

# PRODUCCION DE METALES FERROSOS

## GUIA DE ESTUDIO DE LA UNIDAD II

**COMPETENCIA ESPECIFICA A DESARROLLAR:** Compara y aplica los fundamentos fisicoquímicos de los procesos de refinación en base a sus reacciones de óxido-reducción para la relación entre las teorías de soluciones y escorias en las condiciones del proceso, así como la remoción de elementos residuales durante el proceso.

### 2.1. Fundamentos fisicoquímicos de la refinación del hierro

El metal de hierro, en su forma cruda tiene un número de impurezas. La refinación es el proceso que libera de las impurezas de metales que contiene, como el silicio, fósforo, manganeso y azufre. Hay varios procesos que se han utilizado durante siglos para refinar el hierro.

Después del siglo XIV se aumentó el tamaño de los hornos utilizados para la fundición y se incrementó el tiro para forzar el paso de los gases de combustión por la carga o mezcla de materias primas. En estos hornos de mayor tamaño el mineral de hierro de la parte superior del horno se reducía a hierro metálico y a continuación absorbía más carbono como resultado de los gases que lo atravesaban.

El producto de estos hornos era el llamado arrabio, una aleación que funde a una temperatura menor que el acero o el hierro forjado. El arrabio se refinaba después para fabricar acero.

La producción moderna de acero emplea altos hornos que son modelos perfeccionados de los usados antiguamente. El proceso de refinado del arrabio mediante chorros de aire se debe al inventor británico Henry Bessemer, que en 1855 desarrolló el horno o convertidor que lleva su nombre.

Desde la década de 1960 funcionan varios mini hornos que emplean electricidad para producir acero a partir de material de chatarra. Sin embargo, las grandes instalaciones de altos hornos continúan siendo esenciales para producir acero a partir de mineral de hierro.

Estos incluyen el proceso de refinamiento y el proceso de Bessemer. Los procesos del proceso de refinación de hierro más antiguo son refinados y el proceso de maduración. El producto resultante de los ornamentos del proceso de refinación de hierro era de hierro forjado. No fue sino hasta el siglo 18 que el charco proceso entró en uso. Este proceso no ha sido muy exitosa.

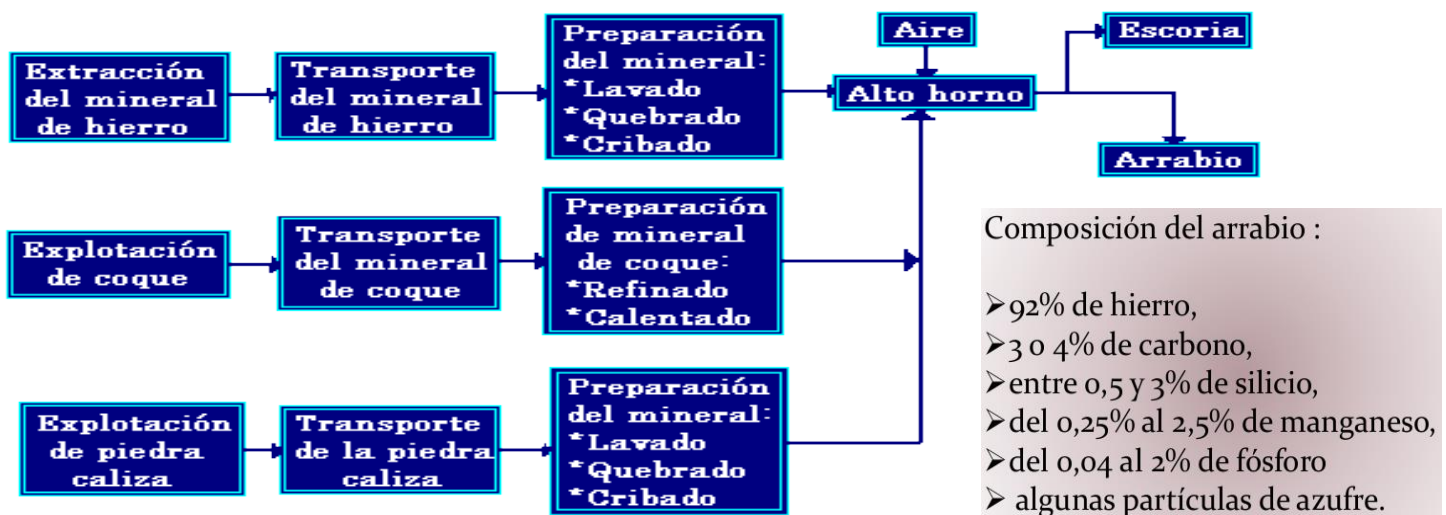


Figura 2.1. Diagrama del procesamiento y obtención de arrabio (composición típica).

Tecnología relacionada con la producción del hierro y sus aleaciones, en especial las que contienen un pequeño porcentaje de carbono, que constituyen los diferentes tipos de acero. A veces, las diferencias entre las distintas clases de hierro y acero resultan confusas por la nomenclatura empleada.

En general, el acero es una aleación de hierro y carbono a la que suelen añadirse otros elementos. Algunas aleaciones denominadas `hierros' contienen más carbono que algunos aceros comerciales. El hierro de crisol abierto y el hierro forjado contienen un porcentaje de carbono de sólo unas centésimas.

Los distintos tipos de acero contienen entre el 0,04 y el 2,25% de carbono. El hierro colado, el hierro colado maleable y el arrabio contienen entre un 2 y un 4% de carbono. Hay una forma especial de hierro maleable que no contiene casi carbono alguno. Para fabricar aleaciones de hierro y acero se emplea un tipo especial de aleaciones de hierro denominadas ferroaleaciones, que contienen entre un 20 y un 80% del elemento de aleación, que puede ser manganeso, silicio o cromo.

Una vez obtenido el arrabio o el hierro esponja es necesario refinar al hierro para que se transforme en material útil para diferentes objetos o artefactos, o sea en hierro o acero comercial. Aunque casi todo el hierro y acero que se fabrica en el mundo se obtiene a partir de arrabio producido en altos hornos, hay otros métodos de refinado del hierro que se han practicado de forma limitada. Uno de ellos es el denominado método directo para fabricar hierro y acero a partir del mineral, sin producir arrabio.

En este proceso se mezclan mineral de hierro y coque en un horno de calcinación rotatorio y se calientan a una temperatura de unos 950 °C. El coque caliente desprende monóxido de carbono, igual que en un alto horno, y reduce los óxidos del mineral a hierro metálico.

Sin embargo, no tienen lugar las reacciones secundarias que ocurren en un alto horno, y el horno de calcinación produce la llamada esponja de hierro, de mucha mayor pureza que el arrabio. También puede producirse hierro prácticamente puro mediante electrólisis, haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una disolución de cloruro de hierro. Ni el proceso directo ni el electrolítico tienen importancia comercial significativa.

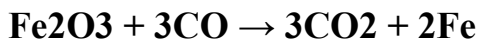
- Se puede obtener hierro a partir de los óxidos con más o menos impurezas. Los principales minerales de hierro son óxidos, pero también otros pueden ser oxidados para lograr procesarlos.
- La reducción de los óxidos para obtener hierro se lleva a cabo en un horno denominado Alto horno. A partir de una reacción química de reducción se desprende el oxígeno del mineral y se libera el hierro.
- Para ello se añaden al horno los minerales de hierro en presencia de coque y carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , que actúa como escorificante.
- El arrabio (o hierro fundido) producido en el alto horno contiene un nivel importante de carbono para la producción de acero, por lo que debe ser refinado en hornos básicos de oxígeno o convertidores para generar un acero fundido, que puede ser refinado nuevamente.

Figura 2.2. Proceso productivo del hierro.

El arrabio es un producto intermedio del proceso de fundición de las menas del hierro tratadas con coque como combustible y caliza como fundente. También se han usado como combustibles el carbón vegetal y la antracita.

Se obtiene como material fundido en un alto horno mediante reducción del mineral de hierro. Se utiliza como materia prima en la obtención del acero en los hornos siderúrgicos. El arrabio tiene un alto contenido en carbono, generalmente entre 3.5–4.5%,<sup>1</sup> además de sílice y otras impurezas, que lo hacen muy frágil por lo que tiene limitados usos como material.

Los materiales básicos empleados para fabricar arrabio son mineral de hierro, coque y caliza. El coque se quema como combustible para calentar el horno, y al arder libera monóxido de carbono, que se combina con los óxidos de hierro del mineral y los reduce a hierro metálico. La ecuación de la reacción química fundamental de un alto horno es:



La caliza de la carga del horno se emplea como fuente adicional de monóxido de carbono y como sustancia fundente. Este material se combina con la sílice presente en el mineral (que no se funde a las temperaturas del horno) para formar silicato de calcio, de menor punto de fusión. Sin la caliza se formaría silicato de hierro, con lo que se perdería hierro metálico.

El silicato de calcio y otras impurezas forman una escoria que flota sobre el metal fundido en la parte inferior del horno. El arrabio producido en los altos hornos tiene la siguiente composición: un 92% de hierro, un 3 o 4% de carbono, entre 0,5 y 3% de silicio, del 0,25% al 2,5% de manganeso, del 0,04 al 2% de fósforo y algunas partículas de azufre.

El O<sub>2</sub> reacciona con las impurezas y permite su disminución:

C y S se eliminan como CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>.

El Si forma SiO<sub>2</sub>, que se adhiere a la escoria, los óxidos metálicos forman silicatos con el SiO<sub>2</sub>

La presencia de CaO ayuda a la eliminación del P, formándose el Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Figura 2.3. Refinación del hierro para obtención de acero.

Un alto horno típico está formado por una cápsula cilíndrica de acero forrada con un material no metálico y resistente al calor, como amianto (asbesto) o ladrillos refractarios. El diámetro de la cápsula disminuye hacia arriba y hacia abajo, y es máximo en un punto situado aproximadamente a una cuarta parte de su altura total. La parte inferior del horno está dotada de varias aberturas tubulares llamadas toberas, por donde se fuerza el paso del aire.

Cerca del fondo se encuentra un orificio por el que fluye el arrabio cuando se sangra (o vacía) el alto horno. Encima de ese orificio, pero debajo de las toberas, hay otro agujero para retirar la escoria. La parte superior del horno, cuya altura es de unos 30 m, contiene respiraderos para los gases de escape, y un par de tolvas redondas, cerradas por válvulas en forma de campana, por las que se introduce la carga en el horno. Los materiales se llevan hasta las tolvas en pequeñas vagonetas o cucharas que se suben por un elevador inclinado situado en el exterior del horno.

Los altos hornos funcionan de forma continua. La materia prima que se va a introducir en el horno se divide en un determinado número de pequeñas cargas que se introducen a intervalos de entre 10 y 15 minutos. La escoria que flota sobre el metal fundido se retira una vez cada dos horas, y el hierro se sangra cinco veces al día.

El aire insuflado en el alto horno se precalienta a una temperatura comprendida entre los 550 y los 900 °C. El calentamiento se realiza en las llamadas estufas, cilindros con estructuras de ladrillo refractario. El ladrillo se calienta durante varias horas quemando gas de alto horno, que son los gases de escape que salen de la parte superior del horno. Después se apaga la llama y se hace pasar el aire a presión por la estufa. El peso del aire empleado en un alto horno supera el peso total de las demás materias primas.

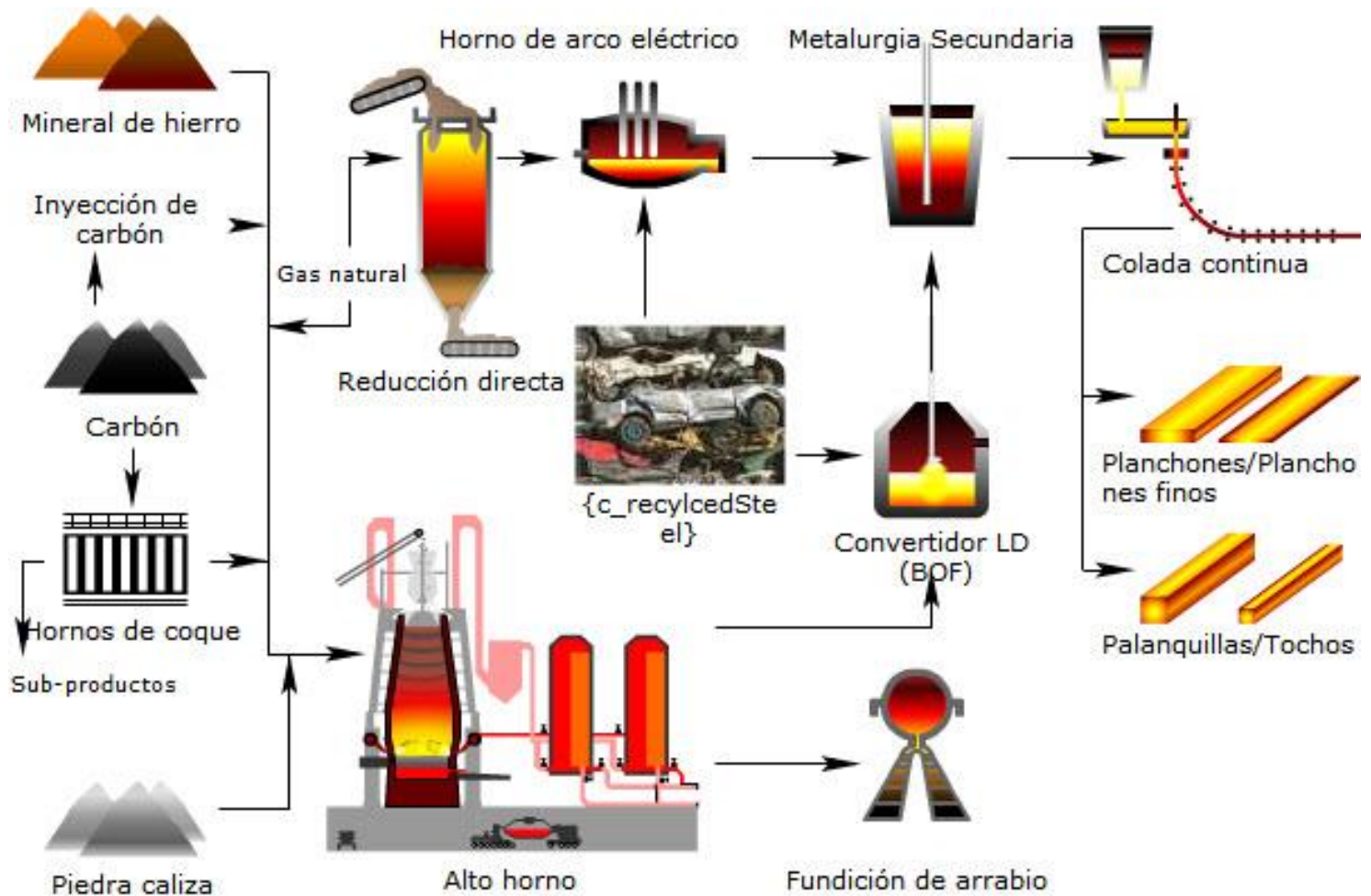


Figura 2.4. Proceso de refinación del hierro para obtención de aceros.

Después de la Segunda Guerra Mundial se introdujo un importante avance en la tecnología de altos hornos: la presurización. Estrangulando el flujo de gas de los respiraderos del horno es posible aumentar la presión del interior del horno hasta 1,7 atmósferas o más. La técnica de presurización permite una mejor combustión del coque y una mayor producción de hierro. En muchos altos hornos puede lograrse un aumento de la producción de un 25%. En instalaciones experimentales también se ha demostrado que la producción se incrementa enriqueciendo el aire con oxígeno.

El proceso de sangrado consiste en retirar a golpes un tapón de arcilla del orificio del hierro cercano al fondo del horno y dejar que el metal fundido fluya por un canal cubierto de arcilla y caiga a un depósito metálico forrado de ladrillo, que puede ser una cuchara o una vagoneta capaz de contener hasta 100 toneladas de metal. Cualquier escoria o sobrante que salga del horno junto con el metal se elimina antes de llegar al recipiente. A continuación, el contenedor lleno de arrabio se transporta a la fábrica siderúrgica.

Los altos hornos modernos funcionan en combinación con hornos básicos de oxígeno, y a veces con hornos de crisol abierto, más antiguos, como parte de una única planta siderúrgica. En esas plantas, los hornos siderúrgicos se cargan con arrabio. El metal fundido procedente de diversos altos hornos puede mezclarse en una gran cuchara antes de convertirlo en acero con el fin de minimizar el efecto de posibles irregularidades de alguno de los hornos.

Los metales que se obtienen de los procesos primarios de extracción contienen frecuentemente impurezas provenientes de la mena, los fundentes o el combustible. Para poder utilizar dichos metales es necesario someterlos a uno o varios procesos de refinación. La refinación tiene como fin producir el metal tan puro como sea posible, o en algunos casos, por ejemplo, en la fabricación de acero la refinación se hace para producir un producto con cantidades controladas de impurezas.

Finalmente, algunos procesos de refinación se realizan para recuperar impurezas que no son perjudiciales, sino que tienen un alto valor por sí mismas, como por ejemplo, la recuperación de plata en menas de plomo. Los procesos de refinación se basan siempre en el principio de que diferentes elementos se distribuyen de manera distinta entre distintas fases y que estas fases pueden separarse por métodos físicos.

Es importante mencionar que los procesos de refinación de metales no son otra cosa más que procesos de separación de mezclas. Existen muchos procesos de refinación, los cuales involucran conceptos fisicoquímicos muy complejos. En el caso de la refinación del hierro es importante analizar la fase Metal – Escoria, pues aquí el proceso importante es la oxidación y eliminación de las impurezas contenidas en el arrabio y dar continuidad al proceso de la fabricación de acero.

Es el sub producto de la fabricación del arrabio en el alto horno se suele decir "No se hace hierro en el alto horno, se hace escoria". Es decir, que si el horno produce "buena escoria", el funcionamiento del horno y el arrabio obtenido serán también buenos.

Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	18 a 38 %
Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	8 a 27 %
Cal ( $\text{CaO}$ )	30 a 50 %

En general, la suma de la alumina y de la sílice suele variar de 45 a 55 %.

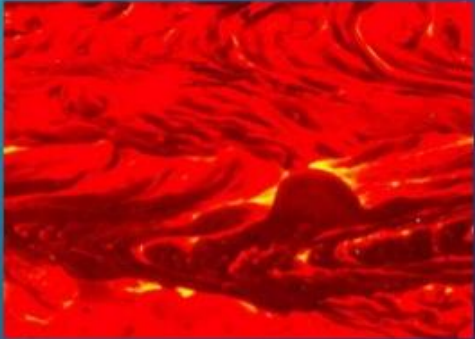


Figura 2.5. Descripción de la obtención de arrabio y eliminación de escoria.

❖ Una vez obtenido el arrabio o hierro esponja es necesario refinar el hierro para que se transforme en material útil para las diferentes aplicaciones o sea en hierro o en acero comercial



Figura 2.6. Alternativas de los proceso de refinación del arrabio obtenido del alto horno.

## ⌘ Físicoquímica de la refinación del hierro

- ✓ La mayor parte de las reacciones pirometalúrgicas son heterogéneas, es decir, la interacción se realiza entre sustancias que se encuentran en diferentes fases. La combustión del carbón en los hornos y la reducción de los óxidos de hierro por los gases del horno pueden servir de ejemplo de este tipo de reacciones.
- ✓ Se puede obtener hierro a partir de los óxidos con más o menos impurezas. Muchos de los minerales de hierro son óxidos, y los que no se pueden oxidar para obtener los correspondientes óxidos.
- ✓ La reducción de los óxidos para obtener hierro llevada a cabo en el *alto horno*, como se ha señalado se añaden los minerales de hierro en presencia de coque, C, y carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , que actúa como escorificante.
- ✓ La transferencia de las sustancias reaccionantes a la interfase, es decir, a la zona de la reacción. El acto químico de la interacción propiamente dicho.
- ✓ La evacuación de todos los productos de la zona de reacción. Los gases sufren una serie de reacciones; el coque puede reaccionar con el oxígeno para formar dióxido de carbono, con la formación de CO y  $\text{CO}_2$
- ✓ Los óxidos de hierro pueden reducirse, parcial o totalmente, con el monóxido de carbono, CO; Conforme se baja en el horno y la temperatura aumenta, reaccionan con el coque (carbono en su mayor parte), reduciéndose los óxidos.
- ✓ El óxido férrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se reduce a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por el óxido de carbono, según una reacción reversible que produce el óxido magnético en la parte superior de la cuba.
- ✓ El óxido magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se reduce a su vez entre  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y, según la concentración de CO, se puede producir las dos reacciones siguientes, en la parte media de la cuba.
- ✓ La primera reacción se produce con mucha facilidad. Por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pueden existir en equilibrio los cuatro cuerpos:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO, CO y  $\text{CO}_2$  con proporciones convenientes de CO y  $\text{CO}_2$ .
- ✓ El óxido ferroso introducido en la carga se reduce a su vez entre  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , en el vientre del alto horno.
- ✓ El proceso de oxidación de coque con oxígeno libera energía y se utiliza para calentar (llegándose hasta unos  $1900\text{ }^\circ\text{C}$  en la parte inferior del horno).
- ✓ En la carga también se encuentran otros óxidos como el MnO, el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{P}_2\text{O}_5$  (anhídrico fosfórico) que pasan a formar la escoria que sobrenada en el baño metálico.
- ✓ Las curvas de Chaudron señalan las posibles reacciones teóricas que se pueden producir a diversas temperaturas entre los óxidos de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y FeO con diferentes proporciones de CO y  $\text{CO}_2$ . Es decir, estas curvas señalan las proporciones de CO que se deben rebasar para que se pueda producir a diversas temperaturas la reducción de los diferentes óxidos de hierro.
- ✓ Finalmente se produce la combustión y desulfuración (eliminación de azufre) mediante la entrada de aire. Y por último se separan dos fracciones: la escoria y el arrabio.

## 2.2. Reacciones de oxidación y reducción.

Se denomina reacción de reducción-oxidación, de óxido-reducción o, simplemente, reacción redox, a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. Para que exista una reacción de reducción-oxidación, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:

- ✓ El agente oxidante es aquel elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido.
- ✓ El agente reductor Es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir siendo oxidado.

Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio, se convierte en un elemento oxidado, y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un «par redox». Análogamente, se dice que, cuando un elemento químico capta electrones del medio, este se convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par redox con su precursor oxidado. Cuando una especie puede oxidarse, y a la vez reducirse, se le denomina anfólito, y al proceso de la oxidación-reducción de esta especie se le llama anfólización.

The diagram is organized into several colored boxes. At the top left, a light blue box defines oxidation as gaining oxygen, with the example  $2\text{Ca} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CaO}$  and the note 'El Ca se oxida, ya que gana oxígeno'. To its right, a light green box defines reduction as losing oxygen, with the example  $\text{CoO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$  and the note 'El Co se reduce, ya que pierde oxígeno'. Below these, a larger light green box shows a simultaneous reaction:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \longrightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ , with the text 'Ambos procesos pueden darse simultáneamente: El hierro se reduce (pierde oxígeno) y el carbono se oxida (gana oxígeno)'. The bottom row features two yellow boxes: the left one defines oxidation as losing electrons, with the example  $\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$  and the note 'El Mg se oxida ya que pierde electrones'; the right one defines reduction as gaining electrons, with the example  $\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$  and the note 'El S se reduce ya que gana electrones'. At the very bottom, two dark blue boxes provide definitions: 'Agente reductor: cede e<sup>-</sup> (se oxida)' on the left and 'Agente oxidante: gana e<sup>-</sup> (se reduce)' on the right.

**Oxidación** es el proceso en el que un elemento o compuesto **gana oxígeno**

$$2\text{Ca} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CaO}$$

El Ca se oxida, ya que gana oxígeno

**Reducción** es el proceso en el que un elemento o compuesto **pierde oxígeno**

$$\text{CoO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$$

El Co se reduce, ya que pierde oxígeno

**Ambos procesos pueden darse simultáneamente:**

$$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \longrightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$$

El hierro se reduce (pierde oxígeno) y el carbono se oxida (gana oxígeno)

**Oxidación** es el proceso en el cual una especie química pierde electrones

$$\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$$

El Mg se oxida ya que **pierde electrones**

**Reducción** es el proceso en el que alguna especie química gana electrones

$$\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$$

El S se reduce ya que **gana electrones**

**Agente reductor: cede e<sup>-</sup> (se oxida)**

**Agente oxidante: gana e<sup>-</sup> (se reduce)**

Figura 2.7. Conceptos y ejemplos de las reacciones de oxidación - reducción.



## ⌘ Oxidación

La oxidación es una reacción química donde un elemento cede electrones, y por lo tanto aumenta su estado de oxidación.

Se debe tener en cuenta que en realidad una oxidación o una reducción es un proceso por el cual cambia el estado de oxidación de un compuesto. Este cambio no significa necesariamente un intercambio de iones. Implica que todos los compuestos formados mediante un proceso redox son iónicos, puesto que es en estos compuestos donde sí se da un enlace iónico, producto de la transferencia de electrones.

Estas dos reacciones siempre se dan juntas; es decir, cuando una sustancia se oxida, siempre es por la acción de otra que se reduce. Una cede electrones y la otra los acepta. Por esta razón, se prefiere el término general de reacciones redox.

La vida misma es un fenómeno redox. El oxígeno es el mejor oxidante que existe debido a que la molécula es poco reactiva (por su doble enlace), y sin embargo es muy electronegativo. El nombre de "oxidación" proviene de que, en la mayoría de estas reacciones, la transferencia de electrones se da mediante la adquisición de átomos de oxígeno (cesión de electrones) o viceversa. Sin embargo, la oxidación y la reducción puede darse sin que haya intercambio de oxígeno de por medio.

Ejemplo:

El hierro puede presentar dos formas oxidadas:

- Óxido de hierro (II): FeO.
- Óxido de hierro (III): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

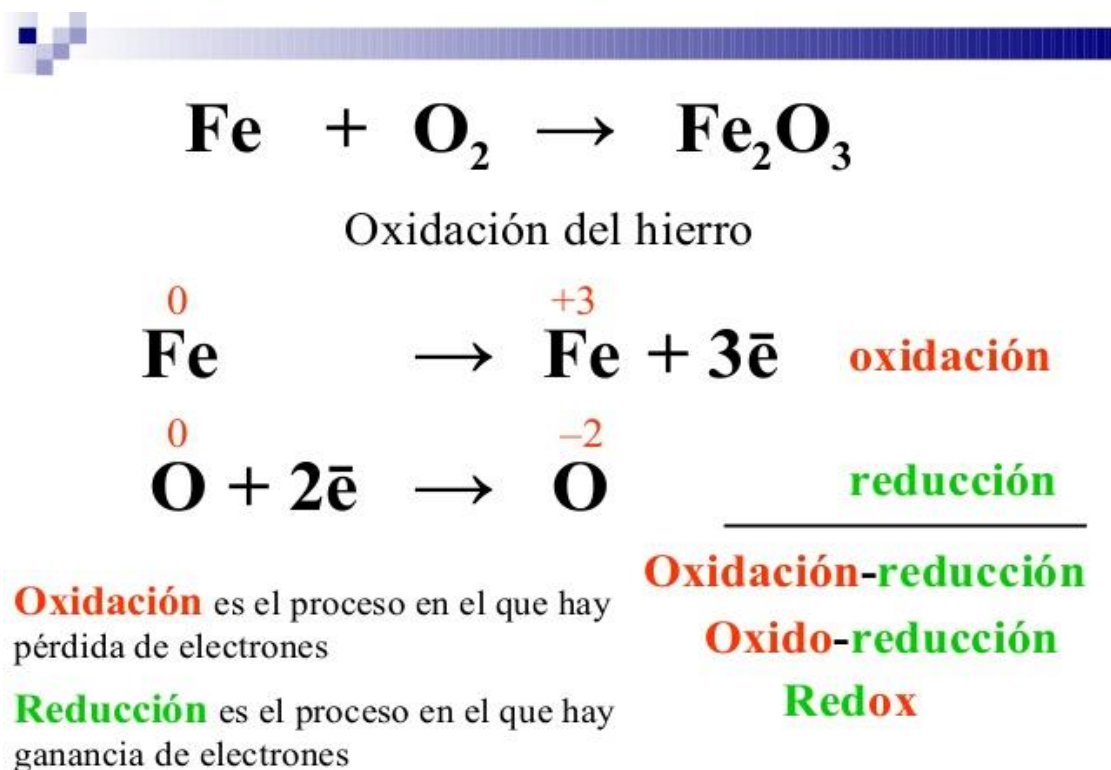


Figura 2.8. Ejemplo de la reacción de oxidación del hierro.

## ⌘ Reducción

En química, reducción es el proceso electroquímico por el cual un átomo o un ion ganan electrones. Implica la disminución de su estado de oxidación. Este proceso es contrario al de oxidación.

Cuando un ion o un átomo se reducen presenta estas características:

Actúa como agente oxidante.

Es reducido por un agente reductor.

Disminuye su estado o número de oxidación.

Ejemplo

El ion hierro (III) puede ser reducido a hierro (II):

- $\text{Fe}^{3+}$
- $+ \text{Fe}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

## Reacciones Redox: Ejemplos

**Ejemplo:** Comprobar que la reacción de formación de hierro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$  es una reacción redox. Indicar los E.O. de todos los elementos antes y después de la reacción .



**Reducción:** El Fe disminuye su E.O. de “+3” a “0” luego se reduce (cada átomo de Fe captura 3 electrones).

**Oxidación:** El C aumenta su E.O. de “+2” a “+4” luego se oxida (en este caso pasa de compartir  $2e^-$  con el O a compartir los 4 electrones).

22

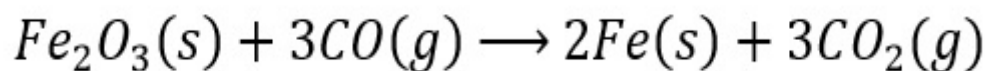


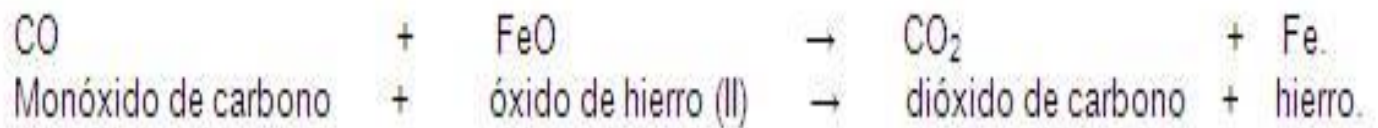
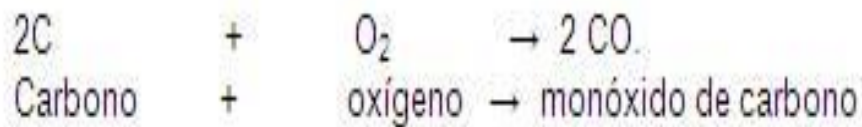
Figura 2.9. Ejemplo de la reacción de reducción del hierro.

## ⌘ Reacciones de oxidación y reducción de la refinación del hierro

La combustión es una reacción química de reducción-oxidación, en la cual generalmente se desprende una gran cantidad de energía, en forma de calor y luz, manifestándose visualmente como fuego.

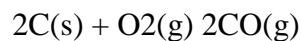
En toda combustión existe un elemento que arde (combustible) y otro que produce la combustión (comburente), generalmente oxígeno en forma de  $O_2$  gaseoso. Los explosivos tienen oxígeno ligado químicamente, por lo que no necesitan el oxígeno del aire para realizar la combustión.

Los tipos más frecuentes de combustible son los materiales orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. En una reacción completa todos los elementos tienen el mayor estado de oxidación. Los productos que se forman son el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el agua, el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) (si el combustible contiene azufre) y pueden aparecer óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), dependiendo de la temperatura y la cantidad de oxígeno en la reacción.

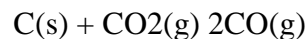


El mineral de hierro, carbón de coque y piedra caliza se cargan por la parte superior del alto horno. Por la parte inferior, se inyecta aire caliente para facilitar los procesos químicos. Las principales reacciones químicas que ocurren en el alto horno son: la generación de gases reductores, la reducción de los óxidos de hierro y la formación de escorias.

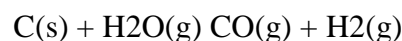
La fuente de gases reductores ( $CO$  y  $H_2$ ) es la combustión del coque. El carbón se quema en la parte inferior del horno, donde la temperatura es muy alta, originando monóxido de carbono a medida que asciende, como se puede ver en la ecuación siguiente:



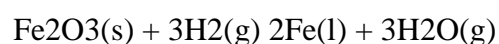
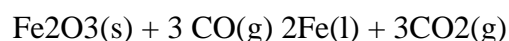
A estas altas temperaturas, cualquier formación de  $CO_2$  es reducida por las capas superiores de coque, según:



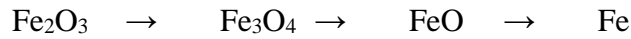
El vapor de agua presente en los gases inyectados reacciona también con el coque, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Los óxidos de hierro son reducidos por el  $H_2(g)$  y el  $CO(g)$  obteniéndose hierro fundido, según:



A temperaturas superiores a 555 °C, la reducción de los óxidos de hierro por la acción de mezclas de CO y de CO<sub>2</sub> se realiza en tres etapas sucesivas, avanzando las transformaciones en la siguiente forma:



A temperaturas inferiores a 555 °C, el paso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe se verifica solamente a través del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sin la aparición de la fase FeO intermedia.

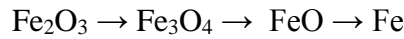
Es interesante indicar que el óxido de hierro FeO, denominado *wustita*, no es estable a la temperatura ambiente, y normalmente no se encuentra libre en forma estable en la naturaleza, donde aparece en forma combinada, y sólo en algunas ocasiones se presenta, pero en forma inestable. El FeO solamente es estable a temperaturas superiores a 560 °C.

Teóricamente, las transformaciones Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO y FeO → Fe por la acción del CO, sólo pueden producirse a temperaturas superiores a 555 °C.

Las principales reacciones que produce el CO en la reducción de los óxidos de hierro, que bastan pequeñísimos porcentajes de CO en los gases, inferiores a 0.003 %, que son casi despreciables, para que en el intervalo 400 - 900 °C se verifique a diversas temperaturas, las transformaciones señaladas anteriormente; de acuerdo con la figura son:



A 500 °C concentraciones 0,0005 % CO 48

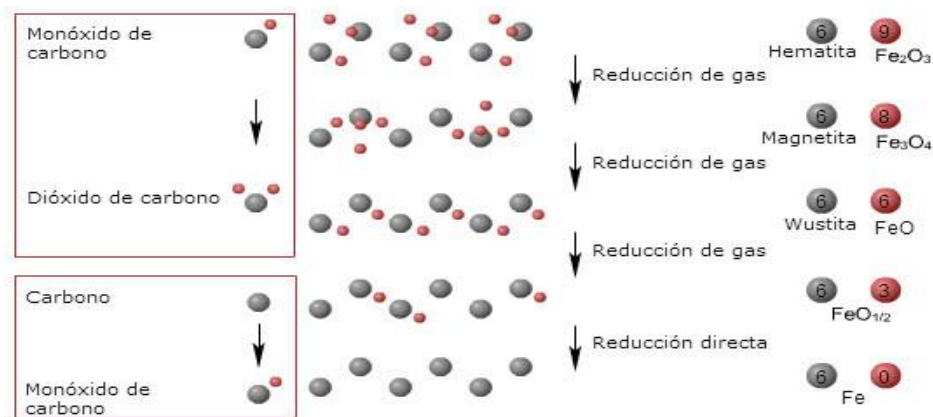


A 700 °C concentraciones 0,0015 % CO 38 60

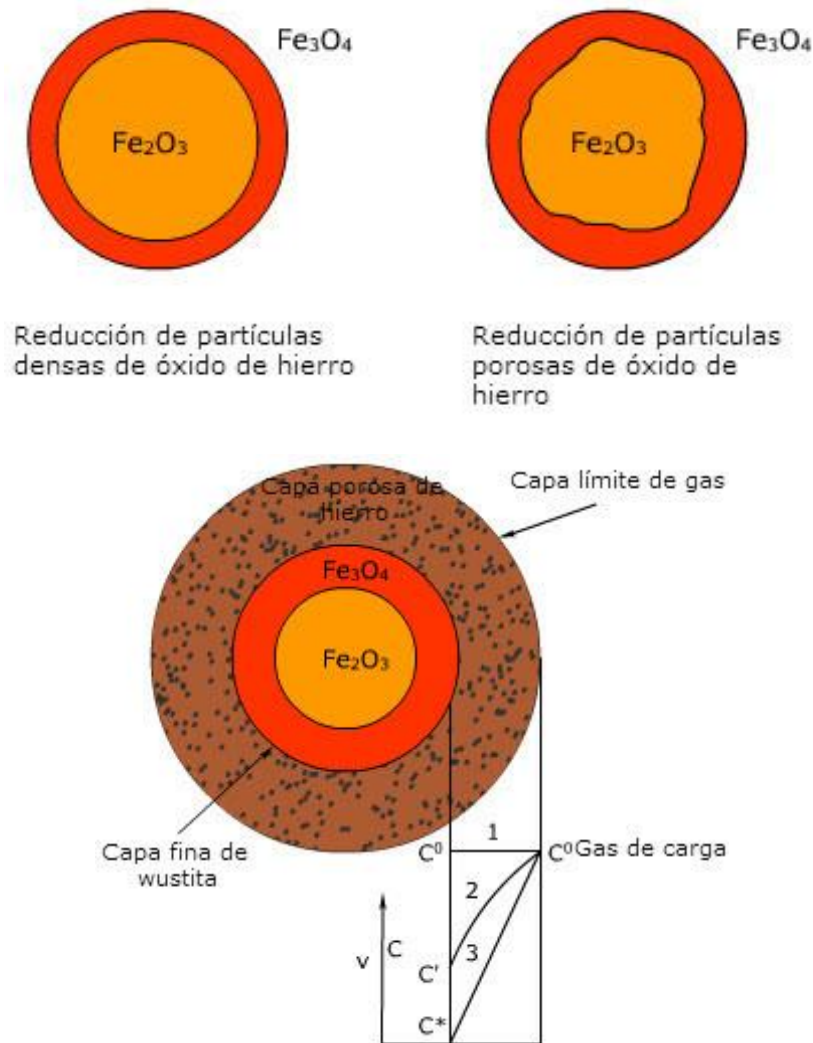
A 900 °C concentraciones 0,0030 % CO 25 68

A 700 °C, por ejemplo, para que teóricamente se produzca la reducción Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO, hay que sobrepasar la proporción de 38 % de CO en los gases; y para que se complete la reducción FeO → Fe, hay que rebasar la proporción de 60 % de CO.

A 900 °C para que se realice la transformación Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO, teóricamente, hace falta sobrepasar la proporción de 25 % de CO en los gases; y para la reducción FeO → Fe, el porcentaje de CO debe ser superior a 68 %.



**Figura 2.10. El proceso de reducción de las partículas de mineral de hierro (pélets o sinter) es un proceso de eliminación del oxígeno de los óxidos de hierro.**



**Figura 2.11. Diagrama esquemático de la reducción gaseosa de óxido férrico esférico.**

La piedra caliza agregada al alto horno participa en la formación de escorias. Con las altas temperaturas, esta se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono, de acuerdo a la siguiente ecuación:



El óxido de calcio reacciona con las impurezas que acompañan al mineral. Por ejemplo, con el óxido de silicio para formar la escoria, principalmente silicato de calcio ( $CaSiO_3$ ), según vemos en la ecuación que sigue:



El silicato de hierro es menos denso que el hierro fundido, por lo que se acumula en la base del horno formando una capa sobre el metal que lo protege de reacciones con el aire. Cada cierto tiempo, se remueve para ser aprovechado en otros procesos.

Las escorias son usadas para fabricar cemento y para hacer carreteras. El hierro fundido se extrae por las salidas laterales situadas en la base del horno. El metal obtenido se contiene alrededor de un 95% de hierro y el 5% restante se compone de impurezas como C, P, Mn y Si. La principal utilidad del hierro es la fabricación del acero, una aleación de hierro y carbono.

## 2.3. Teoría iónica y molecular de las escorias.

### ⌘ Escoria

Las escorias son un subproducto de la fundición de la mena para purificar los metales. Se pueden considerar como una mezcla de óxidos metálicos; sin embargo, pueden contener sulfuros de metal y átomos de metal en forma de elemento.

Aunque la escoria suele utilizarse como un mecanismo de eliminación de residuos en la fundición del metal, también pueden servir para otros propósitos, como ayudar en el control de la temperatura durante la fundición y minimizar la reoxidación del metal líquido final antes de pasar al molde.

En la naturaleza, los minerales de metales como el hierro y otros metales se encuentran en estados impuros, a menudo oxidados y mezclados con silicatos de otros metales. Durante la fundición, cuando la mena está expuesta a altas temperaturas, estas impurezas se separan del metal fundido y se pueden retirar. La colección de compuestos que se retira es la escoria.

Los procesos de fundición ferrosos y no ferrosos producen distintas escorias. Por ejemplo, la fundición del cobre y el plomo, no ferrosa, está diseñada para eliminar el hierro y la sílice que suelen darse en estos minerales, y se separa en forma de escoria basada en silicato de hierro.

Por otro lado, la escoria de las acerías, en las que se produce una fundición ferrosa, se diseña para minimizar la pérdida de hierro y por tanto contiene principalmente calcio, magnesio y aluminio.

La escoria tiene muchos usos comerciales y raramente se desecha. A menudo se vuelve a procesar para separar algún otro metal que contenga. Los restos de esta recuperación se pueden utilizar como balasto para el ferrocarril y como fertilizante. Se ha utilizado como metal para pavimentación y como una forma barata y duradera de fortalecer las paredes inclinadas de los rompeolas para frenar el movimiento de las olas.

A menudo se utiliza escoria granular de alto horno en combinación con el mortero de cemento pórtland como parte de una mezcla de cemento. Este tipo de escoria reacciona con el agua para producir propiedades cementosas.

El mortero que contiene escoria granular de alto horno desarrolla una gran resistencia durante largo tiempo, ofreciendo una menor permeabilidad y mayor durabilidad. Como también se reduce la unidad de volumen de cemento pórtland, el mortero es menos vulnerable al álcali-sílice y al ataque de sulfato.



Figura 2.12. Ejemplo de escoria de alto horno.

## ⌘ Espumación de la escoria

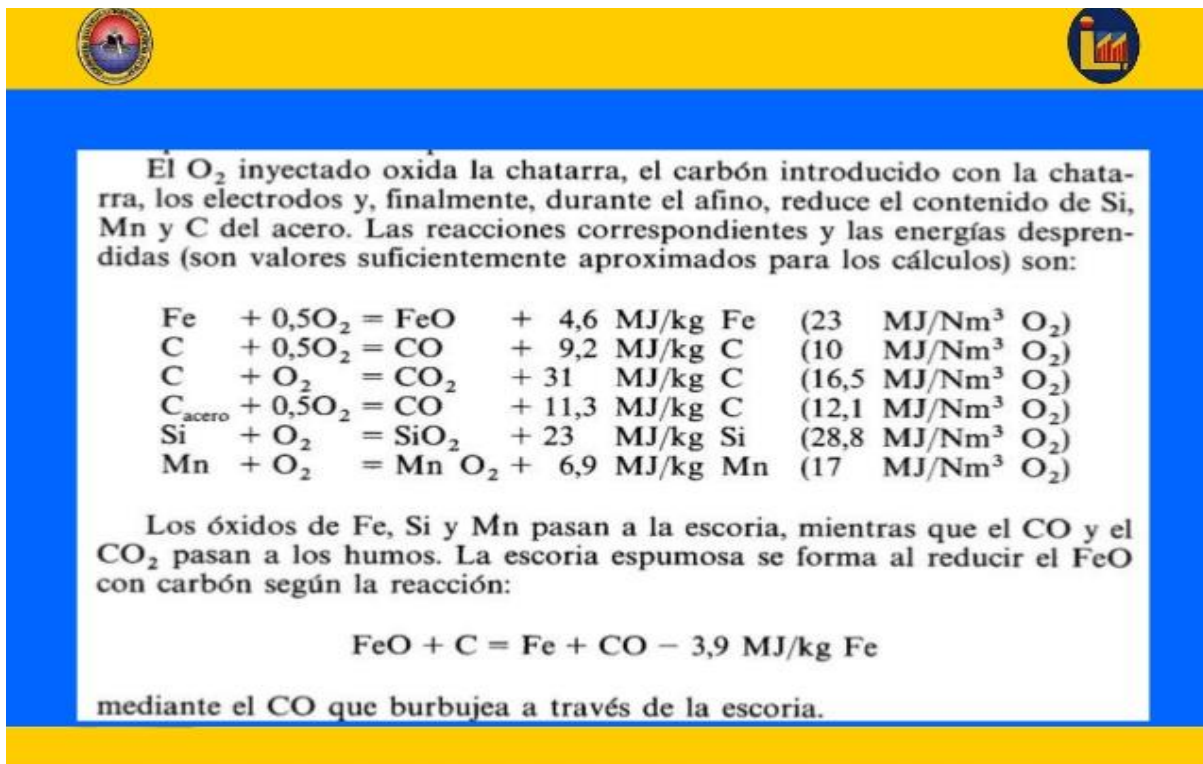
Recientemente la espumación de las escorias ha cobrado interés. La espumación de la escoria está causada principalmente por la generación de burbujas de gas monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua, dióxido de azufre, oxígeno e hidrógeno en el interior de la escoria, que se hace espumosa como si fuera agua jabonosa.

En un horno básico de oxígeno (HBO), la espumación de la escoria está causada por la combustión del carbono del propio metal, y es un inconveniente del proceso; la escoria espumosa puede eyectarse violentamente, quitando metal del horno y creando un humo denso y marrón que puede causar problemas en el sistema de eliminación de humo o causar un problema de salud y seguridad. La espumación se puede controlar mediante la inyección de gas en la base del horno, o introduciendo partículas finas de coque en la escoria.

Sin embargo, en un horno de arco eléctrico (HAE), la espumación de la escoria está causada por la combustión deliberada de partículas grandes de coque introducidas en la escoria. La espumación es vital para el funcionamiento de los HAEs modernos, ya que la espuma envuelve a los arcos, protegiendo las paredes y el techo del horno del calor radiante de los arcos y transfiriendo una mayor cantidad del calor del arco a la fundición, mejorando así la eficiencia del horno. La espumación de la escoria también se utiliza en la fundición del cobre, níquel, cromo y (experimentalmente) del hierro. Se está llevando a cabo mucha investigación para comprender mejor la espumación de la escoria y para aplicar ese conocimiento a las plantas metalúrgicas de todo el mundo

Metalúrgicamente hablando la escoria es una mezcla fundida de diferentes óxidos los cuales pueden formar diferentes compuestos, diversas soluciones líquidas y sólidas y también mezclas eutécticas. Así las escorias pueden contener sales intencionalmente introducidas como cloruros, piedra caliza, fosfatos.

La función principal de una escoria es remover los compuestos de la ganga durante la fusión, compuestos de impurezas del proceso de refinación y lograr la separación del baño metálico u otras fases (separación de la mata).



El O<sub>2</sub> inyectado oxida la chatarra, el carbón introducido con la chatarra, los electrodos y, finalmente, durante el afino, reduce el contenido de Si, Mn y C del acero. Las reacciones correspondientes y las energías desprendidas (son valores suficientemente aproximados para los cálculos) son:

Fe	+ 0,5O <sub>2</sub>	= FeO	+ 4,6 MJ/kg Fe	(23 MJ/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> )
C	+ 0,5O <sub>2</sub>	= CO	+ 9,2 MJ/kg C	(10 MJ/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> )
C	+ O <sub>2</sub>	= CO <sub>2</sub>	+ 31 MJ/kg C	(16,5 MJ/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> )
C <sub>acero</sub>	+ 0,5O <sub>2</sub>	= CO	+ 11,3 MJ/kg C	(12,1 MJ/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> )
Si	+ O <sub>2</sub>	= SiO <sub>2</sub>	+ 23 MJ/kg Si	(28,8 MJ/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> )
Mn	+ O <sub>2</sub>	= Mn O <sub>2</sub>	+ 6,9 MJ/kg Mn	(17 MJ/Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> )

Los óxidos de Fe, Si y Mn pasan a la escoria, mientras que el CO y el CO<sub>2</sub> pasan a los humos. La escoria espumosa se forma al reducir el FeO con carbón según la reacción:

$$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - 3,9 \text{ MJ/kg Fe}$$

mediante el CO que burbujea a través de la escoria.

Figura 2.13. Comportamiento de la espumación de la escoria en la producción de acero.

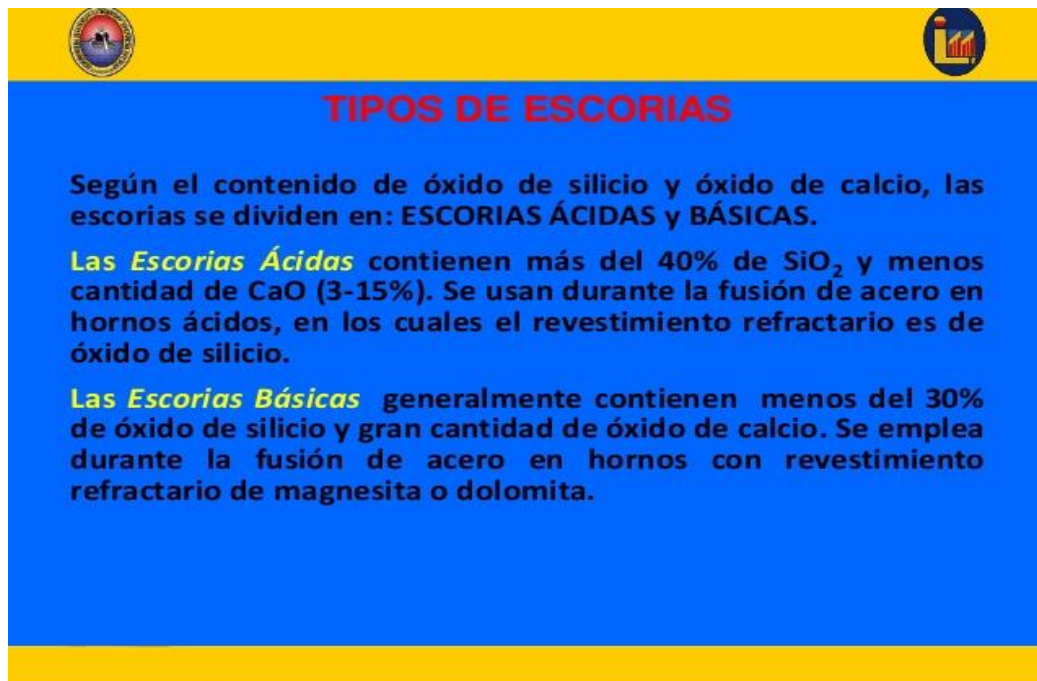
## ⌘ Características y funciones de las escorias

- ☆ Es el sitio de diferentes reacciones (oxido – reducción) por ejemplo.
- ☆ Durante la fundición reductora del plomo, los silicatos de este metal son reducidos a escoria.
- ☆ La escoria gobierna la eficiencia del proceso debido a la interacción en la interfase metal - escoria.
- ☆ A veces la escoria puede constituir un producto valioso por contener elementos de alto valor.
- ☆ La escoria protege la superficie del metal de la atmósfera gaseosas del interior del horno.

## ⌘ Los óxidos formadores de escoria se dividen en:

- ☆ Óxidos básicos: NaO, CaO, MgO, FeO, PbO, Cu<sub>2</sub>O, BaO, etc.
- ☆ Óxidos ácidos: SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>.
- ☆ Óxidos anfotéricos: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO.

Los primeros dos tipos forman entre ellos compuestos como sulfatos y fosfatos y los metales de óxidos anfotéricos pueden existir en forma de cationes y aniones. Por ejemplo, aluminatos, silicatos, ferritos, etc.



**TIPOS DE ESCORIAS**

Según el contenido de óxido de silicio y óxido de calcio, las escorias se dividen en: ESCORIAS ÁCIDAS y BÁSICAS.

**Las Escorias Ácidas** contienen más del 40% de SiO<sub>2</sub> y menos cantidad de CaO (3-15%). Se usan durante la fusión de acero en hornos ácidos, en los cuales el revestimiento refractario es de óxido de silicio.

**Las Escorias Básicas** generalmente contienen menos del 30% de óxido de silicio y gran cantidad de óxido de calcio. Se emplea durante la fusión de acero en hornos con revestimiento refractario de magnesita o dolomita.

Figura 2.14. Tipos de escorias en la producción de hierro y acero.

Las escorias industriales están constituidas por los óxidos de las impurezas que son los siguientes compuestos:





En los diagramas de equilibrio de los sistemas de óxidos se puede ver que los óxidos puros tienen puntos de fusión que los compuestos formados entre ellos por ejemplo, en el sistema ( CaO - SiO<sub>2</sub> ) tenemos un punto de fusión 1813 K mientras que los óxidos puros tienen los siguientes puntos de fusión CaO (2843 K), SiO<sub>2</sub> (1983 K)

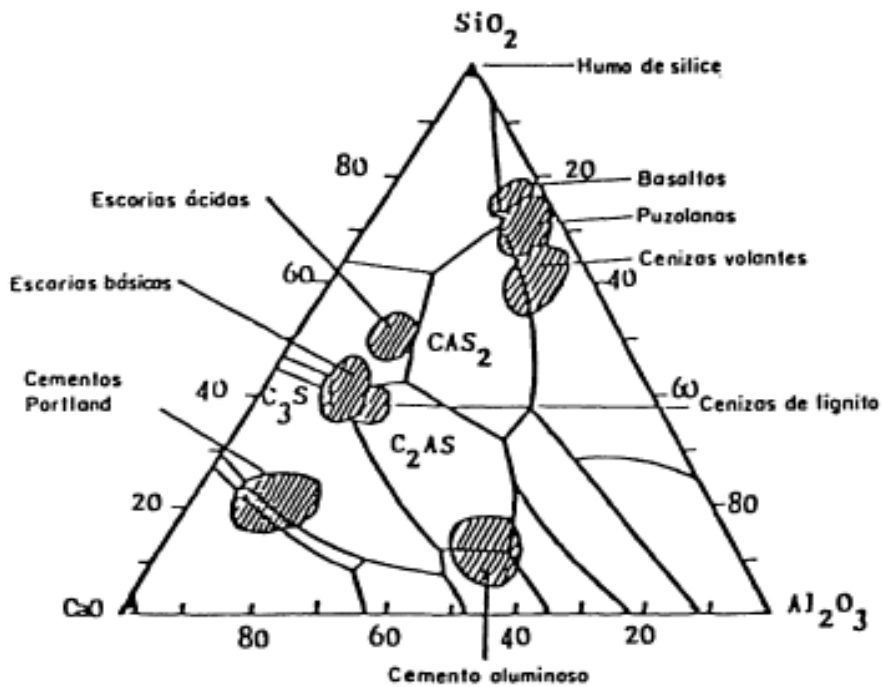
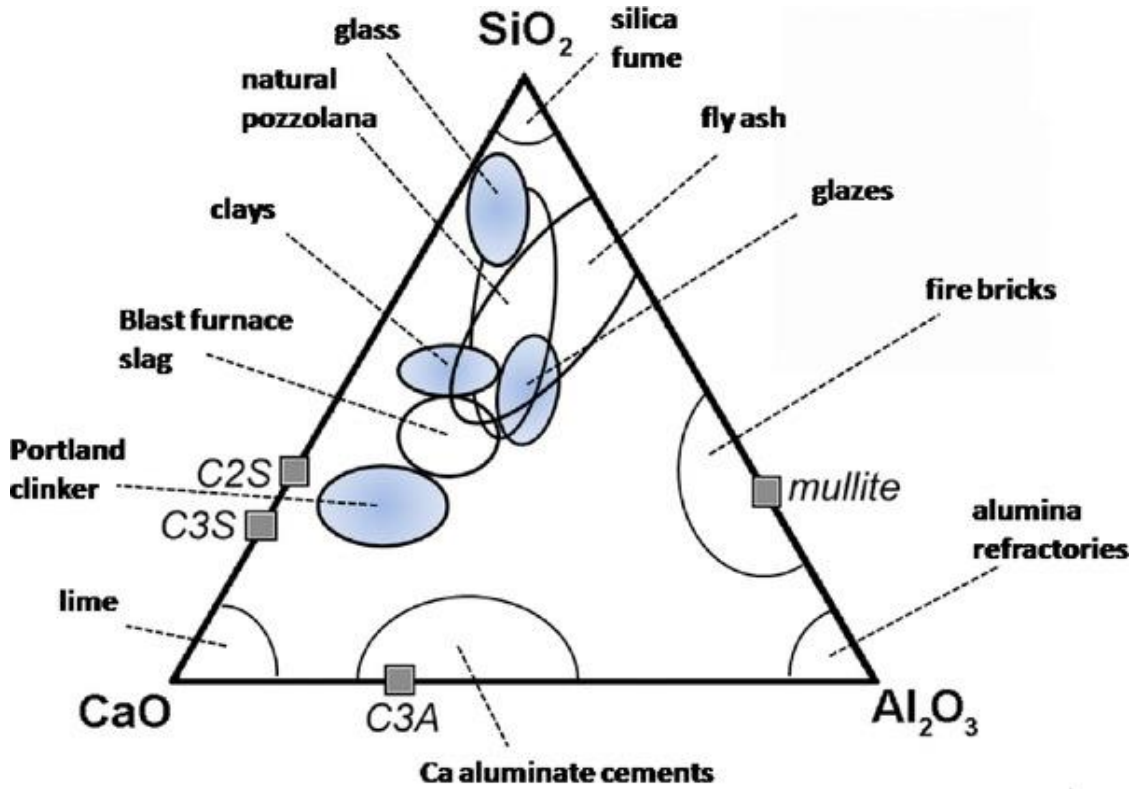


Fig. 1.—Diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Figura 2.15. Diagramas de equilibrio de los sistemas de óxidos SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO.

## ⌘ Comportamiento y formación de las Escorias

En la práctica las escorias son policomponentes y en sus sistemas existen eutécticas policomponentes, a veces, con bajo punto de fusión y es por eso que podemos describir el comportamiento de las escorias debido a la postulación de dos teorías.



El diagrama está dividido en dos secciones principales, cada una con un encabezado en rojo y un fondo azul. La primera sección, titulada 'ESCORIAS: Formación', describe los componentes que participan en la formación de la escoria y sus funciones principales. La segunda sección, titulada 'FORMACION D E ESCORIAS NEGRAS', describe el proceso de oxidación y proporciona ecuaciones químicas con sus respectivos valores calóricos.

### ESCORIAS: Formación

En la formación de la escoria participan:

- Los óxidos que se forman durante la oxidación (silicio, manganeso, fósforo, cromo, hierro) y otros elementos que forman parte de la composición de la carga metálica.
- El mineral de hierro, la cal, la caliza, la alúmina, la fluorita, etc.
- Las áreas desgastadas del revestimiento refractario del horno.
- La suciedad de la chatarra de acero (tierra, arena, grasa, etc.)

**LAS FUNCIONES PRINCIPALES DE LA ESCORIA EN LOS HORNOS DE FUNDICIÓN DE ACERO SON:**

- Eliminar los elementos perjudiciales tales como: fósforo, azufre, etc.
- Facilitar los procesos normales de oxidación en el baño metálico (la escoria regula el tiempo de transmisión del oxígeno desde la fase gaseosa al metal)
- Proteger al metal de la penetración de los gases de la atmósfera del horno (Evita la re-oxidación).

### FORMACION D E ESCORIAS NEGRAS

**OXIDACIÓN:**

En esta fase se produce la oxidación de parte del metal contenido en el líquido fundido. La alimentación de oxígeno al horno de arco eléctrico oxida al hierro contenido en la carga metálica según la siguiente reacción química:

$$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{FeO} + 64.430 \text{ cal.}$$

Esta oxidación es la primera en producirse debido a la gran cantidad de hierro presente en la chatarra/HRD. Luego el óxido de hierro oxida al silicio y manganeso según las siguientes reacciones:

$$2\text{FeO} + \text{Si} \Rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Fe} + 78.990 \text{ cal.}$$
$$\text{FeO} + \text{Mn} \Rightarrow \text{MnO} + \text{Fe} + 32.290 \text{ cal.}$$

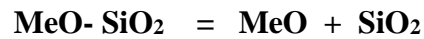
Estos óxidos pasan a formar parte de la escoria que cubre al líquido fundido.

Figura 2.16. Descripción de la formación de escorias.

## ➤ Teoría molecular

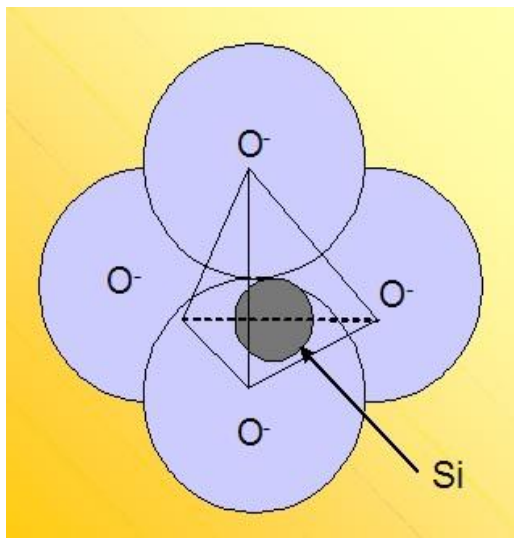
Definiendo la Teoría molecular tendremos lo siguiente:

- ✓ Supone la existencia de moléculas
- ✓ Es importante determinar el equilibrio de disociación del silicato (  $\text{SiO}_2$  ) y se utiliza la siguiente expresión:

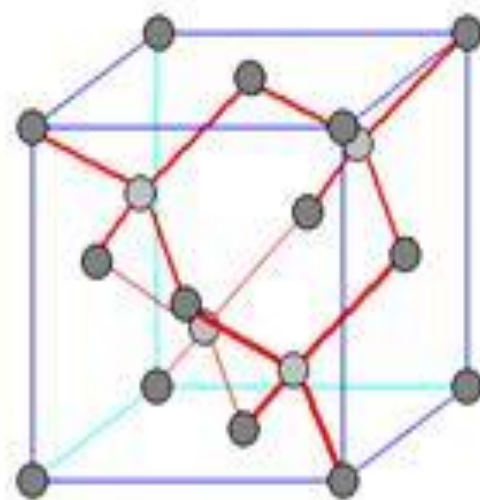
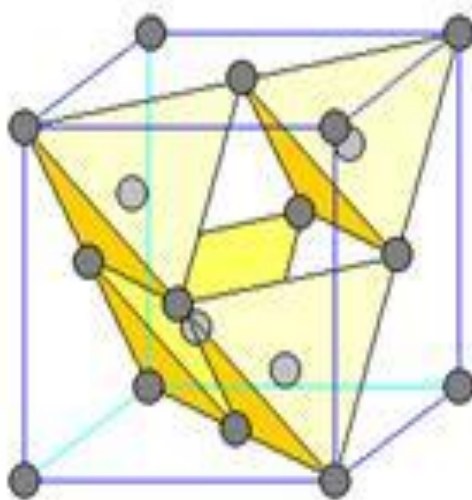


La gran importancia de la sílice en la formación de las diversas escorias es:

- ✓ En base a su estructura se ha encontrado que existen una unión tetraédrica entre el silicio y el oxígeno y forman una configuración tridimensional.



- La estructura de la sílice se basa a partir de la estructura cúbica de diamante (CD). La estructura formada está enlazando cuatro tetraedros de silicato dentro de la celda unitaria, produciendo una estructura más abierta, en consecuencia la densidad de la sílice en función de las estructuras presentadas serán menores en comparación a los compuestos metálicos e iónicos.



a) Unión Tetraédrica simple de la Sílice

b) Unión Tetraédrica doble de la Sílice

Figura 2.17. Esquema estructural de la asociación de la sílice.

# Metalurgia en el horno

12

## □ Escoria: estructura

- Silicio
- Calcio
- Oxígeno

El  $\text{SiO}_2$  puro forma una red polimerizada de  $\text{SiO}_4^{4-}$

$\text{SiO}_2$  es un formador de red, ácido

El  $\text{CaO}$  agregado, rompe los puentes entre dos tetrahedros

$\text{CaO}$  es un modificador de red, básico

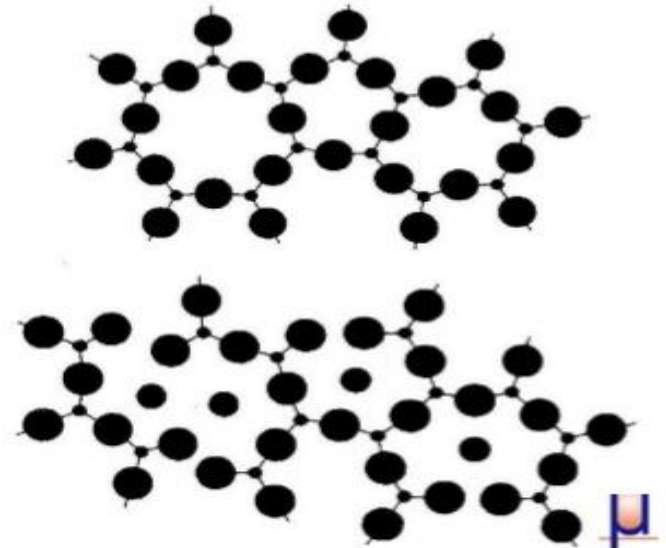


Figura 2118. Esquema estructural de la sílice.

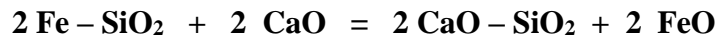


Figura 2.19. Esquema estructural de la asociación de la sílice.

➤ **Teoría iónica**

- ✓ El grado de disociación depende de la temperatura y de la cantidad de óxidos libres en la escoria.
- ✓ La presencia de óxidos fuertes pueden influir en la descomposición, debido a que los óxidos fuertes desplazan a los más débiles.

Esto se interpreta mediante la siguiente reacción:



**Los óxidos fuertes son:**



**Los óxidos débiles son:**



- ✓ Cuando el óxido tiene el valor  $\Delta G^\circ$  de su formación más negativo es más fuerte.

La conductividad eléctrica de los sistemas policomponentes depende principalmente de la concentración de los cationes y de su movilidad. Las escorias solidificadas evidencian un grado menor en la propiedad de transportación de corriente.

Cuando los óxidos cambian de estado de agregación al fundirse, la rigidez de los enlaces se pierde. Los aumentos de temperatura provocan la disminución del tamaño de los iones complejos y como consecuencia de las vibraciones atómicas se destruyen los enlaces.

Debido a esta transición se da lugar a que la sílice no presente un punto de fusión exacto sino que esta ocurre suave y paulatinamente por etapas, por lo que presenta una alta viscosidad. La interacción que existe en la escoria entre los óxidos ácidos y básicos, parte de la sílice pura, a la cual se le añade cierta cantidad de cal, donde ocurre el rompimiento de la cadena de tetraedros como se indica en la sig. Ecuación:

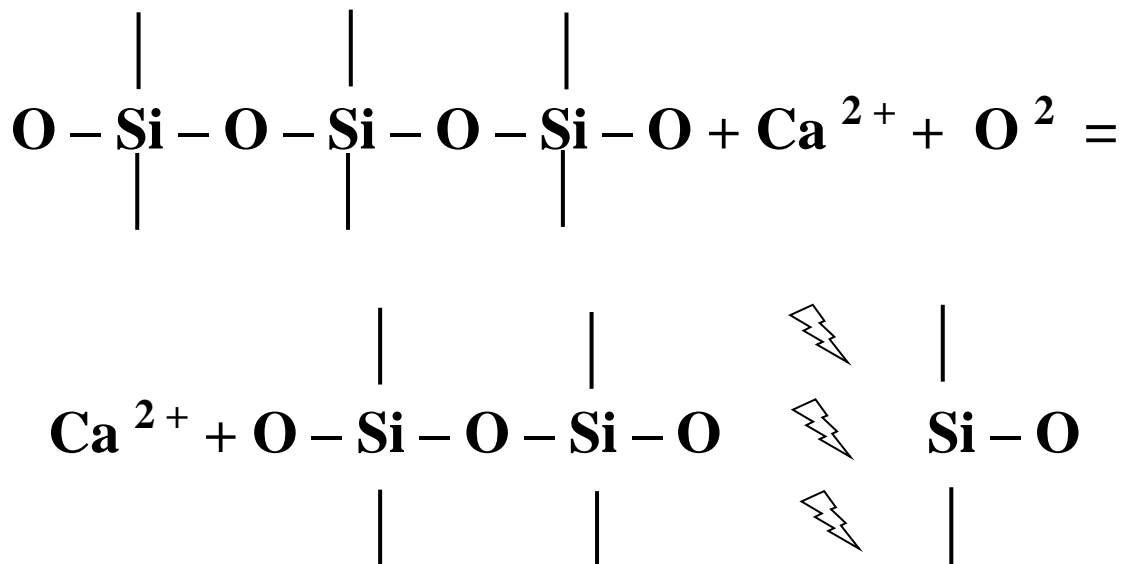


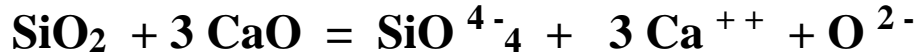
Figura 2.20. Rompimiento de Enlaces del SiO.

Aumentando las adiciones de CaO, el número de rompimientos aumenta.

Estos rompimientos los causa el oxígeno proveniente de los óxidos básicos llegando hasta la unidad básica, entonces se dice que la escoria esta neutralizada y un mol de silicio es neutralizado por dos moles de CaO, por lo que:



Entonces cuando  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 2$  la escoria estará totalmente neutralizada sin la presencia de iones libres  $\text{O}^{2-}$ . Por lo tanto:



La tensión superficial y la viscosidad de las escorias son fuertemente investigadas pues son muy importantes en los procesos pirometalúrgicos ya que gobiernan el transcurso de las reacciones, perdidas de metal, etc.

Considerando el concepto de acidez y basicidad, se dice generalmente que una escoria es básica, cuando contiene iones de oxígeno libres y en caso contrario se dice que es ácida.

En la práctica, a partir del análisis químico se puede evaluar estas propiedades matemáticamente. Estas relaciones se pueden expresar en porcentos o en moles pero no considera la interacción ácido – base.

Las relaciones que se usan con más frecuencia en la práctica para determinar la basicidad de las escorias son:

$$\mathbf{B} = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} ; \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3} ; \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5}$$

También se puede expresar más exactamente por la siguiente expresión:

$$\mathbf{B} = \frac{\text{Iones de Oxígeno Libres}}{\text{Moles de Escoria}}$$

O bien:

$$\mathbf{B} = \frac{n\text{CaO} + n \text{MnO} - (2n \text{SiO}_2 + 4n \text{P}_2\text{O}_5 + 22n \text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{FeO})}{\sum n \text{MeO}}$$



## PROPIEDADES QUIMICAS

### BASICIDAD

Es la relación que existe entre la cantidad de óxidos básicos y ácidos que forman la escoria.

Existen varias formas de expresar la basicidad, la más usada es la relación entre la concentración del óxido básico CaO y el óxido ácido más fuerte SiO<sub>2</sub>:

$$B = \text{CaO}/\text{SiO}_2$$

### PODER OXIDANTE:

Se determina por el contenido de óxido de hierro.

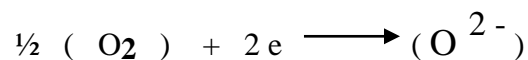
Este caracteriza las concentraciones límites de las impurezas que pueden ser eliminadas mediante la oxidación a través de la escoria, por ejemplo, la concentración de carbono, fósforo y manganeso.

El poder oxidante de la escoria básica se calcula por el contenido total de hierro en la escoria, incluyendo todos los óxidos de hierro.

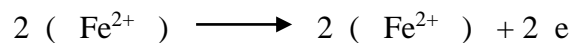
$$\Sigma \text{FeO} = \text{FeO} + 0.9\text{Fe}_2\text{O}_3$$

Figura 2.21. Propiedades químicas de las escorias.

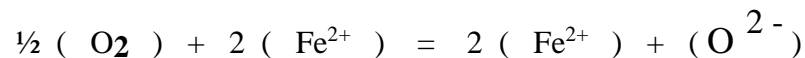
Los procesos de refinación se caracterizan por sus condiciones oxidantes donde la escoria tiene un papel determinante porque a través de ella se suministra el oxígeno y en ella se alojan las impurezas oxidadas. Lo anterior se puede ilustrar con una escoria que contienen Iones Férricos y Ferrosos. El oxígeno en la atmósfera del horno puede existir en forma en O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Este oxígeno pasa a la escoria en forma de anión de acuerdo con la relación:



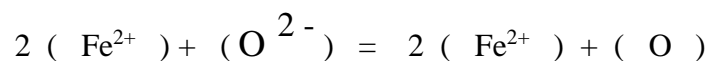
Para mantener la neutralidad eléctrica, esta reacción va a provocar la oxidación de los cationes:



La suma de las reacciones:



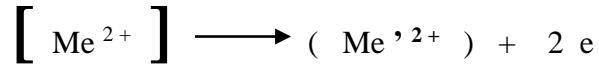
En esta interfase se efectúa la disolución del oxígeno en el baño metálico:



El oxígeno disuelto en forma atómica en el baño metálico es transportado hasta la zona de reacción de las impurezas.

## ⌘ Equilibrio Metal - Escoria

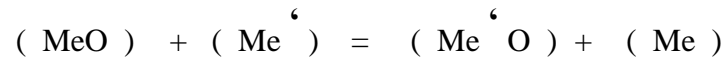
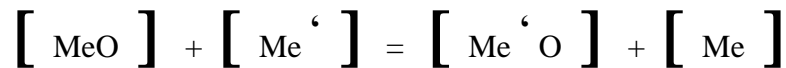
La escoria absorbe las impurezas contenidas en el metal, así como también algunos elementos aleantes, por eso es importante conocer el tipo de interacción metal – escoria. En este caso son útiles las consideraciones termodinámicas en las condiciones de equilibrio. De acuerdo con la Teoría Iónica, el paso de un elemento del metal a la escoria se puede expresar:



Para mantener la electroneutralidad debe existir la reacción paralela:



Cuando se considera la interacción en la interfase metal – escoria se pueden escribir dos reacciones para los mismos componentes en la fase metálica y en la escoria:



Además de sus correspondientes constantes de equilibrio.

Cuando se tienen informaciones sobre los valores de las actividades de los óxidos en la escoria e informaciones de las actividades de los metales en el baño metálico, entonces se puede calcular diferentes relaciones como por ejemplo:

Se puede calcular la concentración de la impureza en el baño metálico  $\left[ \text{Me}' \right]$  se obtiene su concentración dada en la escoria  $(\text{MeO})$ .

Conociendo las actividades de los óxidos en función de sus concentraciones en la escoria y las mismas relaciones para los metales, se puede escoger las concentraciones óptimas del baño.

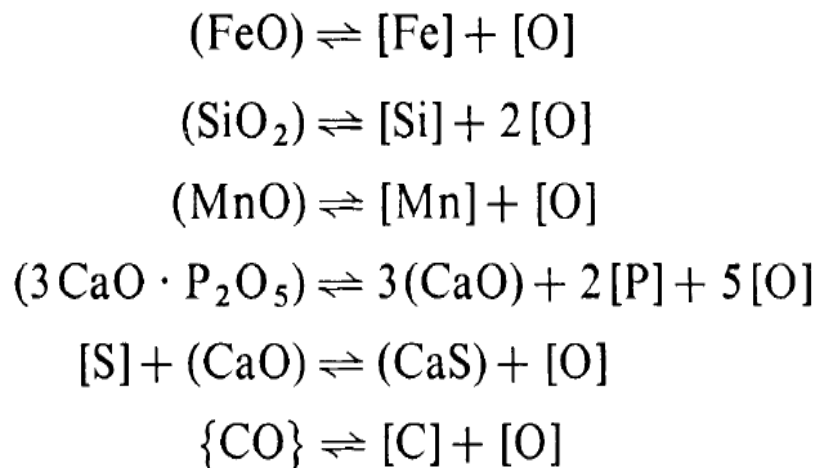


Figura 2.22. Reacciones escoria – metal.



## 2.4. Eliminación de elementos residuales (C, Si, Mn, P, S, etc).

### ☞ Oxidación del carbono

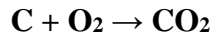
Cualquiera que sea el proceso de obtención del acero, siempre trae consigo la presencia de impurezas, gases, incrustaciones y segregaciones que hacen necesario la implementación de procesos de refinación posterior, comúnmente conocidos como “afino” del acero.

Aunque casi todo el hierro y acero que se fabrica en todo el mundo se obtienen a partir de arrabio producido en altos hornos, hay otros métodos de refinado del hierro que se han practicado de forma limitada. Uno de ellos es el denominado método directo para fabricar hierro y acero a partir del mineral, sin producir arrabio. En este proceso se mezclan mineral de hierro y coque en un horno de calcinación rotatorio y se calientan a una temperatura de unos 950 °C.

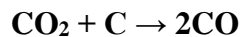
El coque caliente desprende monóxido de carbono, igual que en un alto horno, y reduce los óxidos del mineral a hierro metálico. Sin embargo, no tienen lugar las reacciones secundarias que ocurren un alto horno, y el horno de calcinación produce la llamada esponja de hierro, de mucha mayor pureza que el arrabio.

Cualquier proceso de producción de acero a partir de arrabio consiste en quemar el exceso de carbono y otras impurezas presentes en el hierro. Una dificultad para la fabricación del acero es su elevado punto de fusión, 1400 °C, que impide utilizar combustibles y hornos convencionales. Para superar la dificultad se desarrolló el horno a crisol abierto, que funciona a altas temperaturas gracias al precalentado regenerativo del combustible gaseoso y el aire empleados para la combustión.

En el precalentamiento regenerativo los gases que escapan del horno se hacen pasar por una serie de cámaras llenas de ladrillos, a los que ceden la mayor parte de su calor. En primer lugar, el oxígeno del aire inyectado por las toberas se combina con el carbono y se produce anhídrido carbónico:



Seguidamente, el anhídrido carbónico que se ha formado asciende por la cuba, va reaccionando con el carbono que encuentra y se crea monóxido de carbono:

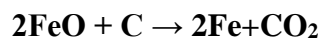


Este monóxido de carbono es el causante de la reducción indirecta del mineral, que tiene lugar en tres etapas. Las reacciones que se producen son:

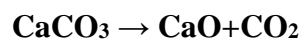


Zona V, o de reducción directa. En esta zona del horno, la temperatura oscila entre los 700 y 1.350 °C, y en ella tienen lugar tres procesos diferentes:

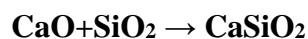
El carbono reduce directamente los óxidos de hierro según las reacciones siguientes:



El fundente, supongamos que sea carbonato cálcico, se descompone:



La ganga se combina con el óxido resultante de la descomposición del fundente y se forma la escoria:



☆ **Relación de equilibrio carbono - oxígeno.**

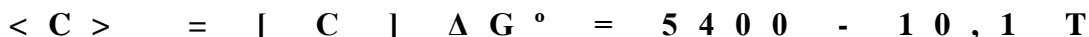
La reacción entre el carbono y el oxígeno disueltos en el baño se plantea de la siguiente forma:



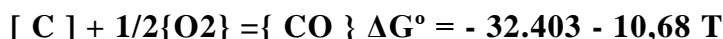
Donde el oxígeno del baño proviene de la inyección de oxígeno gaseoso a través de la reacción:



Como se puede observar y a una temperatura típica de 1.600 °C la facilidad con que el oxígeno gaseoso se disuelve en el baño metálico es elevada. Por otra parte, el carbono proveniente de la materia prima pasa al baño metálico a través de la siguiente reacción:



Si para efectos de cálculo; consideramos la reacción (4):



Con una adecuada combinación de las reacciones anteriores es posible que produzcamos la reacción (1) para generar CO y asumir que estamos propiciando la decarburación. La constante de equilibrio K<sub>c-o</sub> para la reacción:



es:  $K_{c-o} = P_{CO} / h_c \times h_o$

Donde:

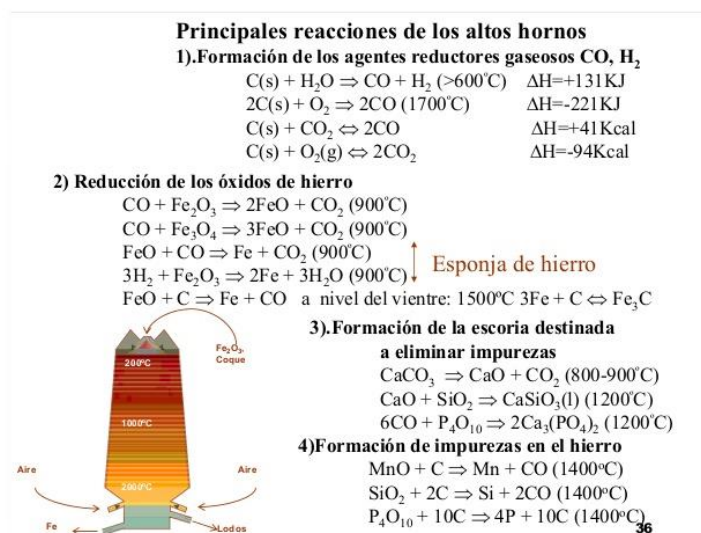
$P_{CO}$  es la presión del CO formado

$h_c$  y  $h_o$  son las actividades henryanas del carbono y del oxígeno respectivamente.

Reacomodando la ecuación anterior y asumiendo condiciones ideales:

$P_{CO} = 1 \text{ at}$

y los coeficientes de actividad henryanos,  $f_c$  y  $f_o$  son iguales a 1.



**Figura 2.23. Reacciones del carbono en el alto horno.**

## ✧ Cinética de la reacción de oxidación del carbono.

La cinética química, que estudia la velocidad de las reacciones, contempla tres condiciones que deben darse a nivel molecular para que tenga lugar una reacción química: las moléculas deben colisionar, han de estar situadas de modo que los grupos que van a reaccionar se encuentren juntos en un estado de transición entre los reactivos y los productos, y la colisión debe tener energía suficiente para crear el estado de transición y transformarlo en productos.

Las reacciones rápidas se dan cuando estas tres condiciones se cumplen con facilidad. Sin embargo, si uno de los factores presenta cierta dificultad, la reacción resulta especialmente lenta.

Las reacciones de oxidación van acompañadas de formación de agua u óxidos de carbono o ambos a la vez, o bien se efectúan por introducción en la molécula de oxígeno elemental o por la reducción de un compuesto oxidante en forma inestable de gran oxidación a otra más estable menos oxidada. Estas reacciones son exotérmicas y van acompañadas de disminución de energía libre.

El equilibrio es, por lo tanto, favorable y prácticamente en ningún caso hacen falta recurrir a medios para forzar la reacción en su totalidad; en realidad hay que tomar precauciones para contener la reacción e impedir la pérdida total del producto por oxidación excesiva.

A pesar del equilibrio favorable, un proceso no será de total utilidad hasta que no se obtenga una velocidad de reacción conveniente. Las medidas que hay que tomar para conseguir una velocidad de reacción y métodos favorables de regulación, han dado lugar a una gran variedad de sistemas de oxidación en uso y, además, la diversidad de sustancias que se pueden someter a procesos de oxidación, ha impuesto también una diversidad de métodos.

Se emplean dos técnicas definidas: métodos en fase vapor y fase líquida.

a) Fase líquida: se utiliza en los casos de sustancias complejas de elevado peso molecular y más o menos estable térmicamente y cuando el agente oxidante no es volátil relativamente. Las temperaturas son bajas o moderadas y la intensidad de oxidación se puede regular por limitación del período de operación, control de la temperatura y variando la cantidad de agente oxidante.

b) Fase vapor: únicamente se pueden realizar con eficacia cuando se trata de sustancias fácilmente volátiles y lo suficientemente estables al calor para resistir la disociación a temperaturas elevadas. También es necesario que el cuerpo resultante sea térmicamente estable y que resista en cierto grado una oxidación continuada. Se pueden emplear catalizadores en fase sólida o fase vapor, junto con oxígeno o aire. Las temperaturas generalmente son elevadas. Las reacciones se regulan variando el tiempo de contacto, la temperatura, proporción de oxígeno o el tipo de catalizador.

## ✧ Termodinámica

En las reacciones de oxidación, sobre todo en aquellas que se realizan con oxígeno elemental, es importante, en el aspecto termoquímico, el calor desprendido. El estado de equilibrio es favorable, así que los problemas principales son la eliminación del calor para mantener la temperatura al nivel conveniente y limitar la oxidación hasta el producto que se pretende obtener, evitando la combustión completa.

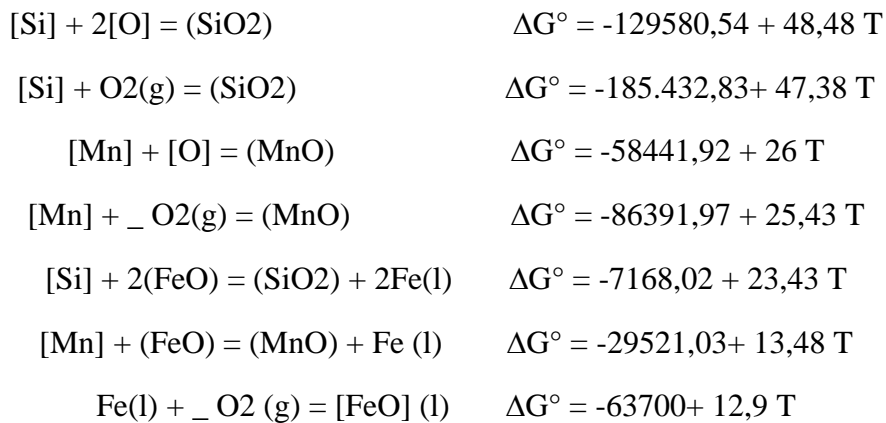
Aparte de esto, no tiene gran importancia el considerar cambios de energía libre y calcular los equilibrios. Los catalizadores se emplean generalmente con el fin de obtener la reacción de oxidación a temperatura tan baja como sea posible y conducirla hacia el producto que se quiere obtener.

La inyección de oxígeno gaseoso a un baño de fundición es un método válido para compensar el calor que se pierde en el proceso de desulfuración que se hace a la fundición para mejorar su calidad metalúrgica. El aprovechamiento del poder termógeno de las reacciones de oxidación de los elementos comúnmente presentes: Fe, Si, Mn, permiten alcanzar temperaturas elevadas en las fundiciones de cubilote en un tiempo relativamente corto seis (6) minutos, sin afectar mayormente el contenido de carbono en la fundición.

Aunque la liberación del calor de la oxidación de los metaloides no es sencilla, por simplificación de los cálculos, se puede asumir que cada elemento reacciona por separado con el oxígeno inyectado, bajo condiciones de presión y temperatura definidas. El estudio se inicia con el concepto de energía libre de formación de óxidos conocida como  $\Delta G^\circ$  y que se expresa:

$$\Delta G^\circ = \Delta H + T \Delta S$$

Mediante esta ecuación fundamental se establecen las expresiones referidas a cada óxido formado de un elemento especial. Así, y considerando los elementos que se oxidan se tiene:



En estas ecuaciones se observan cambios negativos de energía libre de formación, cuando ellas se llevan a cabo de izquierda a derecha, es decir, cuando liberan calor (exotérmica). Por su alta concentración (>90%) el hierro es el primero en oxidarse; su oxidación es intensa y su aporte de calor es importante, sin embargo, el FeO es poco estable y antes la presencia de elementos con mayor afinidad por el oxígeno: Si y Mn, es reducido a su estado metálico. La oxidación del hierro se aprecia con el desprendimiento de humos densos de aspecto rojizo.

La inyección de oxígeno gaseoso a una fundición líquida se ha venido realizando desde hace mucho tiempo para elaborar acero. Son muy conocidos los métodos para producir aceros Bessemer y Thomas mediante la inyección de aire, hasta llegar al proceso LD y la exitosa variante AOD de gran empleo hoy en día en las siderúrgicas para producir aceros de alta calidad. Sin embargo, inyectar oxígeno a una fundición líquida, sin afectar mayormente su contenido de carbono, con el fin de aumentar la temperatura para acondicionarla térmicamente para la realización de tratamientos para mejorar su calidad, o modificar su carbono equivalente para producir una fundición diferente, o mejor, adaptarla para obtener fundición con grafito esferoidal, es poca la información que se consigue.

Además de los efectos ampliamente conocidos que la inyección de oxígeno gaseoso produce en las características del metal líquido, el efecto positivo que ejerce en la eliminación de ciertos elementos trazas como el Vanadio, Titanio y Niobio, entre otros, que se encuentran en las cargas metálicas del cubilote, como consecuencia del uso de chatarra de acero.

La remoción de estos elementos trazas se explica por la elevada energía libre negativa de los titanatos de Ca, niobanatos o vanadatos formados en el proceso de oxidación, en un medio constituido por escorias formadas por cal, espatofluor y/o carbonato de sodio.

## ⌘ Oxidación del silicio.

En general, la cinética del proceso es muy rápida. Todos estos elementos, incluido el carbono, se oxidan desde el inicio aunque con diferentes intensidades.

Así, se indica que en los inicios del soplado la oxidación del silicio es más rápida que la del carbono y la del manganeso; por esto, la disminución del contenido del carbono es poco significativa, sin embargo, cuando el valor del porcentaje de silicio es menor que uno, se intensifica su oxidación.

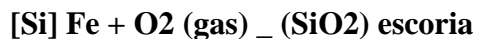
Si la inyección del oxígeno gaseoso a la fundición se realiza a altas velocidades, se produce una intensa agitación que favorece la cinética de las reacciones.

El único factor determinante de la velocidad de oxidación es la transferencia de masa del elemento oxidante hacia el frente de oxidación formado, por esta razón, los métodos de inyección de oxígeno dentro del baño son más eficientes.

El rendimiento del oxígeno inyectado con relación al utilizado en la oxidación aumenta un 40 % en la oxidación del Si, Mn y Fe en estos procesos.

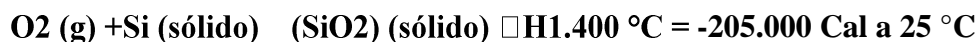
### ✧ Consumo de Oxígeno

Consideremos una fundición líquida a una temperatura de 1.400 °C. A esta temperatura los elementos silicio y manganeso se encuentran en solución en el hierro y el oxígeno se encuentra en estado gaseoso. Si se toma como ejemplo el silicio, su oxidación se expresa:



Si se ignoran las reacciones de la sílice con otros constituyentes de la escoria, la reacción anterior se divide en:

Calor de formación:



Calor latente de fusión:



Calor de disolución en el Fe líquido:



En total, el calor de reacción a 1.400 °C será aproximadamente de 187.000 Cal/mol de silicio. Si se toma para el cálculo una tonelada de fundición, la oxidación de 0,01% Si que equivale 3,56379 moles de silicio, producirá 666,430 KCal.

Ahora, como por cada mol de Si se requiere de una mol de O<sub>2</sub>, se necesitarán 0,114 Kg de O<sub>2</sub> para oxidar 0,01% Si. A 1.400 °C de temperatura, el calor requerido para elevar la temperatura del oxígeno a la temperatura de reacción (temperatura del baño), se determina:

$$Q_p = m C_p \Delta T$$

En donde:

$m$  = Cantidad de oxígeno inyectado (0,114 Kg).

$C_p$  = Calor específico del oxígeno = 0,225 KCal/Kg/°C para un rango de temperatura entre 20 y 1.400 °C.

$\Delta T$  = 1.400 °C – 20°C.

Se obtiene

$$Q_p = 40,1166 \text{ KCal.}$$

Luego el calor neto de la reacción de oxidación de 0,01%Si por tonelada de fundición será de 626,314 Kcal. Este calor permite calcular el aumento teórico de la temperatura de la fundición, mediante la expresión:

$$\Delta T = Q_p / m C_p = 3,13^\circ\text{C}$$

En donde:

$Q_p = 626,314 \text{ KCal}$

$m = 1.000 \text{ Kg de fundición}$

$C_p = 0,2 \text{ KCal / Kg}^\circ\text{C}$

De esta manera se determina el aumento de temperatura por la oxidación del cualquier elemento presente en la fundición.

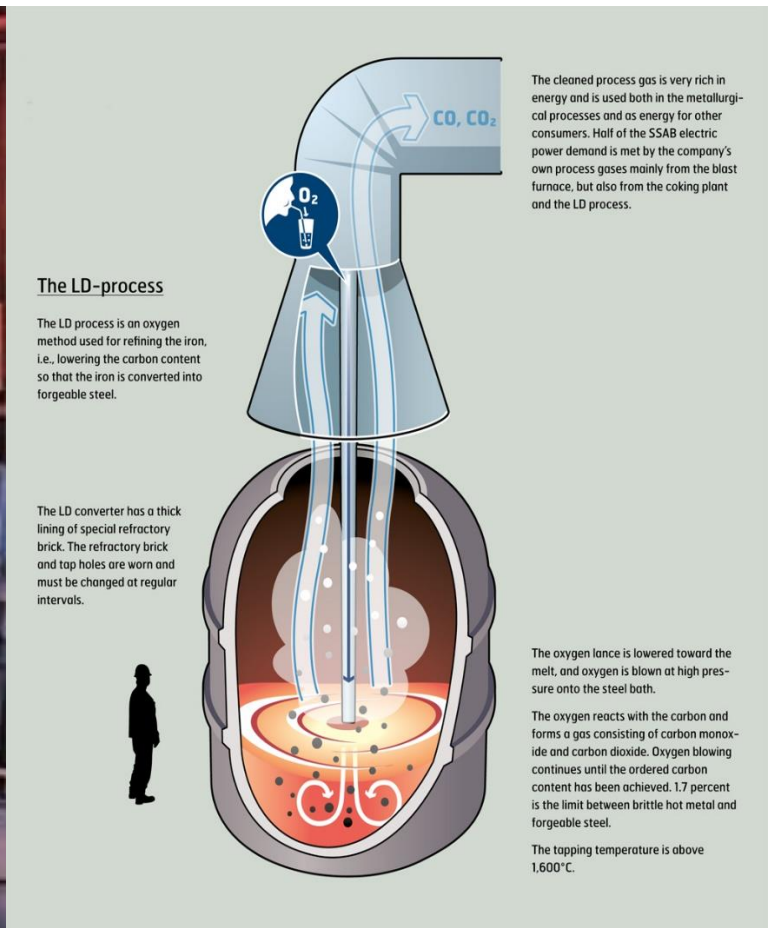
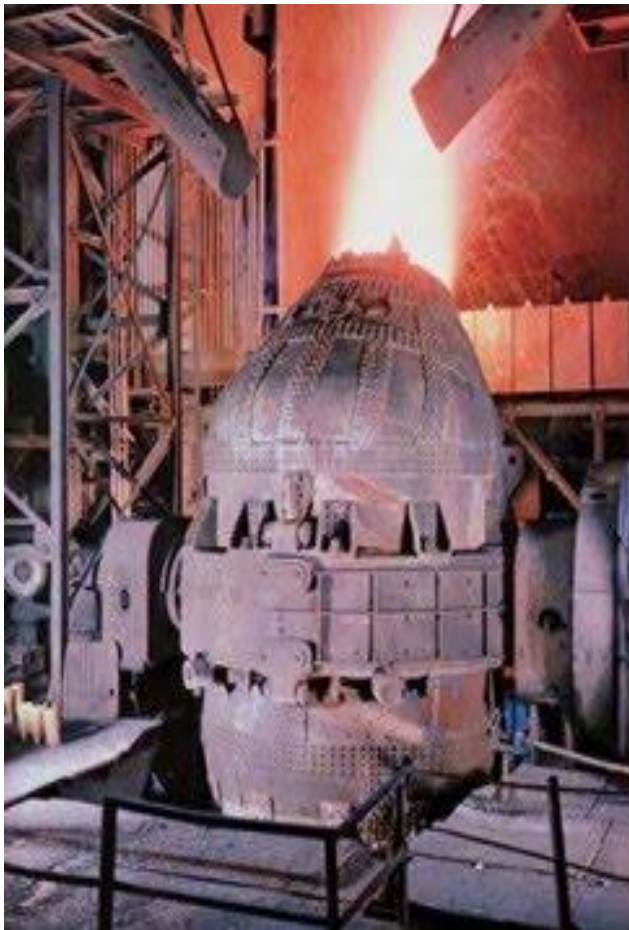


Figura 2.24. Convertidor Bessemer y LD.

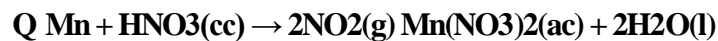
## ⌘ Oxidación del Manganeso.

El manganeso se oxida con facilidad en el aire para formar una capa castaña de óxido. También lo hace a temperaturas elevadas. A este respecto su comportamiento es más parecido a su vecino de mayor número atómico en la tabla periódica (el hierro), que al de menor número atómico, el cromo.

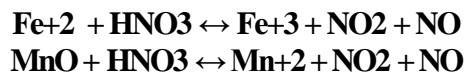
El manganeso es un metal bastante reactivo. Aunque el metal sólido reacciona lentamente, el polvo metálico reacciona con facilidad y en algunos casos, muy vigorosamente. Cuando se calienta en presencia de aire u oxígeno, el manganeso en polvo forma un óxido rojo,  $Mn_3O_4$ . Con agua a temperatura ambiente se forman hidrógeno e hidróxido de manganeso (II),  $Mn(OH)_2$ . En el caso de ácidos, y a causa de que el manganeso es un metal reactivo, se libera hidrógeno y se forma una sal de manganeso (II). El manganeso reacciona a temperaturas elevadas con los halógenos, azufre, nitrógeno, carbono, silicio, fósforo y boro.

En el acero, el manganeso mejora las cualidades de laminación y forjado, resistencia, tenacidad, rigidez, resistencia al desgaste, dureza y robustez.

1) Oxidación del manganeso en acero:



Reacciones secundarias:

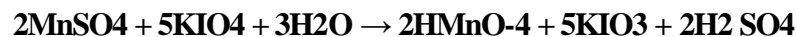


2) Enmascarado al  $\text{Fe}^{+3}$  (acomplejado)



Ácido fosfórico color amarillo Solución incolora

3) Oxidación final del manganeso



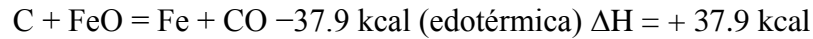
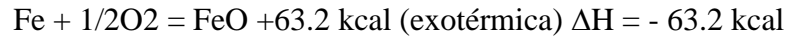
Ecuación iónica:



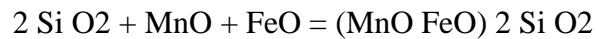
Una vez en posición vertical el convertidor, se puede considerar que comienza la fase de afino de la fundición que dura aproximadamente 15 minutos. En los primeros momentos de esta fase, se produce la oxidación del hierro, por ser el elemento que se encuentra en mayor cantidad, y se inicia la oxidación del silicio que provoca una rápida elevación de la temperatura, pasando el acero en esta fase, que dura unos 5 minutos, de 1250 a 1650°C aproximadamente. Casi al mismo tiempo que el silicio, pero con un ligero retraso, se realiza también la oxidación y eliminación de parte del manganeso.

Es interesante destacar que en este proceso no se emplea ningún combustible auxiliar para aportar calor a la operación, lo que aporta el calor necesario es el proceso de oxidación de los elementos por acción del oxígeno que está presente en el aire que se sopla por el fondo.

La oxidación de los diferentes elementos se realiza de acuerdo con las siguientes reacciones:



La sílice ( $\text{Si O}_2$ ) y el óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ) que se forman al oxidarse el silicio y el manganeso, se combinan con el óxido de hierro ( $\text{FeO}$ ) produciéndose una pequeña cantidad de escoria fluida de carácter ácido, de acuerdo con la siguiente reacción:



Al final de la operación, el peso de la escoria es aproximadamente de 5 al 10% del peso total de la carga y su composición aproximada es:

$\text{Si O}_2 = 60\%$ ,  $\text{MnO} = 20\%$ ,  $\text{FeO} = 15\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  el resto.

El baño de acero al final del proceso de soplado tiene una temperatura de  $1650^\circ\text{C}$  y la siguiente composición:

$\text{C} = 0.08\%$ ,  $\text{Mn} = 0.02\%$   $\text{Si} = 0.05\%$



**Figura 2.25. Escoria de alto horno.**



## ⌘ Eliminación del fósforo.

El acero contiene hasta 2% de carbono y ciertas cantidades de silicio y manganeso y también impurezas nocivas: fósforo y azufre, las cuales no se pueden eliminar por completo del metal por los métodos metalúrgicos. Aparte de estas impurezas los aceros pueden contener algunos elementos de aleación: cromo, níquel, vanadio, titanio y otros

**CUADRO 1.- Composición del mineral de hierro empleado en el proceso HYL**

<i>Sustancia</i>	<i>Porcentaje en masa</i>
Hierro	67%
Oxígeno (en el hierro)	67%
Fósforo	0.05%
Azufre	0.02%
Óxido de calcio	1.8%
Óxido de magnesio	0.75%
Óxido de aluminio	1.03%
Óxido de silicio	1.3%
Impurezas	1.1%

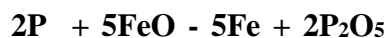
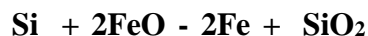
### ☆ *Procesos físico-químicos.*

En el trabajo de fundición de ciertos hornos o convertidores, la oxidación de las impurezas se produce por procesos físico-químicos que se desarrollan entre los gases del horno- escoria y entre escoria-metal. Note que el contacto de los gases de la combustión es solo con la capa de escoria, y por ello esta se calienta en primer lugar. Con una capa excesiva de escoria o con escoria de difícil fusión el calentamiento del metal se dificulta.

Correspondientemente, las cualidades de la escoria y su cantidad influyen considerablemente sobre la marcha de la fundición. Lo que obliga a separar de vez en cuando parte de la escoria producida, y a utilizar un fundente adecuado para fundir los óxidos y hacerlos flotar en la masa del metal fundido como escoria.

Al iniciar la fundición, y durante la fusión del metal ("*baño frío*") el primero que se oxida es el Fe y luego este al Si, Mn, y P.

Según las reacciones:

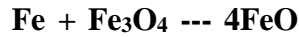


De estos óxidos y por el fundente se forma la escoria, después por debajo de la capa de la escoria se oxidan el resto de las impurezas.

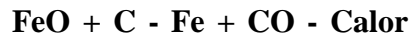
La fuente principal de oxígeno para la oxidación de las impurezas es el FeO que se encuentra en la escoria. El óxido ferroso de la escoria reacciona con el oxígeno de los gases del horno según la reacción:



Esta reacción genera calor por eso la escoria se puede oxidar activamente a temperaturas del horno relativamente bajas. Los óxidos superiores que se forman se difunden a través de la escoria hacia el metal de abajo y lo oxidan según la reacción:



El óxido ferroso regenerado se disuelve en el metal y oxida las impurezas que contiene, La oxidación del hierro en "baño frío" se efectúa de un modo más enérgico, pero la reducción del óxido ferroso por el carbono presente suele ser mas lenta, ya que esta reacción consume calor:



Esta necesidad energética del proceso se suplente adicionando más combustible para calentar el metal. Cuando se calienta el metal ("baño caliente") se invierten las actividades, la oxidación de la escoria suele ser mas lenta, mientras que la reducción del óxido de hierro por el carbono suele ser mas enérgica y el baño puede ebullicar debido a la generación del CO, esto hace que el metal se mueva y se mezcle en el baño favoreciendo su calentamiento homogéneo y rápido.

De esto se concluye que:

- Una temperatura baja del baño contribuye a la oxidación de la escoria y del metal que se encuentra por debajo.
- Una temperatura alta favorece la obtención de escoria y metal poco oxidados.

En consecuencia manejando la temperatura en el espacio activo del horno se pueden dirigir los procesos de reducción-oxidación en su interior y obtener un acero de cualidades y características deseadas en cuanto a contenido de impurezas y cantidad de carbono.

En los hornos o convertidores se pueden tratar los desechos sólidos de la producción, la chatarra ferrosa, obtener exactamente una composición química dada del acero, desoxidar bien el metal, obtener simultáneamente gran cantidad de metal homogéneo e incluso obtener mas cantidad de metal que el vertido originalmente en el horno (hasta 105%), ya que se puede usar parte de mena como aditivo ventajoso al horno, pero paralelamente también tiene sus deficiencias, ya que los gases participan en los procesos químicos, oxidando, simultáneamente con las impurezas comunes, a otros elementos de aleación que hay en el metal (vanadio titanio y otros) y saturando el metal. A consecuencia de esto se dificulta la obtención de aceros aleados.

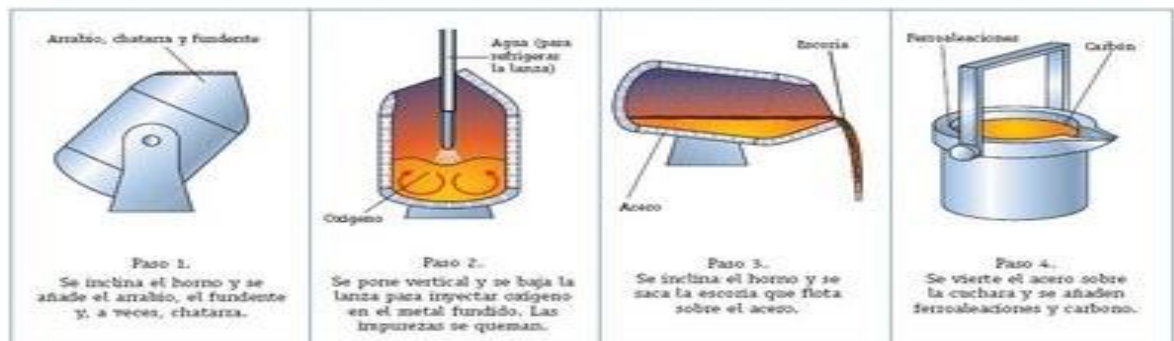


Figura 2.26. Convertidor para eliminación impurezas del arrabio.

## ⌘ Eliminación del azufre por medio de la escoria.

El arrabio suele contener bastantes impurezas no deseables, y es necesario someterlo a un proceso de afino en hornos llamados convertidores. La desulfuración es posible en el proceso Thomas y se produce durante el sobresoplado a partir del momento en que la escoria está suficientemente fluida y la cal participa activamente en la reacción. El azufre se elimina mejor cuanto más básica sea la escoria y menos óxido de hierro contenga. Es posible bajar de 0.12 a 0.06%.

Para conseguir todavía mas bajos contenidos de azufre, ha sido práctica frecuente en los procesos Thomas acentuar la desulfuración del arrabio a su salida del Alto Horno; para ello se utiliza la práctica de desulfurar el arrabio en el canal o en la cuchara con sosa o carbonato sódico con lo que se consigue eliminar del 30 al 50% del azufre de la fundición.

Los elevados precios energéticos y los gastos para la eliminación de los residuos de acerías han incrementado el atractivo de instalaciones de insuflado en alto horno para estos materiales. Para el proceso en alto horno, hay una técnica fiable de insuflado de reactivos de diferente naturaleza, como el carbono, los plásticos recuperados, el óxido de titanio, los minerales finos y los polvos de filtro.

Como ejemplo de aplicación para instalaciones de insuflado en alto horno pueden citarse:

- El insuflado de óxido de titanio para aumentar de forma controlada la vida de los revestimientos refractarios
- La utilización de plásticos recuperados para generar gas reductor como alternativa barata al coque y al fue-oil.
- La inyección de polvos de filtro procedentes de la industria del acero.

Existen instalaciones de insuflado metalúrgico para:

- ✓ El proceso en alto horno
- ✓ La desulfuración de arrabio
- ✓ El tratamiento del acero
- ✓ La optimización de la calidad de las escorias de acerías
- ✓ El reciclado de los polvos de filtro



**Figura 2.27. Equipo de Insuflado**

El insuflado de reactivos en forma de polvo es un procedimiento muy efectivo y barato para eliminar los fenómenos acompañantes no deseados en el acero y para la aleación del mismo. Las instalaciones de insuflado de pueden utilizarse con cualquiera de los agentes desulfurantes comerciales, como la cal, el carburo cálcico y el magnesio, permitiendo procesos de mono-, co- y de multi-inyección.

El dispositivo para la desulfuración de arrabio en una reguera de sangrado de un alto horno, con adición de un agente de desulfuración, caracterizado por un recipiente revestido de modo refractario con un orificio de entrada y un orificio de salida, cuya superficie interna inferior se encuentra aproximadamente a la altura de la superficie de fondo interna del recipiente; por un zorro unido con un canal con el orificio de salida, que tiene una arista de rebosadero para el arrabio; y por un órgano agitador de por sí conocido, susceptible de girar alrededor de su eje vertical, que está provisto con un motor para girar alrededor de su eje vertical, que está apoyado en la parte superior del recipiente y que se extiende desde arriba hacia dentro del recipiente.



### Metalurgias secundarias

- Su objetivo es completar las operaciones de afino ajustando las concentraciones de impurezas de forma que permitan cumplir las exigencias técnicas propias del tipo de producto a fabricar con el acero
- Las principales operaciones son:
  - Ajuste de las concentraciones de los elementos de aleación
  - Descarburación
  - Desulfuración
  - Defosforación
  - Desoxidación
  - Limpieza
- Estas operaciones suelen efectuarse en las propias cucharas de colada con adaptaciones especiales para el calentamiento, control de las atmósferas, inyección de gases, etc.

**Figura 2.28. Instalación de insuflado para la metalurgia secundaria**

El procedimiento para la desulfuración de arrabio comprende las siguientes operaciones:

- Primera. Se introduce una lanza de inyección en la masa fundida de arrabio hasta una profundidad adecuada;
- Segunda. Se inyecta en el arrabio, a través de la lanza, un agente desulfurante constituido por una mezcla formada por un 50 a un 90 por 100 en peso de diamidocal, efectuándose la inyección de dicho agente desulfurante con ayuda de un gas portador, en una cantidad de al menos, siete litros de gas por cada kilogramo de agente desulfurante.
- Tercera. Se deja que el agente desulfurante actúe sobre la masa fundida de arrabio durante el tiempo necesario hasta la completa desulfuración de la misma.
- Cuarta. Se produce la combustión y desulfuración (eliminación de azufre) mediante la entrada de aire.

Y por último se separan dos fracciones: la escoria y el arrabio: hierro fundido, que es la materia prima que luego se emplea en la industria.

Con el fin de mejorar la calidad del acero en cuanto a su contenido de azufre, se requiere que el arrabio principal elemento de los componentes de la carga del convertidor tenga un bajo contenido de Mn para obtener este bajo contenido de S e incrementar la producción del horno alto.