

# Reducción directa de minerales de celestita con monóxido de carbono<sup>(\*)</sup>

F. Pérez<sup>(\*)</sup> y H. Mancha<sup>(\*\*)</sup>

**Resumen** Se presentan los resultados de un estudio de reducción directa de un mineral de celestita utilizando CO como agente reductor. Para explicar la velocidad de reducción observada, se propone un modelo cinético, basado en tres mecanismos: reacción química en la interfase sólido/sólido, difusión a través de la capa de producto sólido y transporte a través de la película externa gaseosa que rodea la partícula. Manipulando apropiadamente los resultados experimentales en un ordenador, se demostró que la etapa controlante del proceso global depende de las condiciones del experimento. A una velocidad de flujo de gas de 4,5 l/min, 600 °C y un tamaño de partícula -250 µm, la etapa controlante fue el transporte de CO a través de la película externa gaseosa. A una velocidad de flujo del gas de 8,0 l/min, 800 °C y un tamaño de partícula -420 µm, las etapas controlantes fueron el transporte de CO a través de la película externa gaseosa y la difusión a través del medio poroso. Para las mismas condiciones pero para un tamaño de partícula -250 µm, la etapa controlante fue la reacción química en la interfase sólido/sólido.

Palabras clave: **Celestita. Reducción de celestita. Modelo de reducción de celestita. Reducción de celestita con CO.**

## Direct reduction of celestite ores with carbon monoxide

**Abstract** The results of a study of direct reduction of a celestite ore using CO as a reducing agent are presented. To explain the reduction rate a kinetic model consisting of three basic mechanisms was proposed: Chemical reaction at the solid/solid interface, diffusion through the porous product layer, and transport through the gaseous boundary layer. By an adequate handling of the experimental results in a computer, it was demonstrated that the controlling step of the global process depends of the conditions of the experiment. At a gas flowrate of 4.5 l/min, 600 °C and grain size of -250 µm, the controlling step was the transport of CO through the external gaseous film. At a gas flowrate of 8.0 l/min, 800 °C and a grain size of -420 µm the controlling steps were both the transport of CO through the external gaseous film and the diffusion through the porous media. For the same conditions as above, but for a grain size of -250 µm, the controlling step was the chemical reaction at the solid/solid interface.

Keywords: **Celestite. Reduction of celestite. Modelling of reduction of celestite. Reduction of celestite with CO.**

## 1. INTRODUCCIÓN

Comercialmente, la celestita es el único mineral de estroncio que se presenta en la naturaleza en cantidades significativas. Otro mineral es la estron-

cianita, pero no ha podido ser explotado debido a que normalmente se le encuentra en pequeñas vetas.

Los depósitos de celestita que se explotan en la actualidad suelen tener una ley alta de SrSO<sub>4</sub>, o bien, dicha ley puede elevarse mediante métodos simples, por ejemplo mediante la selección manual, lavado o separación por gravedad (1). Casi la totalidad de la celestita que actualmente se extrae de las minas, se utiliza en la producción de SrCO<sub>3</sub>. Este compuesto se usa como materia prima para la manufactura de imanes cerámicos y también directamente en los cinescopios de televisiones en color

(\*) Trabajo recibido el día 17 de agosto de 1994.

(\*) Laboratorio de Investigación en Materiales Avanzados del CINVESTAV-IPN, Universidad Autónoma de Querétaro. Facultad de Química. Centro Universitario S/N. Cerro de las Campanas. 76010-Querétaro, Qro. (México).

(\*\*) CINVESTAV-IPN. Unidad Saltillo. Apartado postal 663. 25000 Saltillo. Coahuila (México).

para absorber los rayos X producidos. Otros compuestos de estroncio que pueden ser producidos a partir del carbonato son el nitrato, hidróxido y el acetato de estroncio (2).

El carbonato de estroncio se produce mediante los procesos de reducción del  $\text{SrSO}_4$  a  $\text{SrS}$ , lixiviación del  $\text{SrS}$  y precipitación del  $\text{SrCO}_3$  y lixiviación directa a  $\text{SrCO}_3$  con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 - 6). En el primero, el  $\text{SrSO}_4$  se reduce con carbono a  $\text{SrS}$  a temperaturas cercanas a los 1.300 °C. El  $\text{SrS}$  producido durante la reducción se lixivia posteriormente con agua caliente a temperaturas de 80 a 90 °C. La pulpa resultante se filtra posteriormente y la solución se trata con dióxido de carbono o carbonato de sodio para precipitar el carbonato de estroncio. En este proceso es crítica la presencia de sílice y hierro, ya que se pueden producir silicatos y ferritas insolubles en agua. Además, la presencia de fluorita puede provocar la formación de fases de baja temperatura de fusión. El residuo de lixiviación contiene casi todas las impurezas, dado que, en general, los sulfuros metálicos son insolubles. La eliminación del bario se efectúa por la descomposición del carbonato de estroncio a óxido de estroncio a alta temperatura y la disolución de éste en agua caliente para su posterior reprecipitación (7).

En el proceso de lixiviación directa se hace reaccionar el mineral con una solución de carbonato de sodio en exceso para obtener el carbonato de estroncio, que se separa por centrifugación del licor resultante. La purificación del  $\text{SrCO}_3$  puede realizarse disolviéndolo en ácido clorhídrico y filtrando las impurezas insolubles. La solución de estroncio se neutraliza y después se precipita con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El uso de uno u otro proceso dependerá, en mucho, de una evaluación preliminar de costos en la localidad donde se quiera procesar el material. Por el primer proceso, se tienen altos costos debido a la etapa notablemente energética de reducción con carbono. Por el segundo, se tiene el problema de la obtención del  $\text{SrCO}_3$  impuro, donde las alternativas de purificación consumen tiempo, reactivos y más procesamiento, necesitando, además, un control estricto de los parámetros.

Una tercera alternativa para la producción de  $\text{SrCO}_3$  sería la reducción directa del  $\text{SrSO}_4$  a  $\text{SrS}$  con gases como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  o una mezcla de ambos. De hecho, por lo menos a nivel experimental, ya se ha estudiado este proceso (8). Los resultados obtenidos muestran que la reducción depende en gran medida de la temperatura, del tipo de gases o mezcla de ellos y del tamaño de partícula del mineral.

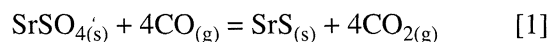
Para explorar las posibilidades reales de un proceso industrial de reducción directa es necesario conocer el comportamiento cinético del mineral a diferentes temperaturas y con diferentes agentes gaseosos. En este trabajo, se presentan los resultados de la reducción directa de un mineral de celestita con dos

diferentes flujos de  $\text{CO}$  como agente reductor. El trabajo experimental se llevó a cabo sobre muestras de mineral molidas y peletizadas. El propósito de este trabajo fue encontrar el mecanismo o mecanismos que controlan el proceso cinético global.

## 2. MODELO CINÉTICO PARA LA REDUCCIÓN DE CELESTITA CON GASES

La cinética de reducción gaseosa de la celestita puede estudiarse mediante un modelo que haga intervenir los mecanismos participantes. Dependiendo de las condiciones del experimento y de los mecanismos involucrados, las ecuaciones resultantes pueden tomar diferentes formas.

La reacción química para la reducción de un mineral de celestita con monóxido de carbono de alta pureza se puede escribir de la siguiente manera:



donde los subíndices (s) y (g) indican fase sólida y fase gaseosa, respectivamente.

En el proceso global se pueden considerar tres mecanismos participantes, que son (9):

a) La reacción química en la interfase sólido/sólido representada por la ecuación:

$$-N_{\text{CO}} = 4\pi r_c^2 k C_{\text{CO}} \quad [2]$$

b) Difusión a través de la capa de producto poroso formado por la reacción química:

$$-N_{\text{CO}} = 4\pi D_e \frac{dC_{\text{CO}}}{dr} \quad [3]$$

c) Transporte a través de la capa límite:

$$-N_{\text{CO}} = 4\pi r_c^2 k_m (C_{\text{CO},b} - C_{\text{CO},s}) \quad [4]$$

Las ecuaciones [2], [3] y [4] pueden resolverse aplicando la aproximación de estado cuasi-estacionario, lo cual significa que el movimiento de  $r_c$  es mucho menor que el tiempo para establecer el perfil de concentración de la especie  $\text{CO}$ . De esta manera, con respecto a la difusión de  $\text{CO}$ , la posición de  $r_c$  parece ser estacionaria; por tanto,  $N_{\text{CO}}$  es independiente de la posición. Así, la ecuación [3] puede integrarse considerando las ecuaciones [2] y [4] como condiciones de frontera. De esta manera, el perfil de concentración se obtiene como una función de  $r_c$ . Entonces,  $N_{\text{CO}}$  puede calcularse usando las ecuaciones [2] a [4].

El consumo de  $\text{CO}$  puede relacionarse con la desaparición del  $\text{SrSO}_4$  mediante la relación:

$$N_{CO} = \frac{4\pi r_c^2 \rho_B}{b} \frac{dr_c}{dt} \quad [5]$$

La concentración de CO en la atmósfera que rodea al pelet se designa como  $C_{CO,b}$ . La solución del conjunto de ecuaciones establecido antes para  $C_{CO,b}$  constante es:

$$\frac{kC_{CO,b}}{\rho_B r_p} = 1 - \frac{r_c}{r_p} + \frac{kr_p}{6D_e} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^3 + 2 \frac{D_e}{k_m r_p} \left( 1 - \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^2 \right) \right] \quad [6]$$

que permite calcular la fracción reaccionada en función del tiempo.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El mineral de celestita utilizado en el presente estudio corresponde a un mineral de alta ley de los yacimientos actualmente en explotación en el Estado de Coahuila (México) (10). El análisis químico del mineral se muestra en la tabla I.

El CO utilizado en la experimentación se obtuvo en un generador de CO. El proceso se basa en calentar un lecho estático de carbón a cierta temperatura y pasar a través de él un flujo de CO (11). El carbono y el CO<sub>2</sub> reaccionan de acuerdo con la reacción de Boudouard y producen dos moles (o volúmenes) de CO por cada mol (o volumen) introducido de CO<sub>2</sub>. La pureza del CO producido, verificada con un analizador de gases, fue del 99,0 %. Los flujos de gas utilizados en la reducción directa del SrSO<sub>4</sub> fueron 4,5 y 8,0 l/min medidos a 1,0 kg/cm<sup>2</sup> y 25 °C.

TABLA I.- Composición química del mineral de celestita

TABLE I.- Chemical composition of celestite ore

Compuesto	% masa
SrSO <sub>4</sub>	91,80
BaSO <sub>4</sub>	1,66
CaO	1,79
MgO	0,011
SiO <sub>2</sub>	1,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008

Con objeto de investigar el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de reacción, las muestras del mineral se molieron a -420 μm y -250 μm y después se peletizaron usando un 5,0 % de bentonita como aglomerante. El peletizado se realizó en un tambor de boleado de laboratorio de 67,0 cm de diámetro y 12,7 cm de ancho, que trabaja a velocidad variable. El material peletizado se secó en estufa a 100 °C y de aquí se tomaron muestras de pelet para los ensayos de reducción.

Las pruebas de reducción se realizaron en una balanza termogravimétrica con calentamiento por medio de resistencias de acuerdo con el siguiente procedimiento: inicialmente se introducía la muestra de pelet y se llevaba a la temperatura deseada. Al alcanzar ésta, se iniciaba el flujo de CO, registrándose las pérdidas de peso a intervalos de tiempo predeterminados. Al finalizar la prueba se suspendía el flujo de CO y se dejaba enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente.

### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Experimentalmente, para condiciones de  $T$ ,  $P_{CO}$  y  $C_{CO,b}$  constantes, se puede registrar la pérdida de peso como una función del tiempo, lo cual daría una serie de datos que representan el desarrollo de la reacción durante el trabajo experimental.

Los resultados obtenidos para tres series experimentales se muestran en las figuras 1, 2 y 3 como la fracción reaccionada ( $\alpha$ ) en función del tiempo ( $t$ ).

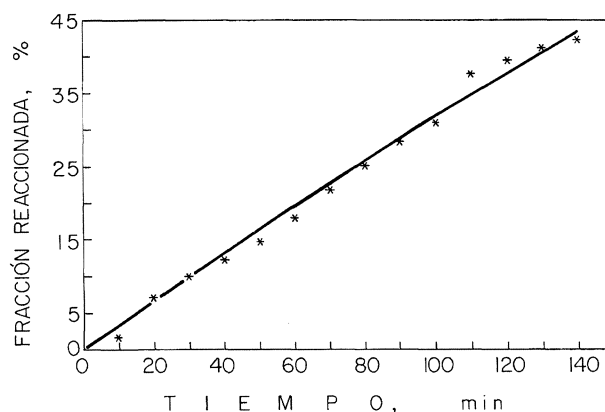


FIG. 1.— Fracción reaccionada,  $\alpha$ , en función del tiempo,  $t$ , para el experimento E01: Valores experimentales (+). Valores calculados (línea continua). Temperatura 600 °C, flujo de CO 4,5 l/min y tamaño de partícula -420 μm, con el mineral peletizado a 6,35 × 3,17 mm.

FIG. 1.— Reacted fraction,  $\alpha$ , as a function of time,  $t$ , for the test E01: Experimental values (+). Calculated values (continuous line). Temperature 600 °C, CO flowrate 4,5 l/min and particle size -420 μm, celestite ore pelletized to 6,35 × 3,17 mm size.

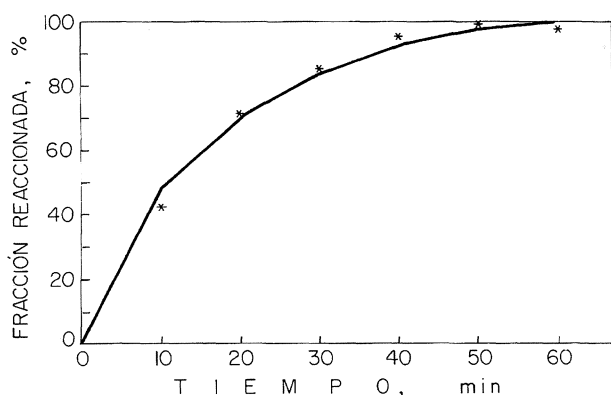


FIG. 2.— Fracción reaccionada,  $\alpha$ , en función del tiempo,  $t$ , para el experimento E02: Valores experimentales (+). Valores calculados (línea continua). Temperatura 800 °C, flujo de CO 8,0 l/min y tamaño de partícula -420  $\mu\text{m}$ , con el mineral peletizado a 6,35  $\times$  3,17 mm.

FIG. 2.— Reacted fraction,  $\alpha$ , as a function of time,  $t$ , for the test E02: Experimental values (+). Calculated values (continuous line). Temperature 800 °C, CO flowrate 8,0 l/min and particle size -420  $\mu\text{m}$ , celestite ore pelletized to 6,35  $\times$  3,17 mm size.

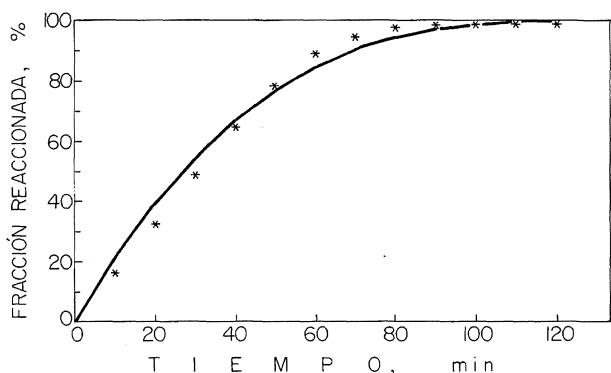


FIG. 3.— Fracción reaccionada,  $\alpha$ , en función del tiempo,  $t$ , para el experimento E03: Valores experimentales (+). Valores calculados (línea continua). Temperatura 800 °C, flujo de CO 8,0 l/min y tamaño de partícula -250  $\mu\text{m}$ , con el mineral peletizado a 6,35  $\times$  3,17 mm.

FIG. 3.— Reacted fraction,  $\alpha$ , as a function of time,  $t$ , for the test E03: Experimental values (+). Calculated values (continuous line). Temperature 800 °C, CO flowrate 8,0 l/min and particle size -250  $\mu\text{m}$ , celestite ore pelletized to 6,35  $\times$  3,17 mm size.

En la figura 1, la temperatura de trabajo fue de 600 °C con un flujo de CO de 4,5 l/min para un material molido a -420  $\mu\text{m}$  y peletizado a 6,35  $\times$  3,17 mm. La reducción observada para estas condiciones fue de aproximadamente 45,0 %. Probablemente, esto se deba a la baja temperatura y al bajo flujo de CO.

En las figuras 2 y 3 se muestran los resultados para 800 °C, un flujo de CO de 8,0 l/min, con el mineral molido a -420 y -250  $\mu\text{m}$  y peletizado a 6,35  $\times$  3,17 mm. Para estas condiciones, la reducción fué completa; aunque para la última prueba se requirió un mayor tiempo de reacción.

#### 4.1. Determinación de las constantes cinéticas

De acuerdo con los mecanismos involucrados en las ecuaciones [2] a [4], las constantes cinéticas representativas de los mecanismos son:  $k$  (reacción química en la interfase sólido/gas),  $D_e$  (coeficiente de difusión efectiva) y  $k_m$  (coeficiente de película en la interfase gaseosa).

Conociendo la fracción transformada para diferentes intervalos de tiempo, se determinaron los valores de las constantes cinéticas mediante el método de parametrización. Este método permite encontrar los valores de los parámetros  $k$ ,  $k_m$ ,  $D_e$ , de manera que al sustituirlas en la ecuación [6] se obtenga la curva que mejor describa la tendencia de los datos experimentales,  $\alpha = f(t)$ . Con objeto de determinar las constantes cinéticas, la ecuación [6] puede expresarse como sigue:

$$c_1 k t = c_2 (t) + c_3 \frac{k}{c_e} \left[ c_4 (t) + c_5 c_6 (t) \frac{D_e}{k_m} \right] \quad [7]$$

donde:

$$c_1 = \frac{b C_{\text{CO},b}}{\rho_B r_p}$$

$$c_2 = 1 - \frac{r_c}{r_p}$$

$$c_3 = \frac{r_p}{6}$$

$$c_4 (t) = 1 - 3 \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^3$$

$$c_5 = \frac{2}{r_p}$$

$$c_6 (t) = 1 - \left( \frac{r_c}{r_p} \right)^2$$

La ecuación [7] es no lineal en las variables  $k$ ,  $k_m$  y  $D_e$ . Sin embargo, dividiendo esta ecuación por la constante  $k$  se puede obtener:

$$c_1(t) = \frac{c_2(t)}{k} + \frac{c_3}{D_e} \left[ c_4(t) + c_5 c_6(t) \frac{D_e}{k_m} \right] \quad [8]$$

simplificando la ecuación [8]:

$$c_1(t) = \frac{c_2(t)}{k} + \frac{c_3 c_4(t)}{D_e} + \frac{c_3 c_5 c_6(t)}{k_m} \quad [9]$$

Finalmente, definiendo  $k' = 1/k$ ;  $k'_m = 1/k_m$  y  $D'_e = 1/D_e$ , de la ecuación [9] se obtiene:

$$c_1(t) = c_2(t) k' + c_3 c_4(t) D'_e + c_3 c_5 c_6(t) k'_m \quad [10]$$

De esta forma, mediante este cambio de variable, el problema original se transforma en un problema lineal con las variables  $k'$ ,  $k'_m$  y  $D'_e$ .

A partir de los datos experimentales ( $t_i$ ,  $\alpha_i$ ) se pueden calcular entonces las constantes  $c_i$ ,  $i = 1, \dots, 6$  y al sustituirlas en la ecuación [9] se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$c_1 t_1 = c_2(t_1) k' + c_3 c_4(t_1) D'_e + c_3 c_5 c_6(t_1) k'_m$$

$$c_2 t_2 = c_2(t_2) k' + c_3 c_4(t_2) D'_e + c_3 c_5 c_6(t_2) k'_m$$

- 
- 
- 

$$c_1 t_n = c_2(t_n) k' + c_3 c_4(t_n) D'_e + c_3 c_5 c_6(t_n) k'_m$$

Como puede observarse, el sistema de ecuaciones  $Ax' = y$  es un sistema sobredeterminado, esto es, el número de ecuaciones es mayor que el número de variables. Así, el sistema puede no tener una solución exacta y, por tanto, la forma de solucionarlo es encontrar el valor de  $x'$ , de tal manera que el valor del vector  $Ax' - y$  sea mínimo. El problema puede resolverse por el método de mínimos cuadrados para optimizar las llamadas ecuaciones normales. Así:

$$A^t Ax' = A^t y \quad [11]$$

donde  $A^t$  denota la transpuesta de la matriz  $A$ .

En la práctica, el cálculo de  $A^t A$  algunas veces presenta problemas computacionales. Este problema puede evitarse utilizando algoritmos numéricos para resolver el sistema por medio de una factorización de la matriz  $A$ . En particular, el paquete MATLAB (Matrix-Laboratory) tiene adaptado un algoritmo que utiliza la factorización  $QR$  de la matriz  $A$ , que resuelve fácilmente este tipo de problemas. Sin embargo, la solución que se consigue utilizando este algoritmo directamente puede arrojar soluciones negativas. Este nuevo problema

puede resolverse aplicando la restricción de que todos los términos del vector solución sean positivos. Esto convierte el problema en un problema de programación cuadrática. Lawson y Hanson (12) presentan un algoritmo para encontrar soluciones no negativas al problema de mínimos cuadrados. Este algoritmo, llamado NNLS (Non-Negative Least Squares) está implementado en el paquete MATLAB y nos proporciona la solución no negativa que minimiza el valor del vector  $Ax' = y$ .

Hay que recordar que la solución que se obtiene por mínimos cuadrados no negativos es  $x'$ , la cual representa el inverso de los valores reales de las constantes  $k$ ,  $k_m$ ,  $D_e$ . Cuando una componente  $x'$  tiene un valor cero,  $x$  tendrá un término indeterminado. Esto significa que el proceso global no está controlado por el mecanismo representado por este parámetro. Teniendo en cuenta todo lo anterior, se elaboró un programa en MATLAB para determinar el valor de las constantes  $k$ ,  $k_m$  y  $D_e$  y se aplicó a los datos experimentales de la reducción de celestita con CO.

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los valores obtenidos de los parámetros cinéticos se muestran en la tabla II. Una vez determinado el conjunto de valores que permite obtener la curva que mejor se ajusta a los valores experimentales, se obtuvo la curva teórica del proceso de reducción aplicando la ecuación [6]. Los puntos calculados se presentan en las figuras 1, 2 y 3 en línea continua. Después de esto, se calculó la diferencia entre los puntos experimentales y los calculados, utilizando la técnica de los mínimos cuadrados. El objeto de este cálculo fue asegurar que los valores determinados de las constantes cinéticas permitieran obtener la curva que mejor describiese los resultados experimentales. A esta diferencia se le denominó FO y se representa en las figuras 4 a 6 para la experiencia E01, en las figuras 7 a 9 para la experiencia E02 y en las figuras 10 a 12 para la experiencia E03.

En el caso del experimento E01, se observa claramente un mínimo en la figura 6; mientras las curvas de las figuras 4 y 5 no muestran un punto donde

TABLA II.- Valores determinados de las constantes cinéticas

TABLE II.- Calculated values of the kinetic constants

Ensayo	$k$	$D_e$	$k_m$
E01	-	-	0,0028
E02	-	0,08	0,0065
E03	0,0286	-	-

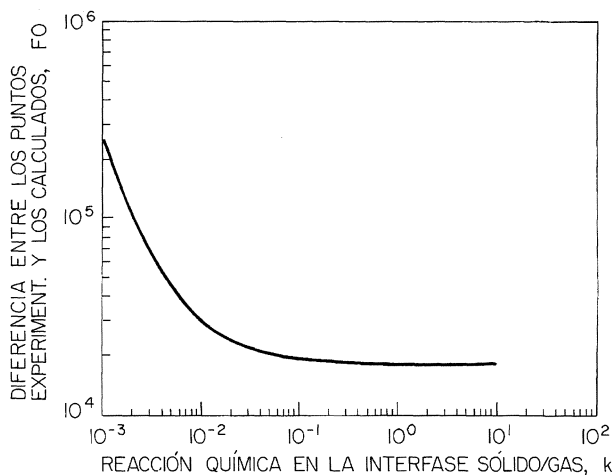


FIG. 4.— Función FO frente a  $k$  para el experimento E01.

FIG. 4.— FO function vs.  $k$  for the E01 test.

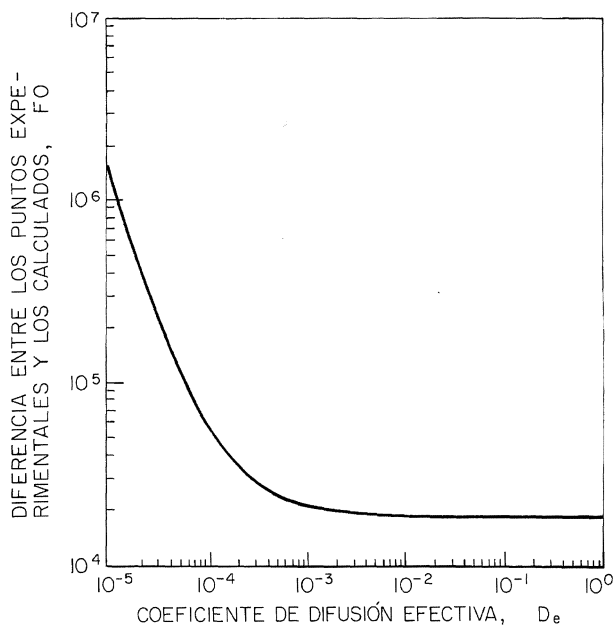


FIG. 5.— Función FO frente a  $D_e$  para el experimento E02.

FIG. 5.— FO function vs.  $D_e$  for the E02 test.

el valor de FO sea mínimo; sino que disminuye constantemente manteniendo siempre valores elevados de  $k$  y  $D_e$ . Esto significa que el proceso está controlado únicamente por la transferencia de CO a través de la película externa en la fase gaseosa.

Para el experimento E02 se observa bien cómo  $k_m$  y  $D_e$  muestran valores donde se minimiza FO. Esto significa que la cinética está controlada por un proceso mixto entre la difusión en medio poroso y el transporte a través de la película externa gaseosa que rodea el pelet.

Finalmente, para el experimento E03, el único parámetro que muestra un mínimo en FO es  $k$ , lo

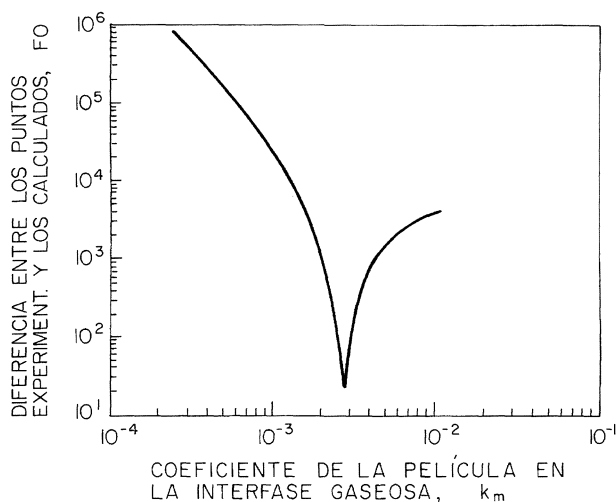


FIG. 6.— Función FO frente a  $k_m$  para el experimento E03.

FIG. 6.— FO function vs.  $k_m$  for the E03 test.

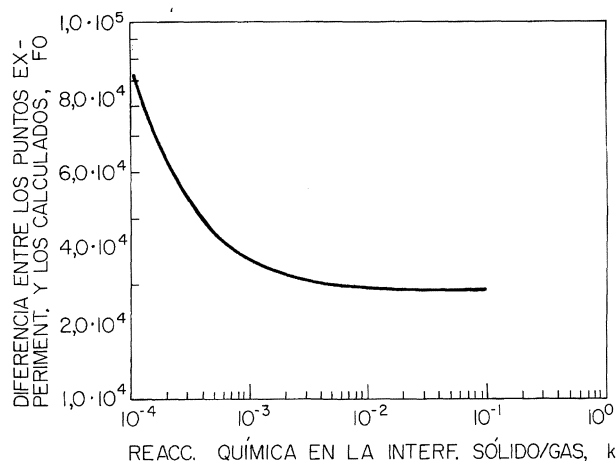


FIG. 7.— FO frente a  $k$  para el experimento E01.

FIG. 7.— FO function vs.  $k$  for the E01 test

cual representa que la etapa controlante es la reacción química en la interfase sólido/sólido. También, para estos experimentos, la influencia de la difusión de CO<sub>2</sub> es despreciable; puesto que la reacción es equimolar y, además, la reducción para producir SrS deja una porosidad aproximada del 35,0 %. Obviamente, esta porosidad es suficiente como para facilitar el transporte de CO<sub>2</sub> hacia la fase gaseosa.

Como puede observarse en la tabla II, para el experimento E01 realizado con un flujo de 4,5 l/min y 600 °C, la cinética está controlada por la transferencia de CO a través de la película gaseosa que rodea el pelet. Con la elevación de la temperatura a 800 °C, el control de la cinética global es compartido por la difusión a través del medio poroso y el transporte a través de la película gaseosa, como se observa en el experimento E02. Puesto que

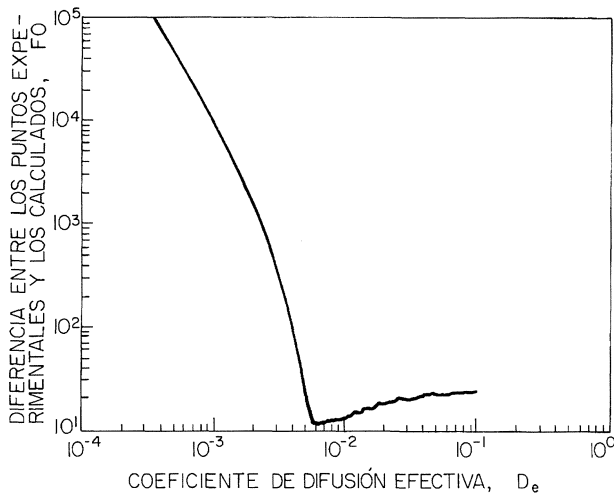


FIG. 8.— Función FO frente a  $D_e$  para el experimento E02.

FIG. 8.— FO function vs.  $D_e$  for the E02 test.

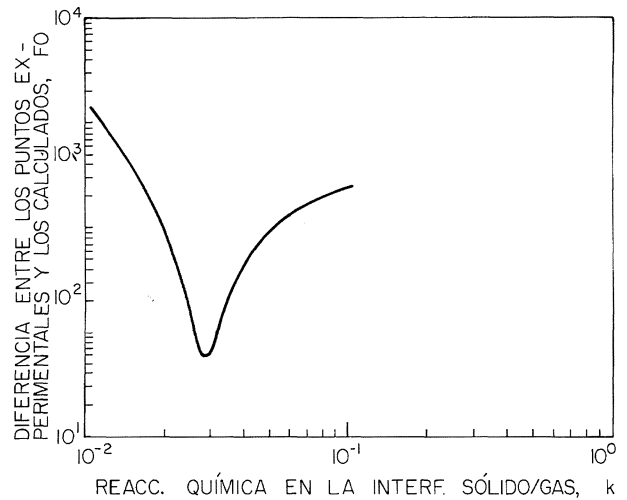


FIG. 10.— Función FO frente a  $k$  para el experimento E01.

FIG. 10.— FO function vs.  $k$  for the E01 test.

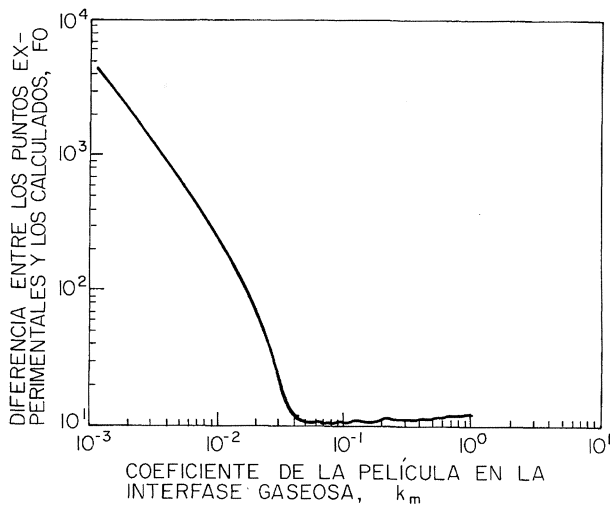


FIG. 9.— Función FO frente a  $k_m$  para el experimento E03.

FIG. 9.— FO function vs.  $k_m$  for the E03 test.

este experimento se realizó con tamaños de partícula de  $-420 \mu\text{m}$ , la difusión del CO a través del medio poroso implica también la difusión a través de las partículas del mineral. Esta tiene importancia notable; puesto que se trata de la porosidad natural del material.

Finalmente, en el experimento E03, realizado también a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , el control se transfiere a la reacción química en la interfase. Al disminuir el tamaño de partícula se incrementa la densidad del pelet de  $2,46$  a  $2,53 \text{ g/cm}^3$  y esto disminuye su porosidad. Sin embargo, la disminución del tamaño de partícula también aumenta el área superficial; por tanto, se requiere de una mayor cantidad de agua para mojar

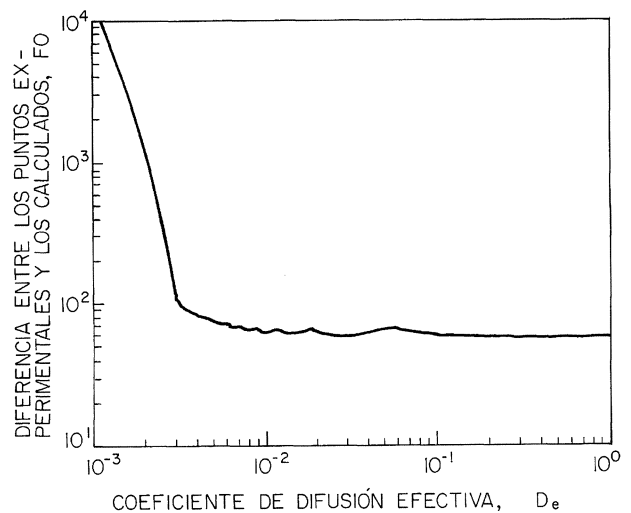


FIG. 11.— Función FO frente a  $D_e$  para el experimento E02.

FIG. 11.— FO function vs.  $D_e$  for the E02 test.

las partículas y llevar a cabo el proceso de peletizado. Obviamente, el agua empleada en el proceso de aglomeración se tiene que desprender durante el proceso de secado, dejando una porosidad apreciable en el pelet. También la reacción misma de  $\text{SrSO}_4$  a  $\text{SrS}$  aumenta la porosidad del pelet en un  $35,0$  aproximadamente. De acuerdo con los resultados, esta porosidad es suficiente para facilitar la difusión del CO hasta la interfase de reacción y definir la etapa controlante del proceso de reducción a un control por reacción química. La disminución de la velocidad de reacción muy probablemente se debe a un frente de reacción más topoquímico.

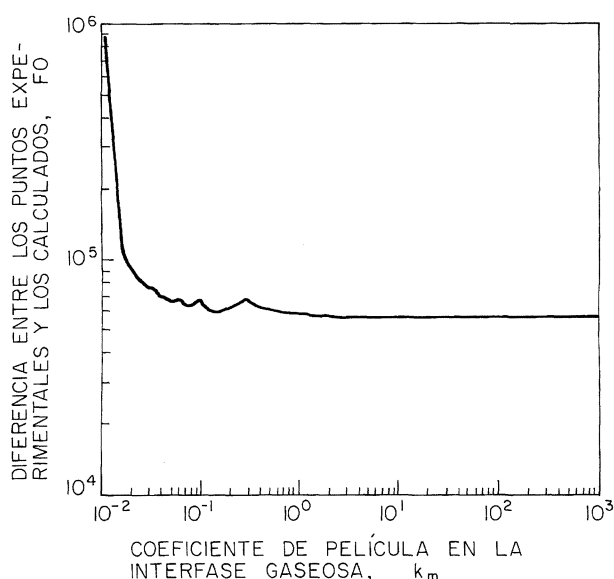


FIG. 12.— Función FO frente a  $k_m$  para el experimento E03.

Fig. 12.— FO function vs.  $k_m$  for the E03 test.

## 6. CONCLUSIONES

- Se estudió el proceso de reducción de celestita con CO como agente reductor y se encontró que el mecanismo que controla este proceso depende de las condiciones experimentales de temperatura, tamaño de partícula y de flujo de CO.
- Para el análisis cinético de los resultados se propuso un modelo de control mixto. Este modelo se basa en tres mecanismos: reacción química en la interfase sólido/sólido, difusión a través del medio poroso y transporte a través de la película externa gaseosa que rodea el pelet.
- A bajas temperaturas (600 °C), bajos flujos de CO (4,5 l/min), para tamaños de partícula de  $-420 \mu\text{m}$ , el mecanismo limitante es el transporte a través de la película externa gaseosa.
- A temperatura elevada (800 °C) y flujos de CO elevados (8,0 l/min), para tamaños de partícula de  $-420 \mu\text{m}$ , las etapas limitantes fueron la difusión a través del medio poroso (SrS) y el transporte a través de la película gaseosa externa.
- En condiciones similares a las citadas, pero con partículas molidas a tamaños de  $-250 \mu\text{m}$  y peletizadas a los mismos tamaños, la etapa controlante resulta ser la reacción química en la interfase.

- Se concluye que el modelo cinético y el método de análisis propuestos explican los resultados experimentales de la reducción de minerales de celestita con agentes reductores gaseosos, por tanto es una ruta para estudiar la cinética de esta clase de procesos.

## NOMENCLATURA

$A$	Matriz A.
$A^t$	Transpuesta de la matriz A.
$b$	Coefficiente estequiométrico del fluido.
$C_{\text{CO}}$	Concentración de CO en $r_c$ , mol/cm <sup>3</sup> .
$C_{\text{CO},b}$	Concentración de CO en el interior de la fase fluida, mol/cm <sup>3</sup> .
$C_{\text{CO},s}$	Concentración de CO cerca de la superficie sólida, mol/cm <sup>3</sup> .
$D_e$	Coefficiente de difusión efectivo de CO a través de la capa de producto, cm <sup>2</sup> /seg.
$N_{\text{CO}}$	Velocidad de transporte de CO a través del pelet, mol/min.
$r_c$	Radio de la porción de pelet no reaccionada, cm.
$r_p$	Radio del pelet original, cm.
$x'$	Variable independiente.
$y'$	Variable dependiente.
$r_B$	Densidad del pelet, g/cm <sup>3</sup> .

## REFERENCIAS

- (1) GRIFFITHS, J. *Ind. Min.*, nov., 1985.
- (2) MASSONNE, J. 5th Ind. Min. Int. Congress, 1985: 115-119.
- (3) STEIN, D.L. Int. Conf. on Strontium Containing Compounds, 1973: 1-8.
- (4) RUTIL, R.J. y BARHAM, D. *Can. J. Chem.*, 47 (20), 1969: 3919-3920.
- (5) APOSTOLACHE, S.V. Patente rumana 71456. 1 ago. 1972.
- (6) SUTARNO, R.H.L. y BOWMAN, W.S. Res. Report R 223, Min. Sci. Div., Dept. of Eng. Mines, Mines and Res., Branch Ottawa, Canadá.
- (7) TREW, L.J. Patente EE.UU. 3,743,691. 3 jul. 1973.
- (8) NADIRADZE, J.G. *Soobshch. Akad. Navk. Gruz. SSR*, 92 (2), 1978: 353-356.
- (9) SOHN, H.Y. y WADSWORTH, M.E. Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, 1979, Nueva York: 11-13.
- (10) PÉREZ, J.F. y RODRIGUEZ, J.L. Transformación de minerales de celestita. IMIS, 1989.
- (11) PÉREZ, J.F. y DE LA PEÑA, C. Generación de CO a escala de laboratorio. IMIS, 1985.
- (12) LAWSON, Ch. L. y HANSON, R.J. Solving Least Squares Problems, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974.