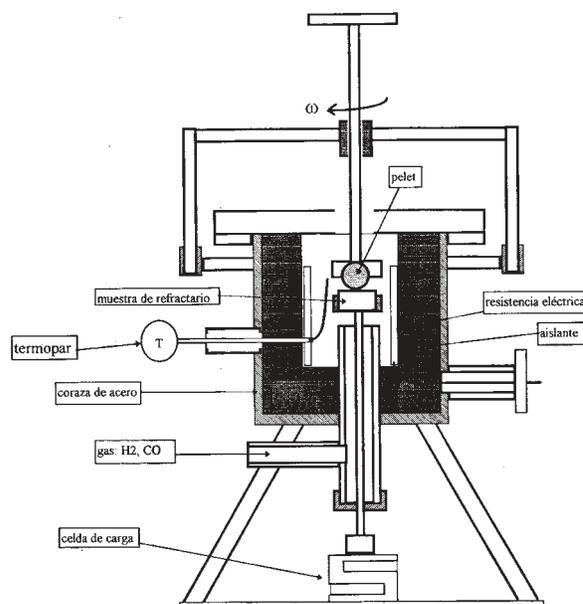


Fig. 6. Esquema del microrreactor.

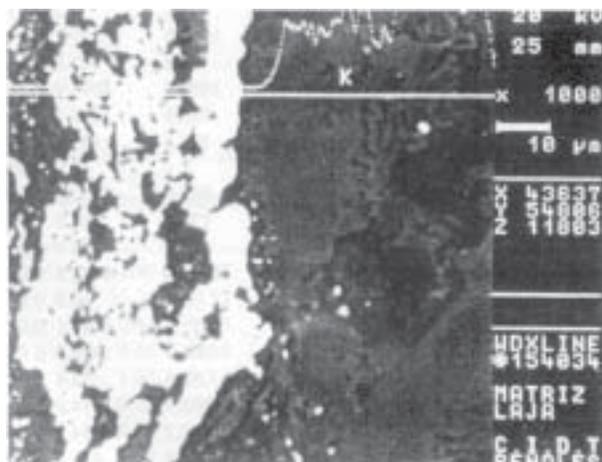


Fig. 7. Mapeo de potasio en una capa industrial (MEB)

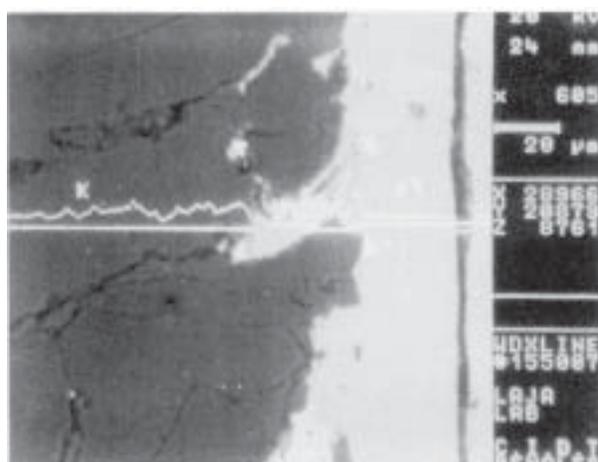


Fig. 9. Mapeo de potasio en una capa de laboratorio.

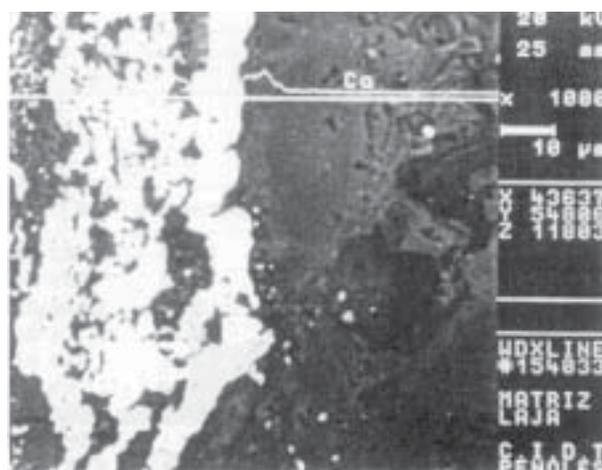


Fig. 8. Mapeo de calcio en una capa industrial

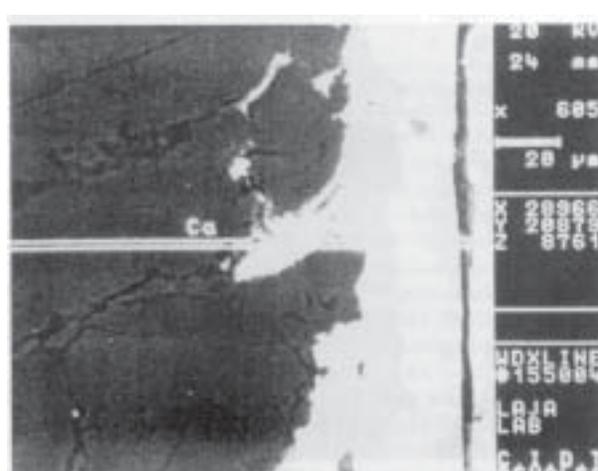


Fig. 10. Mapeo de calcio en una capa de laboratorio.

ción más baja de potasio y una concentración más alta de calcio que en el resto del ladrillo.

En las fotografías 9 y 10 se muestra que en las capas obtenidas en el laboratorio la difusión descrita es incipiente.

Esto indica que este mecanismo de anclaje es secundario. Otro mecanismo que tiene lugar y que se observa en las muestras es el entrelazado o anclaje mecánico, este caso se observa tanto en la capa industrial como en la de laboratorio. En ambos existe una separación química del hierro a uno y otro lado de la interfase, pero existe un contacto íntimo entre hierro esponja y refractario. El sinterizado es otro mecanismo que tiene lugar, ya que las partículas de hierro esponja se unen, disminuyéndose la porosidad (figuras 11 y 12) y aumentando la resistencia, a tal grado que la densidad de la capa

es hasta un 50% mayor que la de la partícula de hierro esponja.

El esfuerzo normal en el reactor industrial tiende a un valor típico de 3.1 Kg/cm^2 , mientras que en el reactor piloto es del orden de 0.1 Kg/cm^2 . A partir de la ecuación de Rumpf¹⁶ se pueden calcular las fuerzas puntuales entre las partículas en lecho empacado en función de la porosidad de éste, del diámetro de la partícula y del número de coordinación y el esfuerzo sobre el lecho. Nuestro cálculo arroja que los esfuerzos en los puntos reales de contacto son del orden de $250\text{-}2500 \text{ Kg/cm}^2$.

Por experiencia en el briquetado en la planta piloto de HYLSA, se sabe que el hierro esponja fluye plásticamente y disminuye su porosidad a temperaturas por encima de los 650°C , se compacta con una presión mayor de 1000 Kg/cm^2 . Por lo tanto,

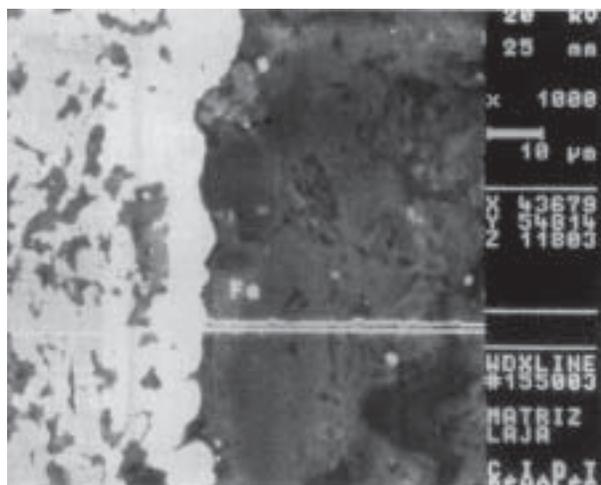


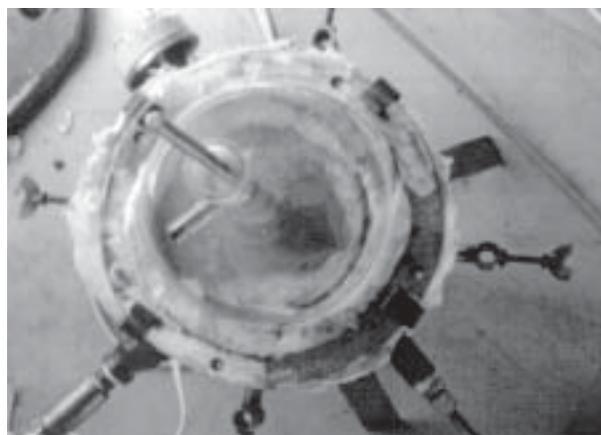
Fig. 11. Mapeo de hierro en una capa industrial

este fenómeno debe ocurrir en los puntos de contacto entre pelets y pared de refractario.

Comentarios finales

En esta primera parte se mostró cómo se logró la formación de capas en el laboratorio, gracias a un nuevo diseño donde se usa una celda rotacional que permitió aplicar esfuerzos de corte a la interfase pelet-refractario, con renovación de material según demandaba la degradación. Se demostró que el esfuerzo cortante es el origen de la formación de las capas a escala laboratorio, lo cual corresponde a la prueba de la hipótesis que se planteó en este trabajo.

Los resultados mostrados confirmaron la importancia del esfuerzo cortante y se probó que las variables seleccionadas son adecuadas, sin embargo



Microrreactor.

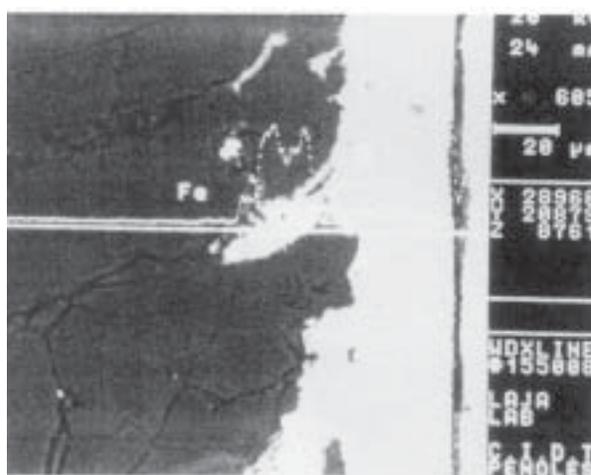


Fig. 12. Mapeo de hierro en una capa de laboratorio

sin un análisis de varianza no es posible cuantificar la importancia de cada variable, ni construir un modelo que describa la cinética de crecimiento de las capas. Estos aspectos serán presentados en la segunda parte de este artículo.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al CONACYT por el apoyo para la realización de este trabajo, así como a la empresa HYLSA.

Resumen

Los ladrillos refractarios se encuentran entre los materiales más utilizados en los equipos para llevar a cabo procesos a alta temperatura, tales como en las industrias productoras de acero, cemento y vidrio entre otras. Al igual que otros materiales de construcción que trabajan en condiciones extremas de operación, los refractarios juegan un papel importante en la disponibilidad de los equipos de proceso, ya que su cambio o reparación generalmente implica paro del equipo. En esta primera parte se describe la problemática de la formación de capas para un reactor de reducción directa, que al ir incrementando su tamaño y resistencia generalmente producen perturbaciones en la calidad del producto o disminuyen la capacidad o disponibilidad de la planta, por paros para deshacerse de las mismas. La descripción del mecanismo de anclaje y crecimiento de las capas constituye el propósito de este trabajo.

Palabras clave: refractarios, reducción directa, capas, hierro esponja.

Abstract

Refractory bricks are the most common materials used in equipment for carrying out processes at high temperatures, such as the production of steel, cement and glass. These bricks are exposed to severe operation conditions, their lifetime determining if equipment should be stopped for repairs or replacement of the bricks. In this first part of this study the formation of layers on refractory bricks in a direct reduction reactor is described. As the layers grow, they cause disturbances in the flow of production or at least decrease the reactor's or furnace's capacity; in the worst case, being necessary to stop the equipment for major repairs. The aim of this work is to describe the mechanism of formation and growth of these layers.

Keywords: refractories, direct reduction, layers, direct reduced iron.

Referencias

- JENIKE (A.W.).- JOHANSON (JR), CARSON (JW)- Bin loads part 2, concepts, Journal of engineering for industry, Trans ASME 1973, Series B, Vol 95, No. 1, p 1-5.
- ROBERTS (A.W.).- Bulk solids handling, recent developments and future directions, Bulk solids handling. March 1991, Volume 11, number 1, p 17-35.
- PIETSCH (W.B.).- Adhesion and agglomeration of solids during storage, flow, and handling. Journal of engineering for industry, Trans ASME May, 1969, p 435-449.
- BATES (L) - The storage, feed and collection of loose solids Powder handling and processing April/June, 1994, Volume 6, Number 2, p 215-221.
- KOCHIHARA (G.), SATO (M), UEKI (H), MIYAMOTO (S).- Dust treatment facilities and its operation in kashima steel works of sumitomo metal ind. Mc Master Symposium No. 21. Mc Master University, Hamilton, Ontario, Canada, May 11-13, 1993-Ontario: W-KLu, 1993, p 116-131.
- GRANDSEN (J.F.), SHEASBY (J S).- The sticking of iron ore during reduction by hydrogen in a fluidized bed Canadian metallurgical quarterly 1974, Vol 13, Number 4, p 649-657.
- WEAST (R C).- Handbook of chemistry and physics, Boca ratón, Florida. CRC Press Inc, 1984-1985, p F-19.
- PIETSCH (W.).- Pressure agglomeration-state of the art Proceedings of the 2nd International Symposium on Agglomeration, Atlanta, Ga , March 6-10, 1977 - Baltimore, Md Port City Press Inc, 1977 p 649-677.
- GRANT (N.J.), MULLENDORE (A.W).- Deformation and fracture at elevated temperatures, Cambridge, Massachusetts The MIT Press, 1965, p 67-89.
- MACKENZIE (J.K.), SHUTTLEWORTH (R.).- A phenomenological theory of sintering Proc phys soc LXII, 1949, Volume 12-B, p 833-852.
- BIRD (R.B.), STEWART (W.E.), LIGTHFOOT (E.N.).- Fenómenos de transporte, México Editorial Reverté, S A , 1964, p 27-30.
- SCHMALZRIED (H.).- Solid state reactions Monographs in modern chemistry, Volume 12 - Weinheim, Deer-field, Florida, Basel Verlag Chemie , 1981, p 11-18.
- OOMS (M.), ROBERTS (A.W.).- Significant influence on wall friction in the gravity flow of bulk solids Bulk solids handling 1985, Volume 5, Number 6, p 1271-1277.
- ROBERTS (A.W.), OOMS (M.), SCOTT (O.J.). - Surface friction and wear in the storage, gravity flow and handling of bulk solids Proc conf War on wear, wear in the mining and mineral extraction industry, Inst. of mech. Engrns., Nottingham, U K ,1984 - New South Wales The University of Newcastle, 1984, p 123-134.
- RUMPF (H.).- The strenght of granules and agglomerates, Proceedings of the international symposium on agglomeration, Philadelphia, Pa, April 12-14, 1961 - New York, London Interscience Publishers, 1962,p 379-418.
- RUMPF (H.).- Particle adhesion proceedings of the 2nd mternatmal symposium on agglomeration, Atlanta, Ga , March 6-10, 1977 Baltimore, Md Port City Press Inc. 1977 p 97-126.
- NARITA (K.), KANEKO (D.), KIMURA (Y.).- Study on clustering and its prevention in the shaft furnace for direct reduction process, Trans ISIJ 1980, Volume 20,p 228-235.
- ADAMSON (A.W.).-Physical chemistry of surfaces, tercera edición, John Wiley and Sons, New York, 1976, pp. 426-454.