

# PRODUCCION DE METALES FERROSOS





# **UNIDAD II**

## **REFINACIÓN**

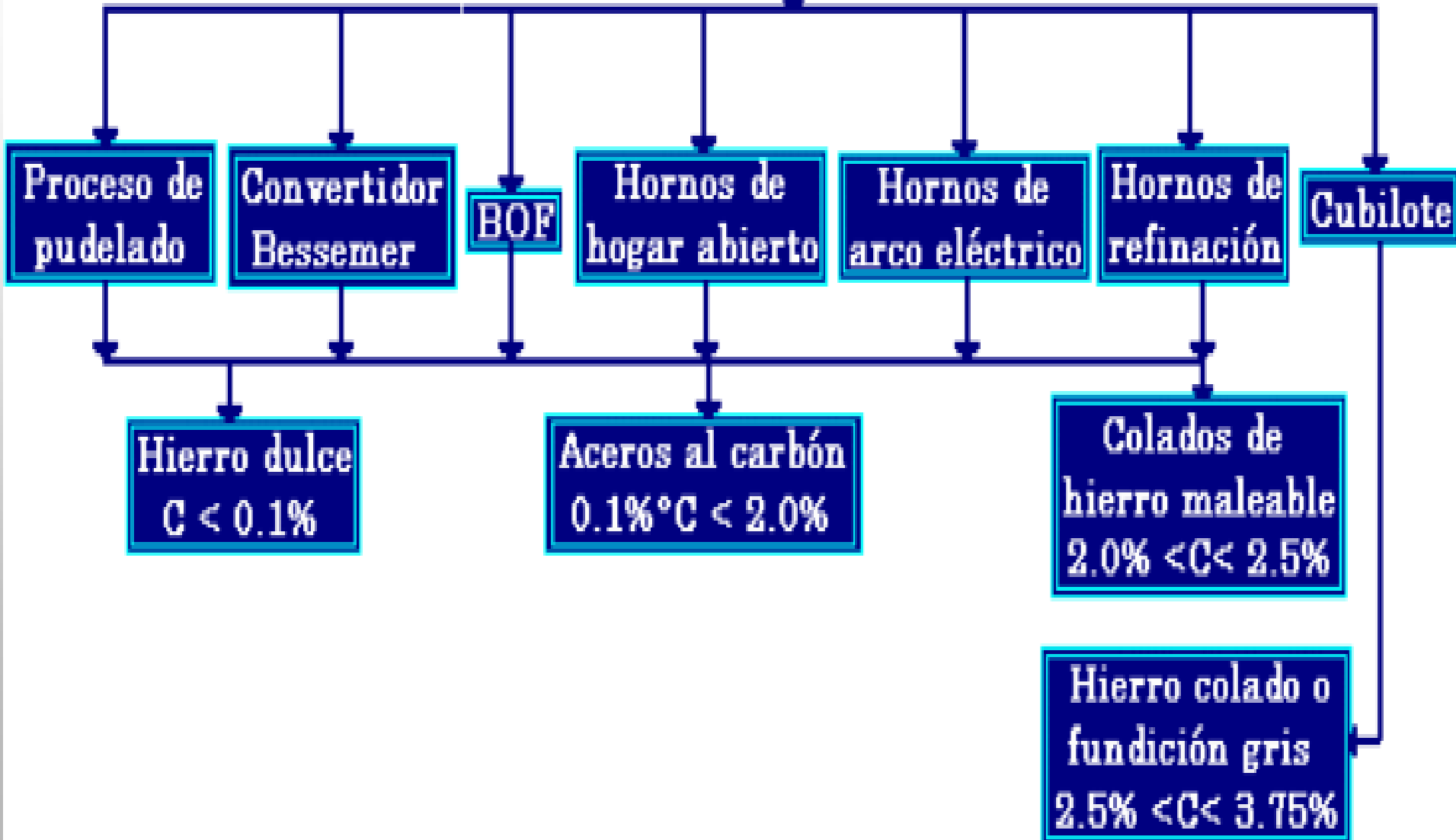
### **DEL HIERRO**

#### **2.1. FUNDAMENTOS FISICOQUÍMICOS DE LA REFINACIÓN.**



- **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.**

Arrabio líquido  
o sólido

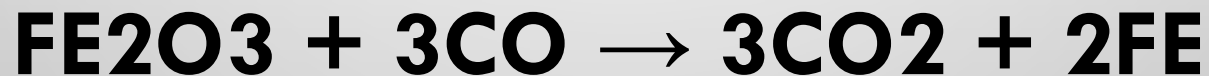


## COMPOSICIÓN TÍPICA.

### Composición del arrabio :

- 92% de hierro,
- 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
- algunas partículas de azufre.

- 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:



- 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.

## REFINACIÓN DEL HIERRO PARA OBTENCIÓN DE ACERO.

El  $O_2$  reacciona con las impurezas y permite su disminución:

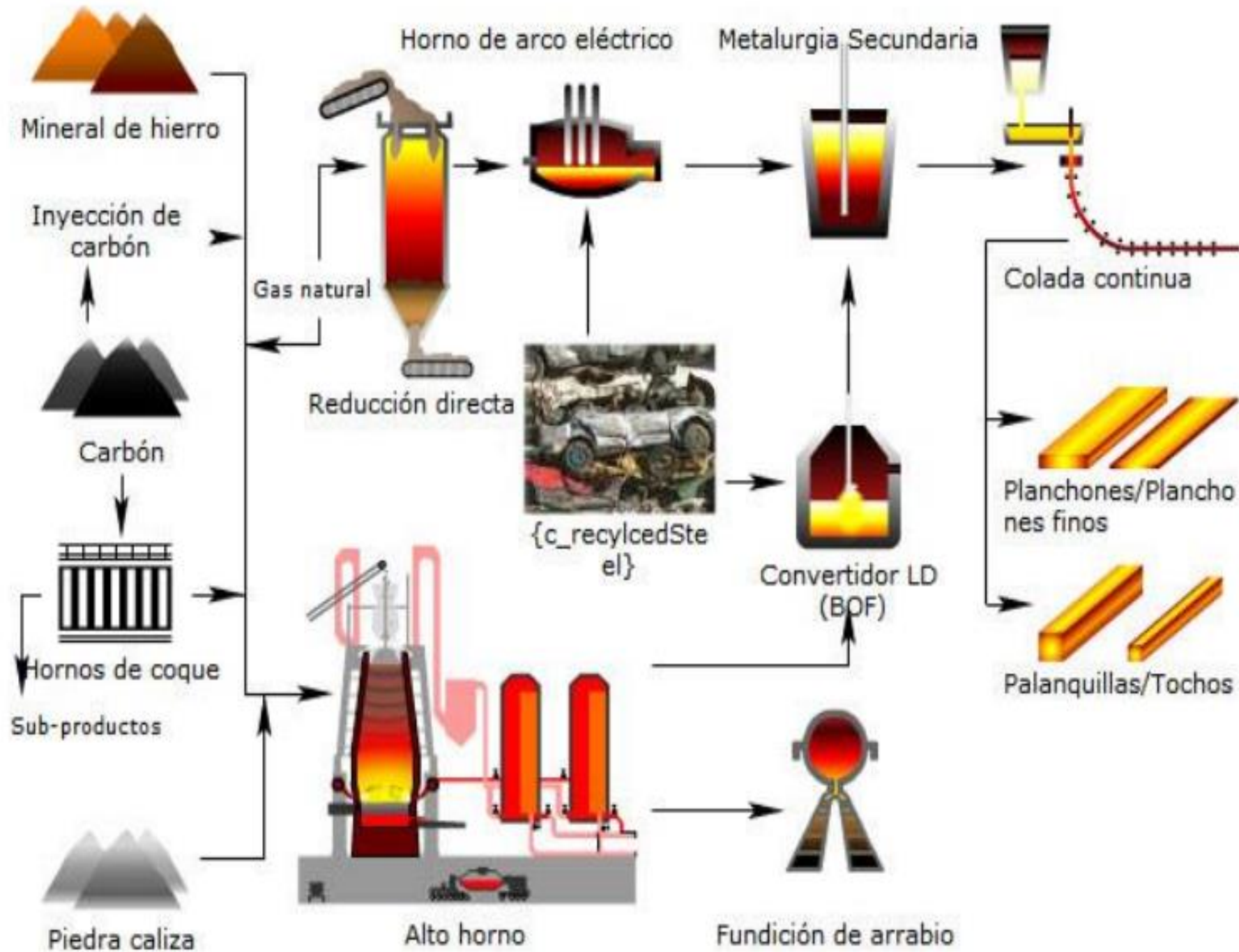
C y S se eliminan como  $CO_2$  y  $SO_2$ .

El Si forma  $SiO_2$ , que se adhiere a la escoria, los óxidos metálicos forman silicatos con el  $SiO_2$

La presencia de CaO ayuda a la eliminación del P, formándose el  $Ca_3(PO_4)_2$ .



- **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.**
- **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.**



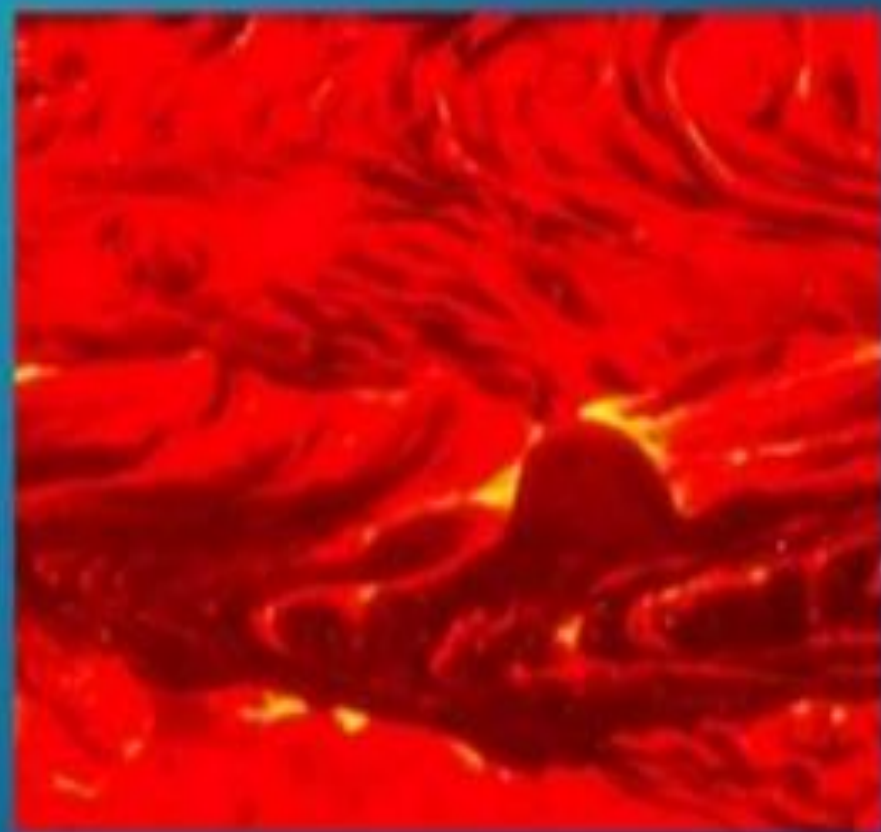
Es el sub producto de la fabricación del arrabio en el alto horno se suele decir "No se hace hierro en el alto horno, se hace escoria". Es decir, que si el horno produce "buena escoria», el funcionamiento del horno y el arrabio obtenido serán también buenos.

Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	18 a 38 %
---------------------------	-----------

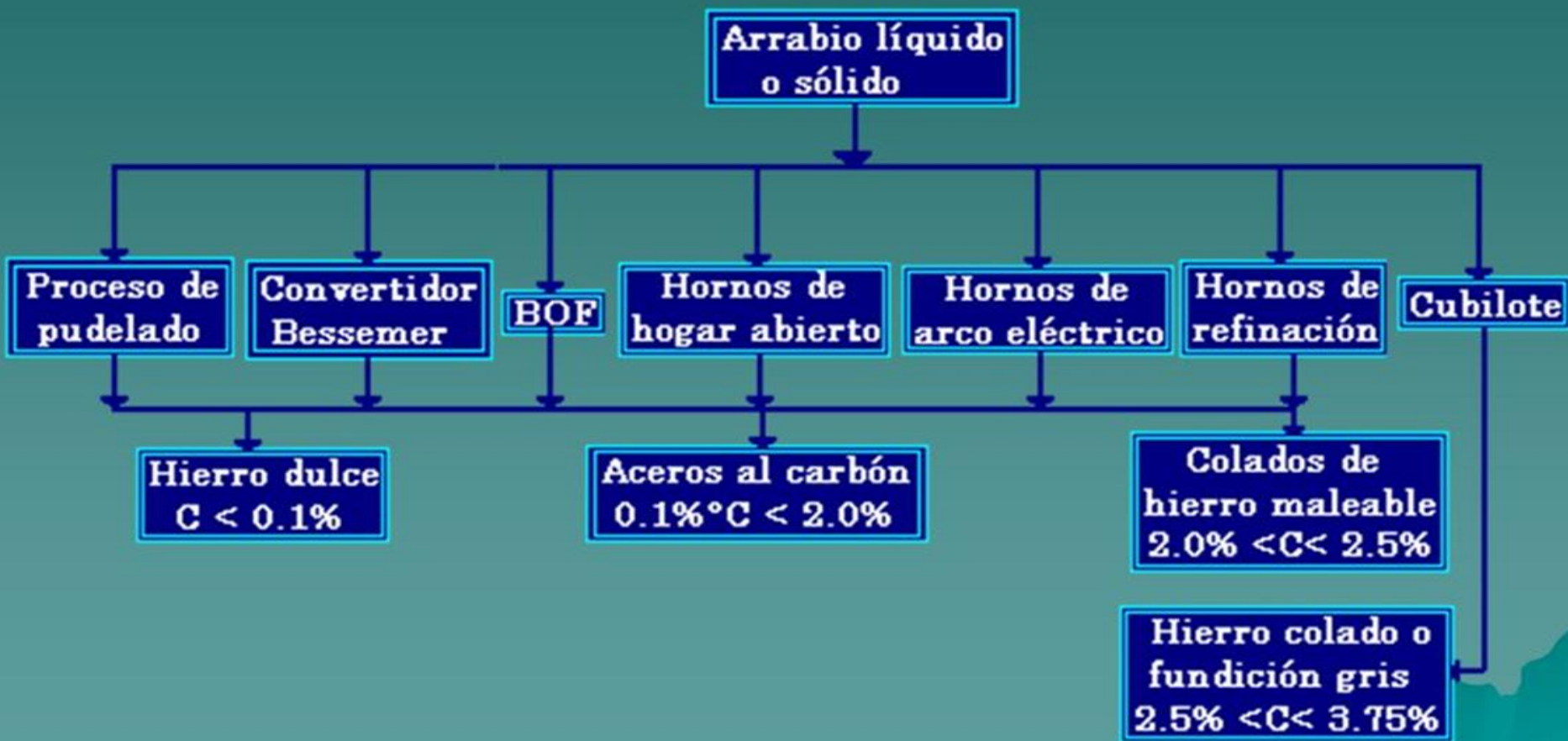
Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	8 a 27 %
-------------------------------------	----------

Cal ( $\text{CaO}$ )	30 a 50 %
----------------------	-----------

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



❖ 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



## β Fisicoquímica 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 CO<sub>2</sub>
- ✓ 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se reduce a 400 °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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se reduce a su vez entre 600 °C y 700 °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 °C pueden existir en equilibrio los cuatro cuerpos: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, CO y CO<sub>2</sub> con proporciones convenientes de CO y CO<sub>2</sub>.

- ✓ 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.

# DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIERRO Y ACERO

- 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. a continuación se presentan los principales procesos de fabricación de los hierros y aceros comerciales.



# PROCESO DE PUDELADO

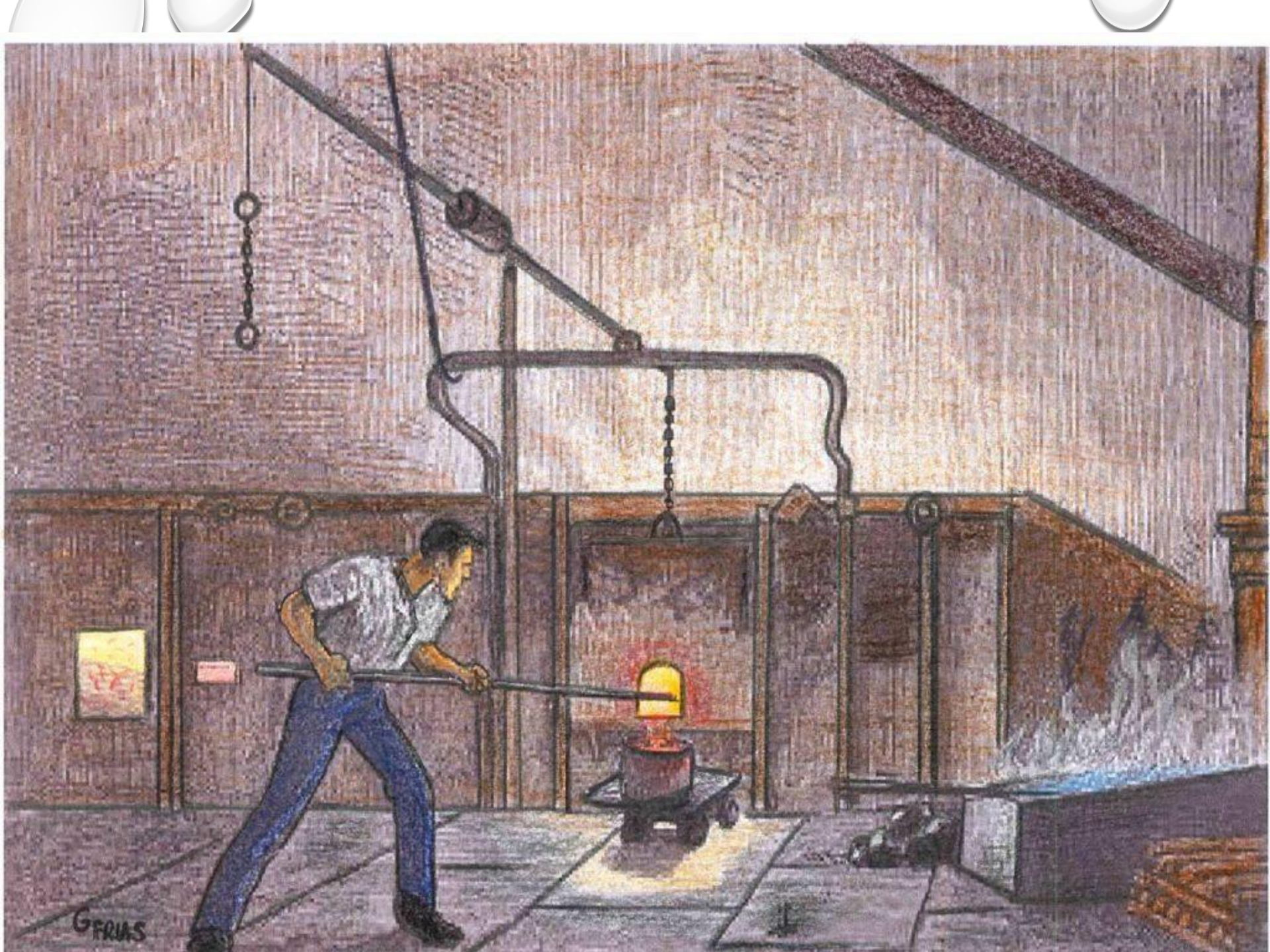
- La pudelación, también llamada pudelado o pudelaje, es una técnica de refinado del hierro que se produce en los altos hornos, mediante la que se consigue rebajar el contenido de carbono hasta un porcentaje muy bajo y, sobre todo, eliminar casi todo el azufre, por lo que el hierro resultante ya es hierro forjado.
- Durante la pudelación, el metal fundido se remueve o bate dentro de un horno de reverbero, para conseguir airearlo.



# PROCESO DE PUDELADO

El hierro dulce es un metal que contienen menos del 0.01% de carbono y no más de 0.003% de escoria. Para su obtención se requiere del proceso conocido como pudelado, el que consiste en fundir arrabio y chatarra en un horno de reverbero de 230 kg, este horno es calentado con carbón, aceite o gas.

Se eleva la temperatura lo suficiente para eliminar por oxidación el carbón, el silicio, y el azufre. Para eliminar todos los elementos diferentes al hierro, el horno de pudelado debe estar recubierto con refractario de la línea básica (ladrillos refractarios con magnesita y aluminio).



GERIAS

- En la pudelación, el hierro colado o fundición se pasa a un largo horno de reverbero cerrado, antes de que se enfríe, donde entra en contacto con escorias o chatarra de óxido de hierro. en este horno, el mineral era removido por unos obreros llamados pudeladores, equipados con largas palas. las impurezas ardían (carbono, azufre) o eran arrastradas junto con las escorias.

Existen Dos Tipos De Pudelación:

- Seca o fría, en el que las escorias se apilaban sobre solera de arena. es un método más primitivo.
- Caliente o húmedo, efectuado sobre solera de fundición refrigerado por aire. fue desarrollado por baldwin rogers en 1818. posteriormente, hacia 1825, se recubrió de un revestimiento básico.

# HORNO DE PUDELADO

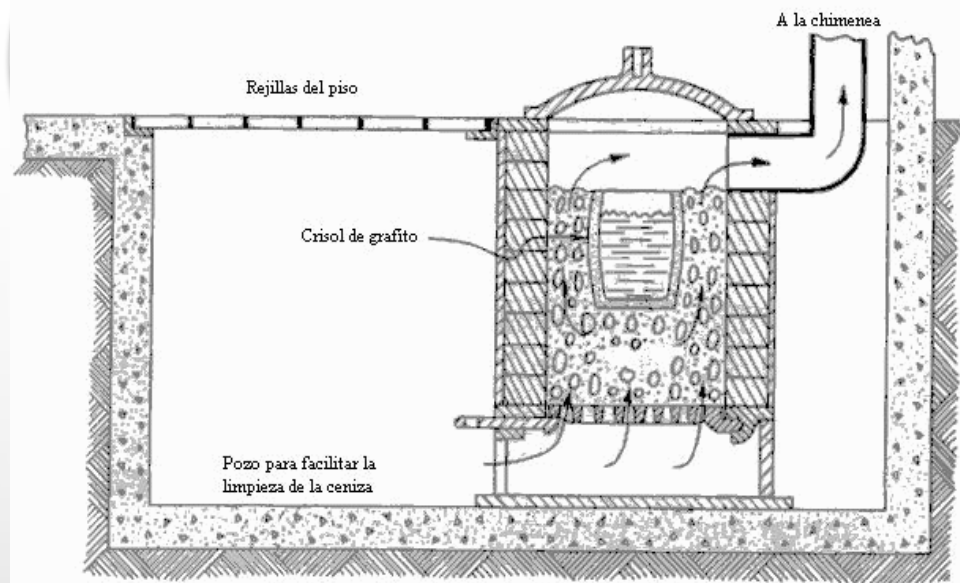




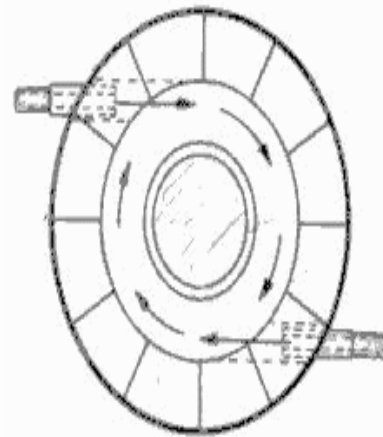
# HORNOS DE CRISOL

- **El proceso de crisol es el proceso más viejo para la fabricación de acero, pero éste, hoy en día se usa muy poco excepto en fundiciones no ferrosas. los crisoles se hacen en general de una mezcla de grafito y arcilla. son completamente frágiles cuando se enfrían, debiendo ser manejados con cuidado, poseen resistencia considerable cuando están calientes. los crisoles son calentados con coque, aceite o gas natural y deben sujetarse con unas tenazas especiales ajustadas para prevenir daños. el hierro dulce, metal enjuagado, chatarra de acero, carbón vegetal y ferroaleaciones constituyen la materia prima para la fabricación de acero por este proceso. estos materiales son colocados en crisoles que tienen una capacidad de más o menos 50 kg y son fundidos en un horno regenerativo.**

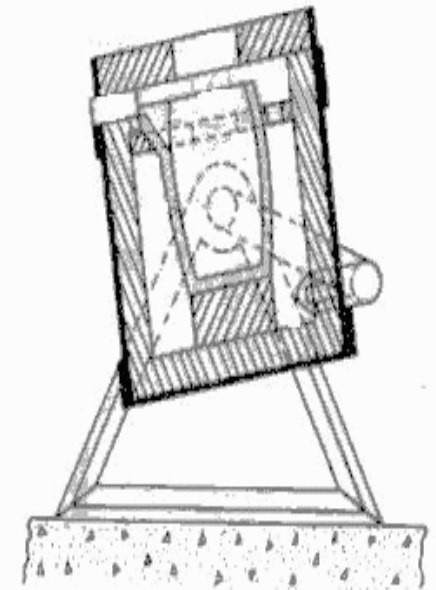




*Horno estacionario con coque*



*Vista de planta del horno mostrando la colación de los quemadores para funcionamiento con aceite o gas.*



*Horno bascular calentado con gas.*

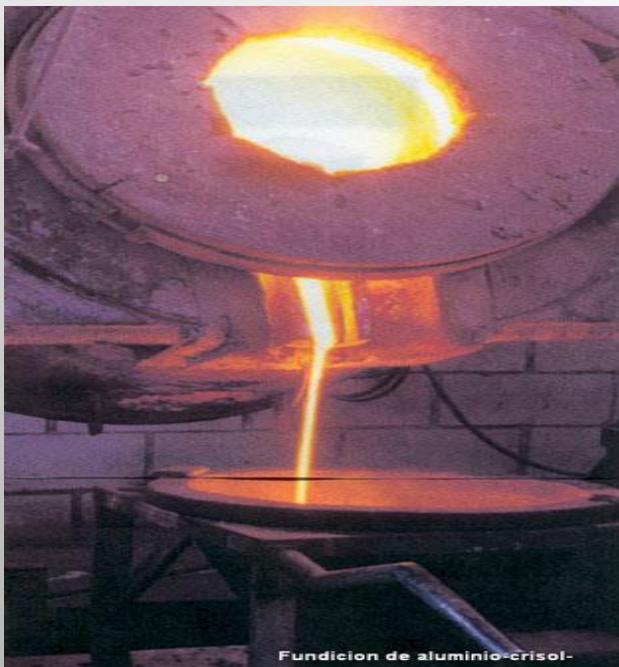


FIG. 2. Hornos de Crisol

# HORNO DE CUBILOTE

- **Este es un tipo de horno cilíndrico vertical de aproximadamente 6 metros de alto, el cual lleva los metales en el colocados, hasta el estado líquido y permite su colado, puede ser utilizado para la fabricación de casi todas las aleaciones de hierro, tiene ventilación forzada por toberas ubicadas en la parte inferior del mismo.**
- **El material se distribuye en forma de capas de aproximadamente 30 o 40 cm en su interior, alternado con carbón el cual permite que el proceso sea continuo.**
- **Este tipo de horno esta recubierto de material refractario en su interior, el cual debe ser inspeccionado antes de cada carga ya que debido a la temperatura que se evidencia en su interior ( aprox. 1500 C) podría perforar la estructura tubular y caer sobre los operarios que se encuentran realizando el proceso de colado en la base del horno.**

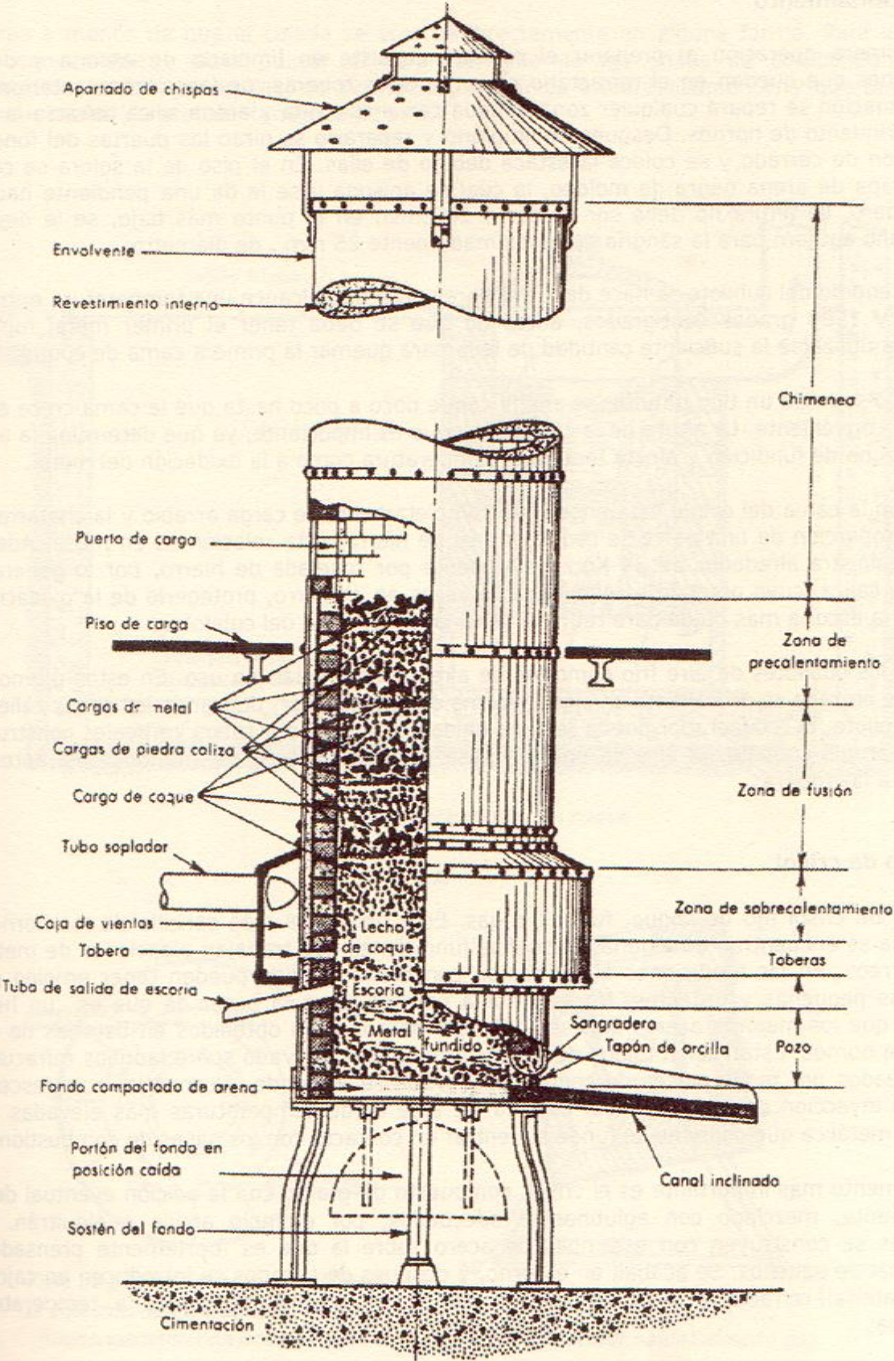
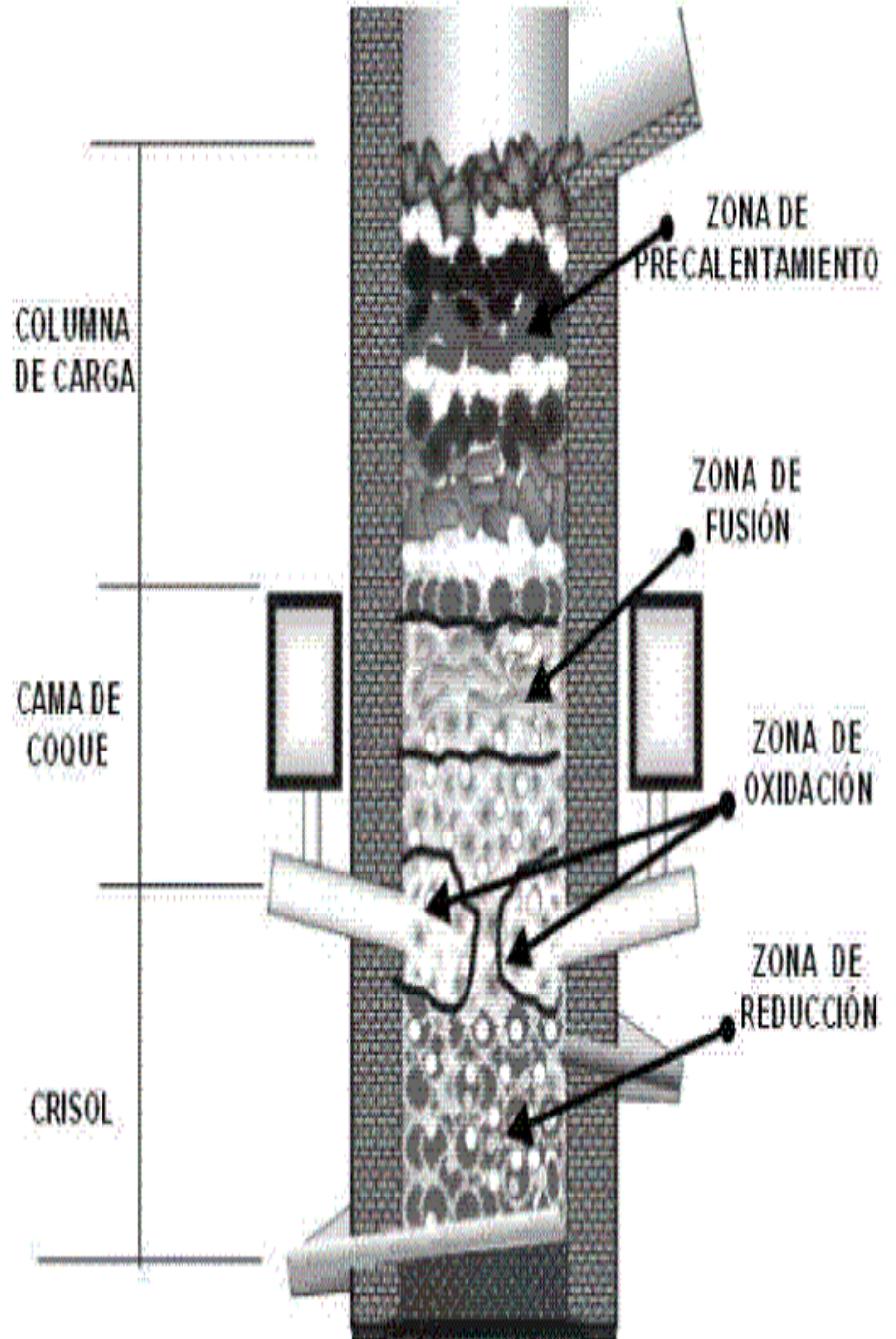


Figura 2.9 Horno de Cubilote



• **Este material refractario esta usualmente constituido por ladrillos refractario que como tales tiene caras lisas, y son muy resistentes a la temperatura y la abrasión, su precio suele ser superior a 10 veces el del ladrillo convencional, se los suele clasificar según su composición en 4 grandes grupos; los ácidos aquellos que contiene arcilla, sílice y sulfato de aluminio, suelen ser más baratos que el resto y mientras más sílice son más resistentes al metal.**



## • DESCRIPCIÓN

- Los colados de hierro, se hacen volviendo a fundir chatarra junto con arrabio, en un horno llamado cubilote. la construcción de este horno es simple, de operación económica y funde hierro continuamente con un mínimo de mantenimiento. de vez en cuando el metal se funde con el combustible, algunos elementos se aprovechan mientras otros se pierden. el cubilote es un horno que funciona con combustible sólido y en el cual la carga metálica, el combustible y el carburante están en íntimo contacto entre sí.



## **• CONSTRUCCIÓN**

- El cubilote consiste en un tubo de acero vertical con una altura de 10 mts., aproximadamente y un diámetro que varía entre 4 y 6 mts., recubierto con material refractario: ladrillo refractario, con la disposición necesaria para introducirle una corriente de aire cerca del fondo. todo el cubilote descansa sobre una placa circular que es soportada arriba del piso mediante cuatro columnas separadas convenientemente para que las puertas abisagradas puedan caer libremente. estando en operación, estas puertas se giran hasta una posición horizontal y se mantienen en su lugar por medio de una estaca vertical**





## • **FUNCIONAMIENTO**

- **La primera operación al preparar el cubilote consiste en limpiarlo de escoria y de los desechos que quedan en el refractario en torno a las toberas, de las coladas anteriores. a continuación se repara cualquier zona dañada con arcilla fina y arena silica refractaria para recubrimiento de hornos. después de limpiarlo y repararlo se giran las puertas del fondo a posición de cerrado y se coloca la estaca debajo de ellas. en el piso de la solera se coloca una capa de arena negra de moldeo, la cual se apisona y se le da una pendiente hacia el vertedero. la altura no debe ser menor a 10 cms.**

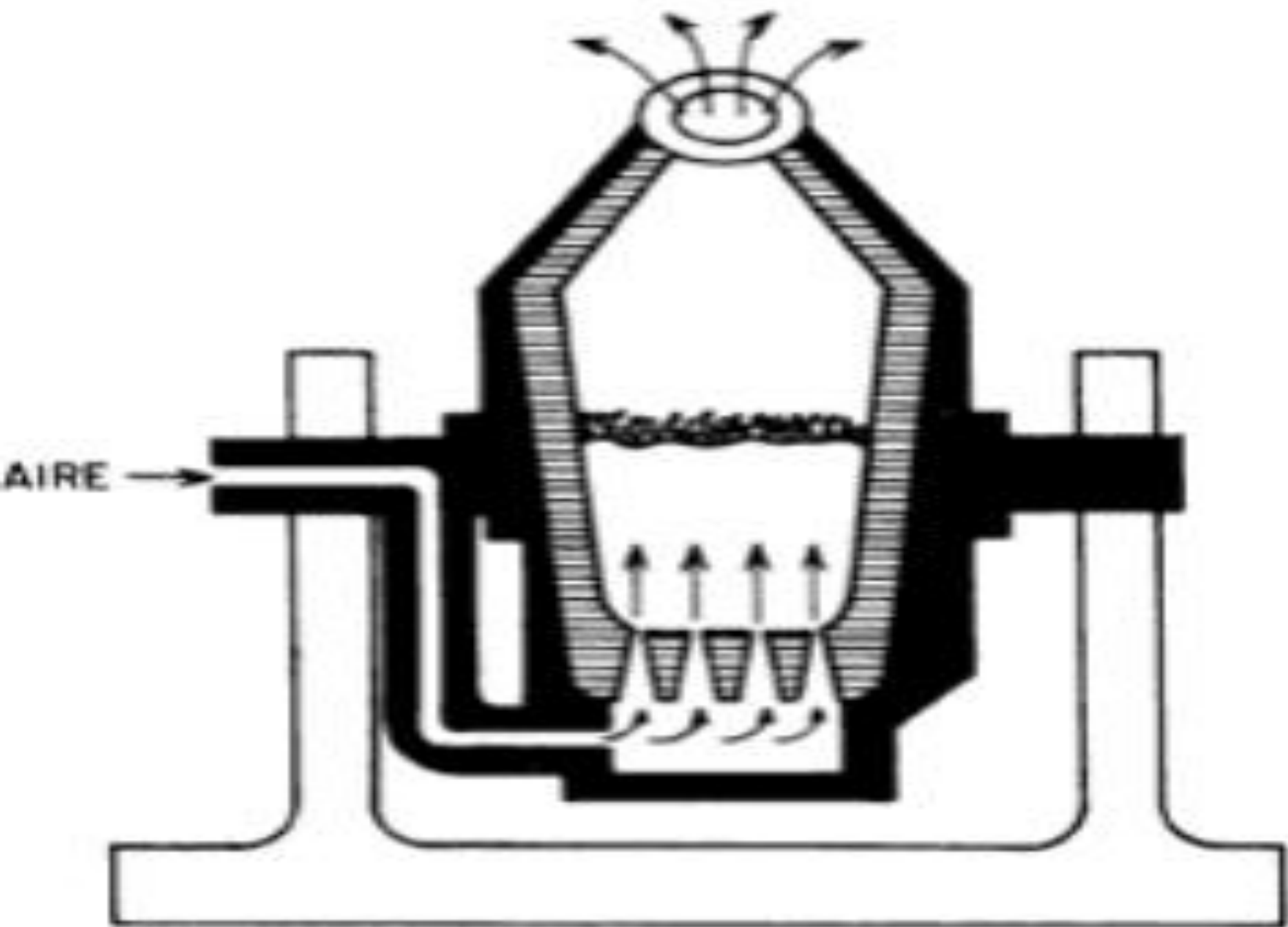


• **En el punto mas bajo, se le deja un pequeño agujero para la sangría de aproximadamente 25 mm., de diámetro. el encendido del cubilote se hace de 2 a 3 horas para que alcance una temperatura entre los 1200 y 1500 grados centígrados, antes de que se deba tener el primer metal fundido, deberá utilizarse la suficiente cantidad de leña para quemar la primera cama de coque. cuando se inicia un tipo natural, se añade coque poco a poco hasta que la cama crece a una altura conveniente.**



## HORNOS BESSEMER

- **El primer paso para lograr la transformación masiva del arrabio en acero lo dio el inglés Henry Bessemer en 1856. la idea de Bessemer era simple: eliminar las impurezas del arrabio líquido y reducir su contenido de carbono mediante la inyección de aire en un "convertidor" de arrabio en acero. se trata de una especie de crisol, como el que muestra en la figura 19, donde se inyecta aire soplado desde la parte inferior, que a su paso a través del arrabio líquido logra la oxidación de carbono.**

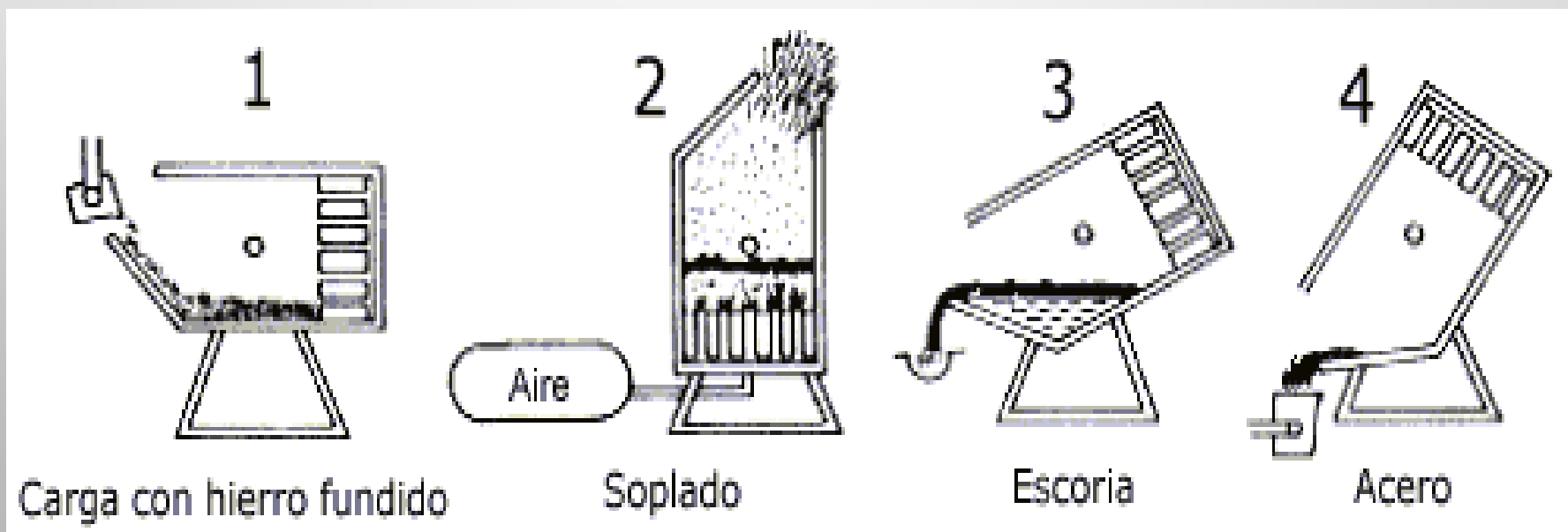
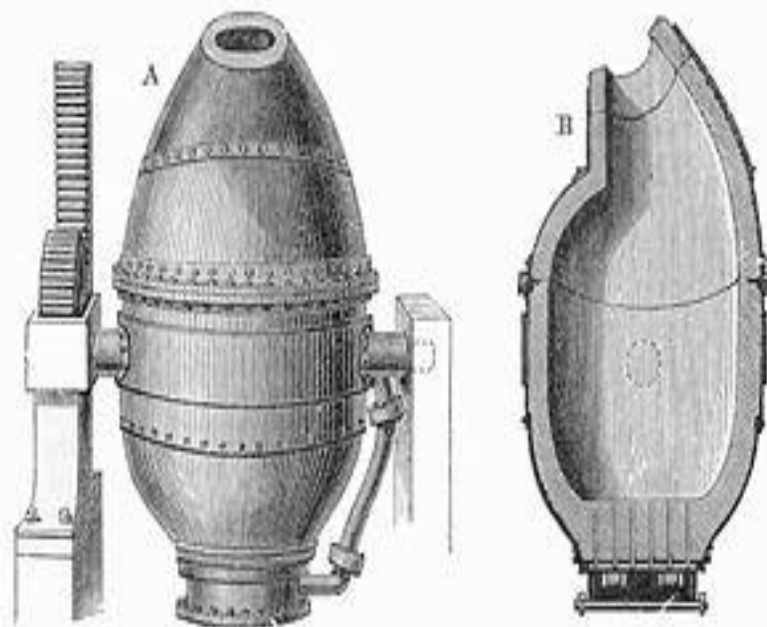


- **Así, el contenido de carbono se reduce al 4 o 5% a alrededor de un 0.5 %. Además el oxígeno reacciona con las impurezas del arrabio produciendo escoria que sube y flota en la superficie del acero líquido.**
- **Como la combinación del oxígeno con el carbono del arrabio es una combustión que genera calor; Bessemer acertadamente sostenía que su proceso estaba exento de costos por energía. la idea era fantástica.**





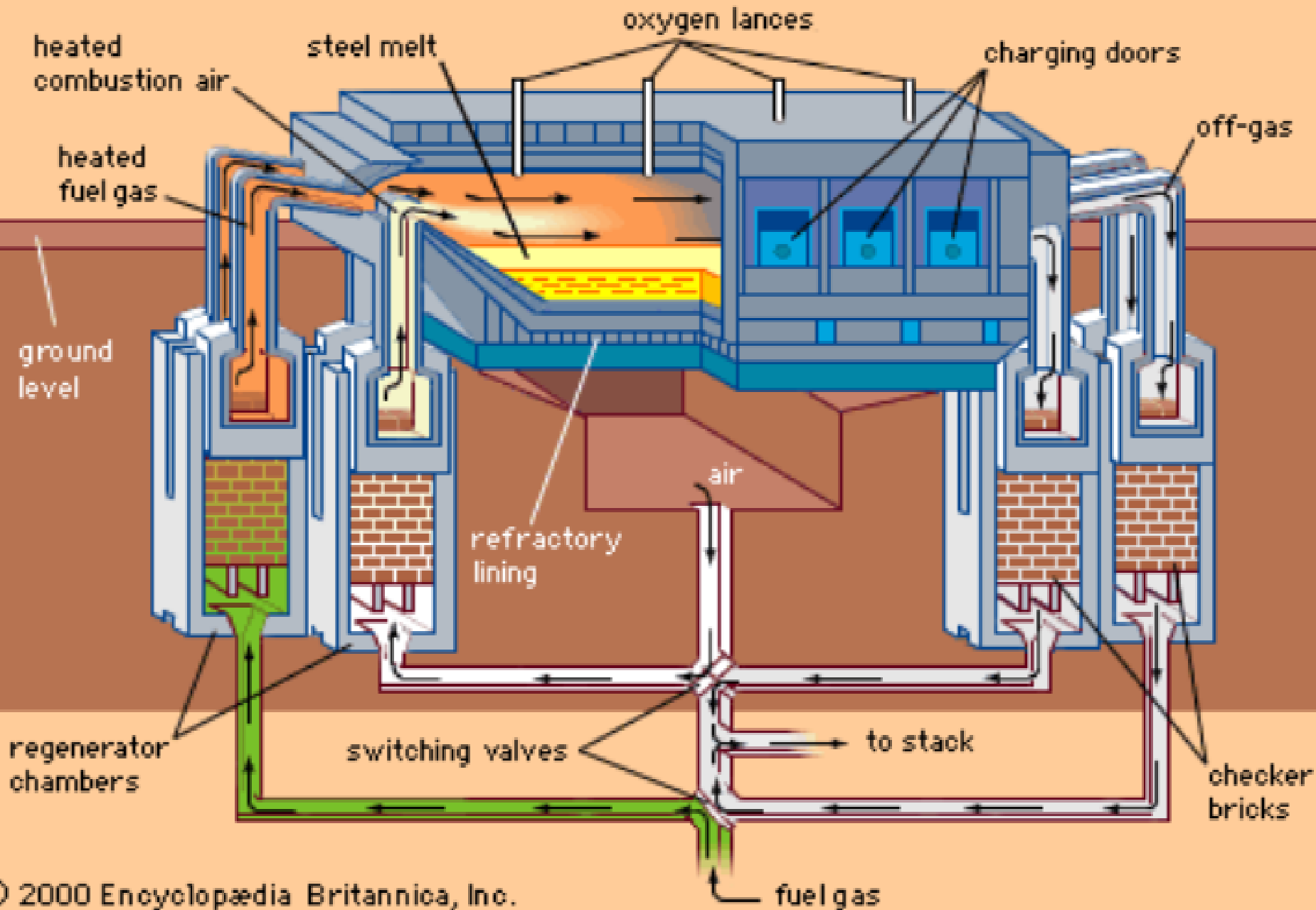
**Horno Bessemer**



# HORNO DE HOGAR ABIERTO

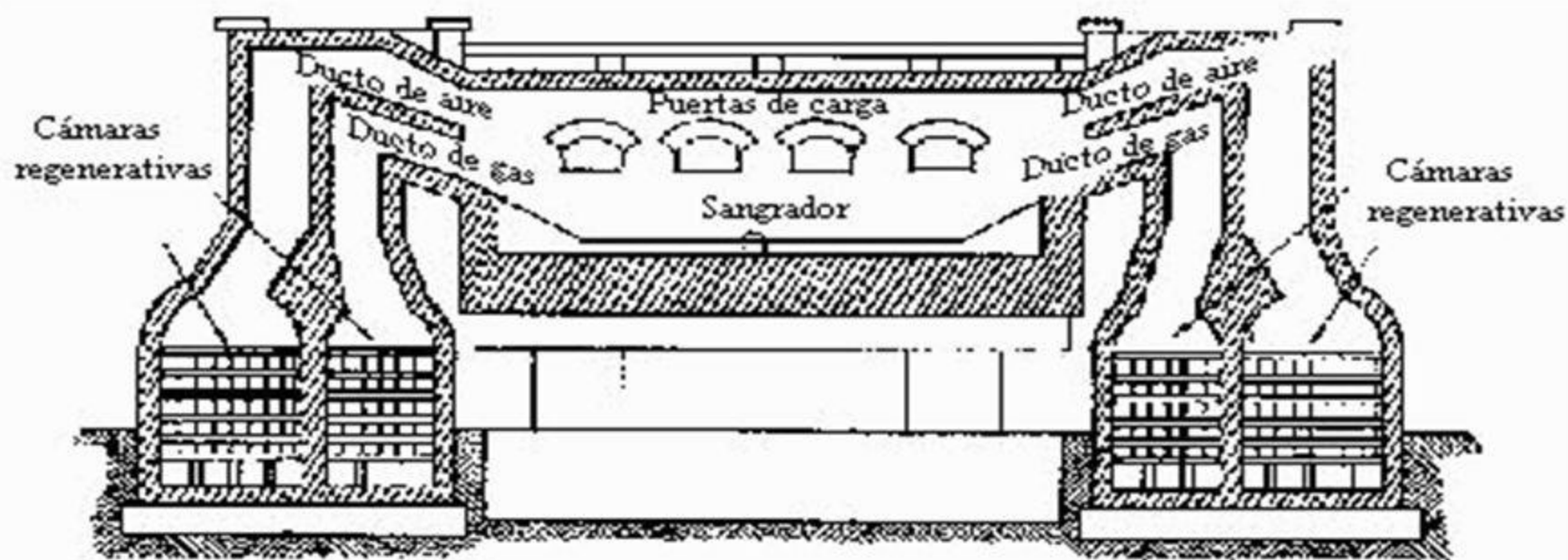
- **El horno de hogar abierto semeja un horno enorme, y se le denomina de esta manera porque contiene en el hogar (fondo) una especie de piscina larga y poco profunda (6 m de ancho, por 15 m de largo, por 1 m de profundidad, aproximadamente).**
- **El horno se carga en un 30% a un 40% con chatarra y piedra caliza, empleando aire pre-calentado, combustible líquido y gas para la combustión, largas lenguas de fuego pasan sobre los materiales, fundiéndolos. al mismo tiempo, se quema (o se oxida) el exceso de carbono y otras impurezas como el fósforo, silicio y manganeso.**

# HORNO DE HOGAR ABIERTO



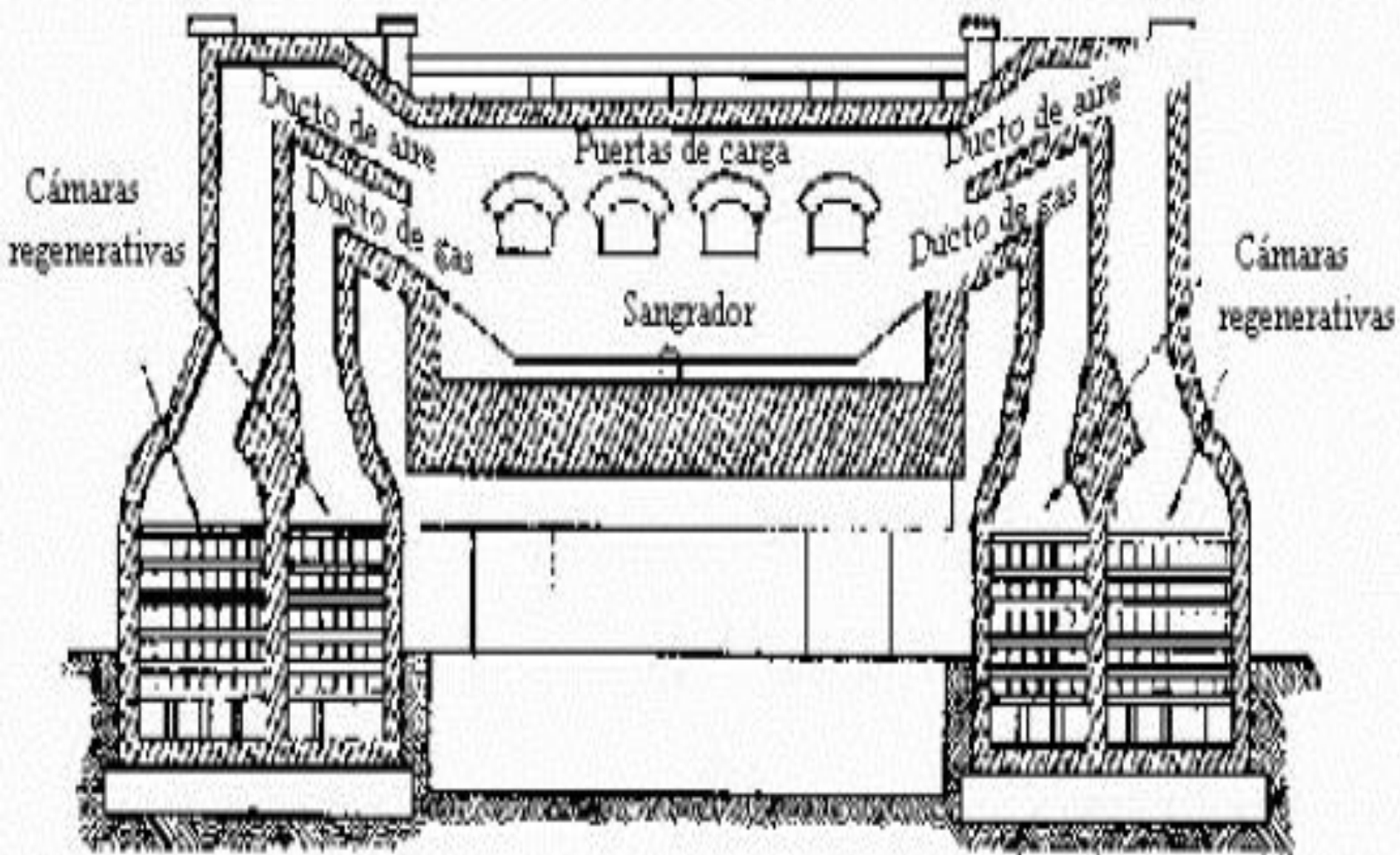
## Horno de hogar abierto.

Es uno de los hornos más populares en los procesos de producción del acero. Un horno de este tipo puede contener entre 10 y 540 toneladas de metal en su interior. Tiene un fondo poco profundo y la flama da directamente sobre la carga, por lo que es considerado como un horno de reverbero. Su combustible puede ser gas, breá o petróleo, por lo regular estos hornos tienen chimeneas laterales las que además de expulsar los gases sirven para calentar al aire y al combustible, por lo que se consideran como hornos regenerativos.



*Vista seccional de un horno de hogar abierto*

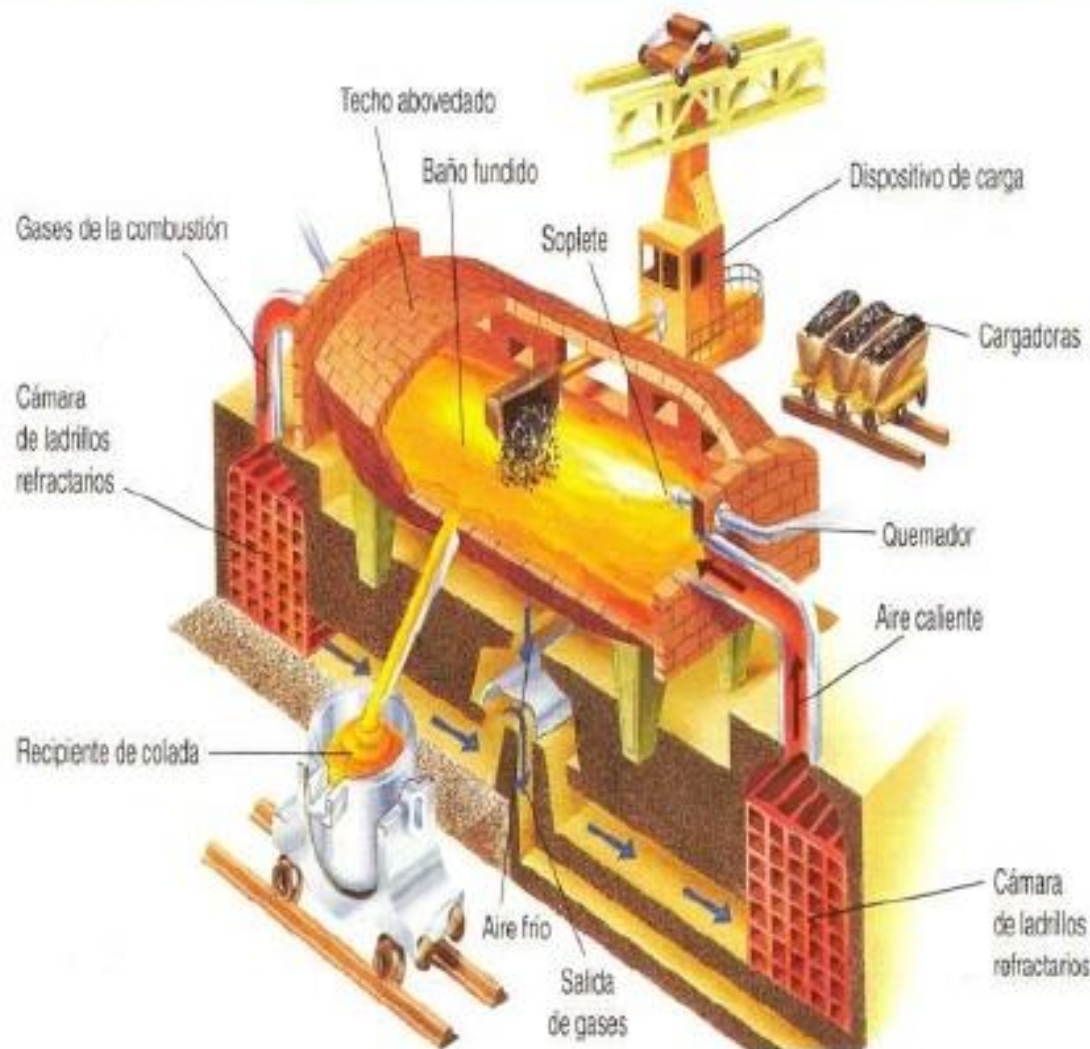




*Vista seccional de un horno de hogar abierto*

## Proceso de Afino en horno Martin-Siemens o de hogar abierto:

- El horno es un recipiente rectangular con puertas para combustible y gases en ambos extremos.
- Estas puertas deben dirigir los gases hacia abajo, hacia la carga o baño del metal.
- La llama y los gases calientes pasan por encima del baño y salen por el extremo opuesto del horno.
- Los gases de la combustión atraviesan uno o dos regeneradores antes de perderse en la chimenea; frecuentemente se colocan calderas después de los regeneradores para recuperar el calor perdido y conseguir la mejor recuperación posible de los productos de la combustión mediante válvulas refrigeradas con agua y entonces al horno se le calienta desde el extremo opuesto.







ock  
Images

iStock  
by Getty Images

iStock  
by Getty Images

iStock  
by Getty

iStock  
by Getty Images

iStock  
by Getty Images

iStock  
by Getty Images

ock  
Images

iStock  
by Getty Images

iStock  
by Getty Images

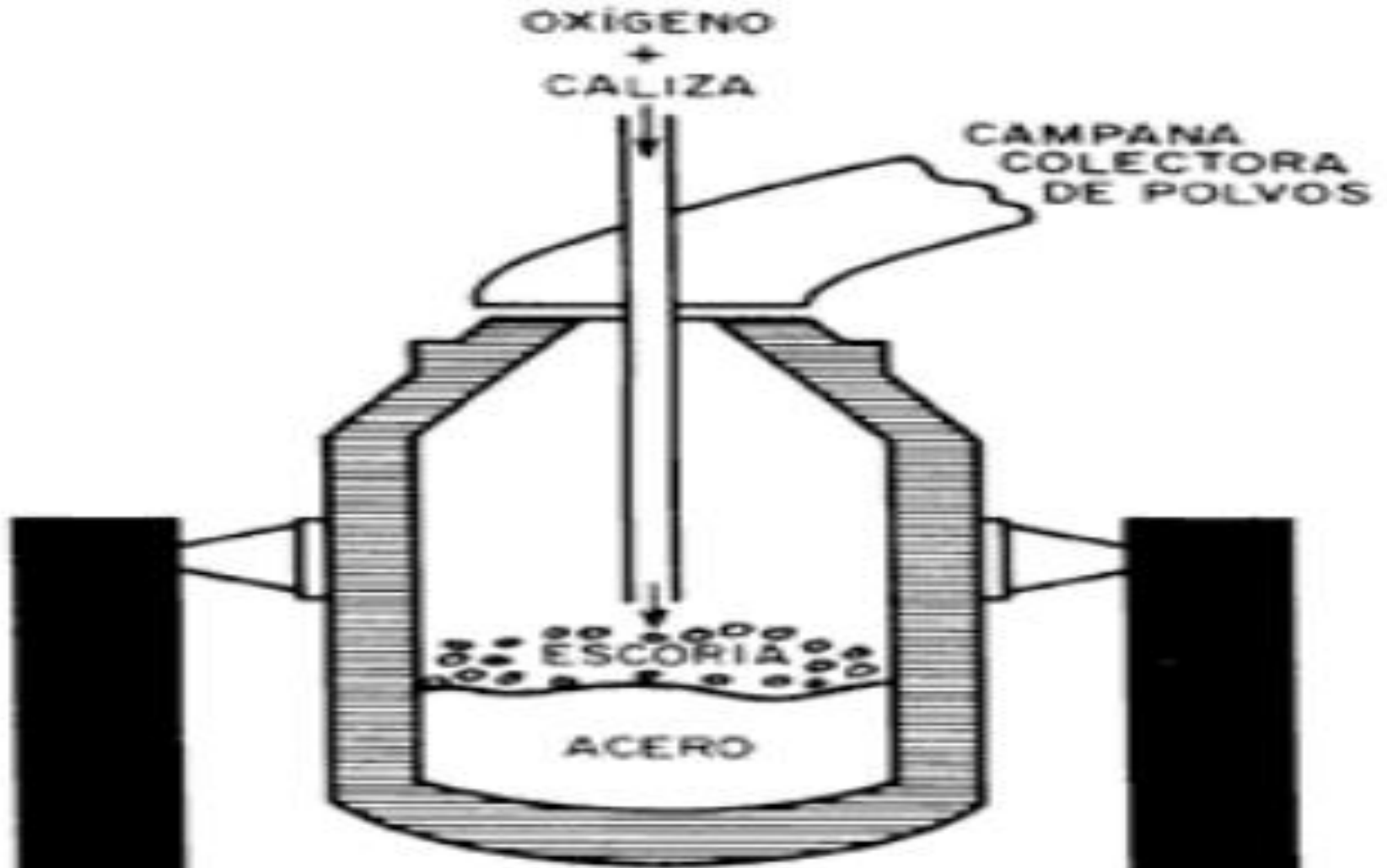
iStock  
by Getty

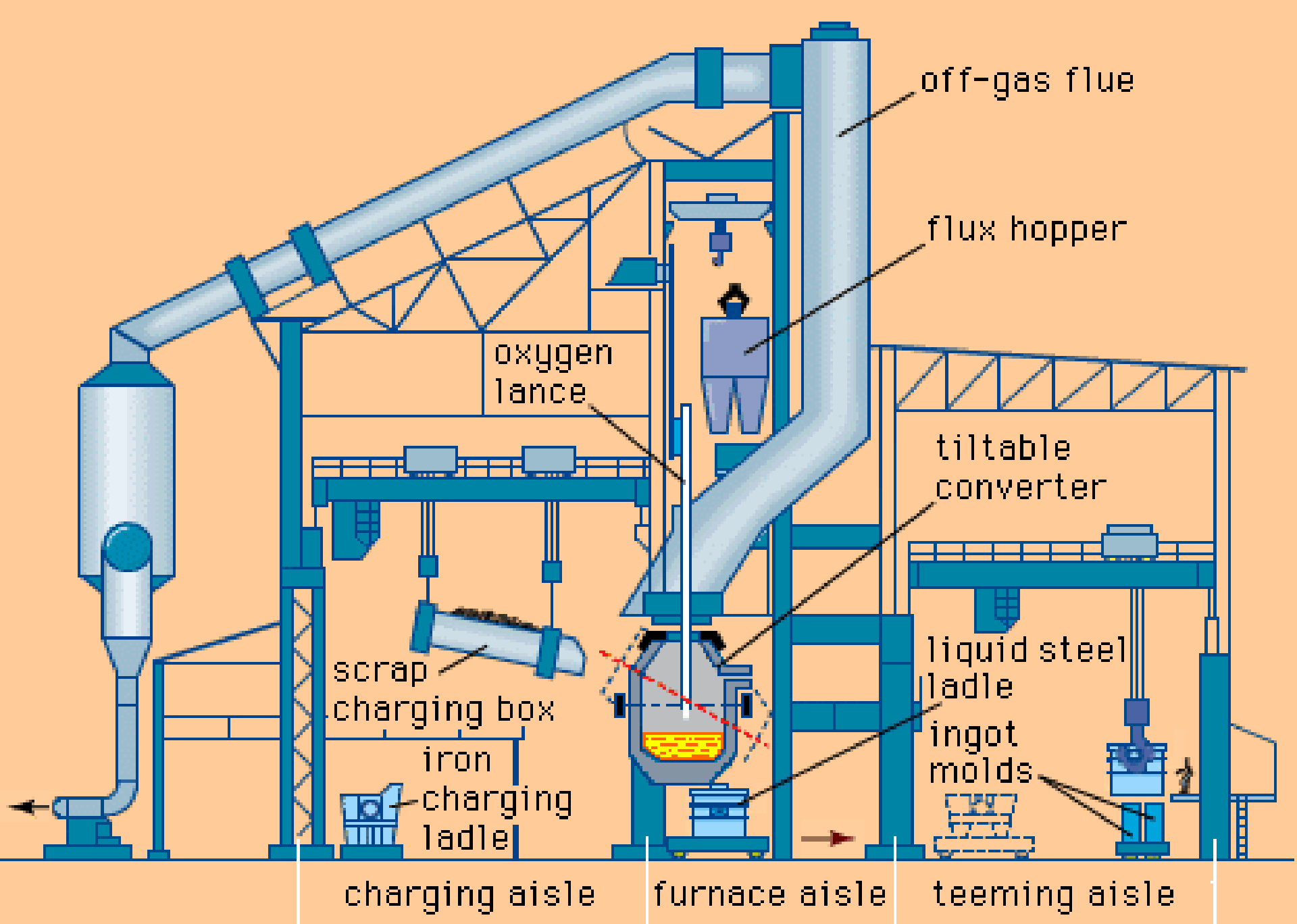
# **HORNO BÁSICO DE OXÍGENO (BOF)**

- **Los convertidores de arrabio en acero ya no son como los de bessemer y sus contemporáneos. Conocidos generalmente por sus iniciales en inglés, los convertidores bof (basic oxygen furnace) logran la refinación del arrabio empleando la misma idea de bessemer para eliminar las impurezas y el exceso de carbono por oxidación, además de aprovechar el calor de la oxidación como fuente de energía para la fusión.**

- **En lugar del soplo de aire que utilizaba Bessemer, en los BOF la oxidación se hace directamente con oxígeno. Esta idea también la tuvo Bessemer porque el aire contiene solamente un 21 %, de oxígeno contra un 78% de nitrógeno.**
- **Lo que pasó fue que en los tiempos de Bessemer el oxígeno puro era muy caro, de modo que no era accesible ni para hacer experimentos en el laboratorio. Cien años después la situación era otra porque se desarrollaron métodos baratos para producir oxígeno y en la escala necesaria para abastecer a las grandes siderúrgicas.**

# HORNO BÁSICO DE OXÍGENO (BOF)





# **HORNO DE ARCO ELÉCTRICO**

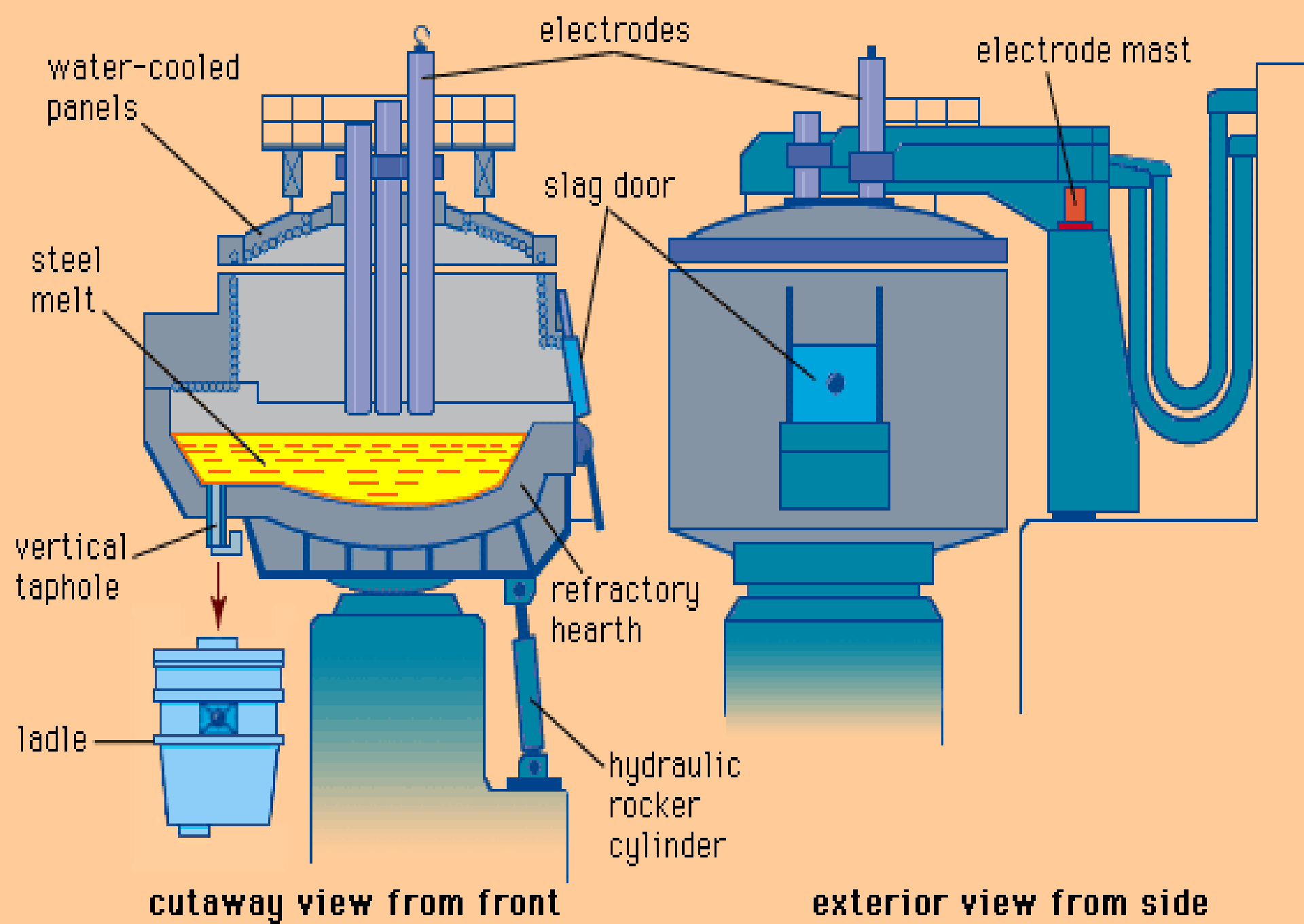
- **Un Horno De Arco Eléctrico (Siglas En Inglés: EAF ('Electric Arc Furnace')) Es Un Horno Que Se Calienta Por Medio De Un Arco Eléctrico. Los Tamaños De Un Horno De Arco Eléctrico Van Desde La Tonelada De Capacidad (Utilizado En Fundiciones) Hasta Las 400 Toneladas De Capacidad Utilizado En La Industria Metalúrgica. Además, Existen Hornos De Laboratorio Y Usados Por Dentistas Que Tienen Una Capacidad De Apenas Doce Gramos. La Temperatura En El Interior De Un Horno De Arco Eléctrico Puede Alcanzar Los 1800 Grados Celsius.**

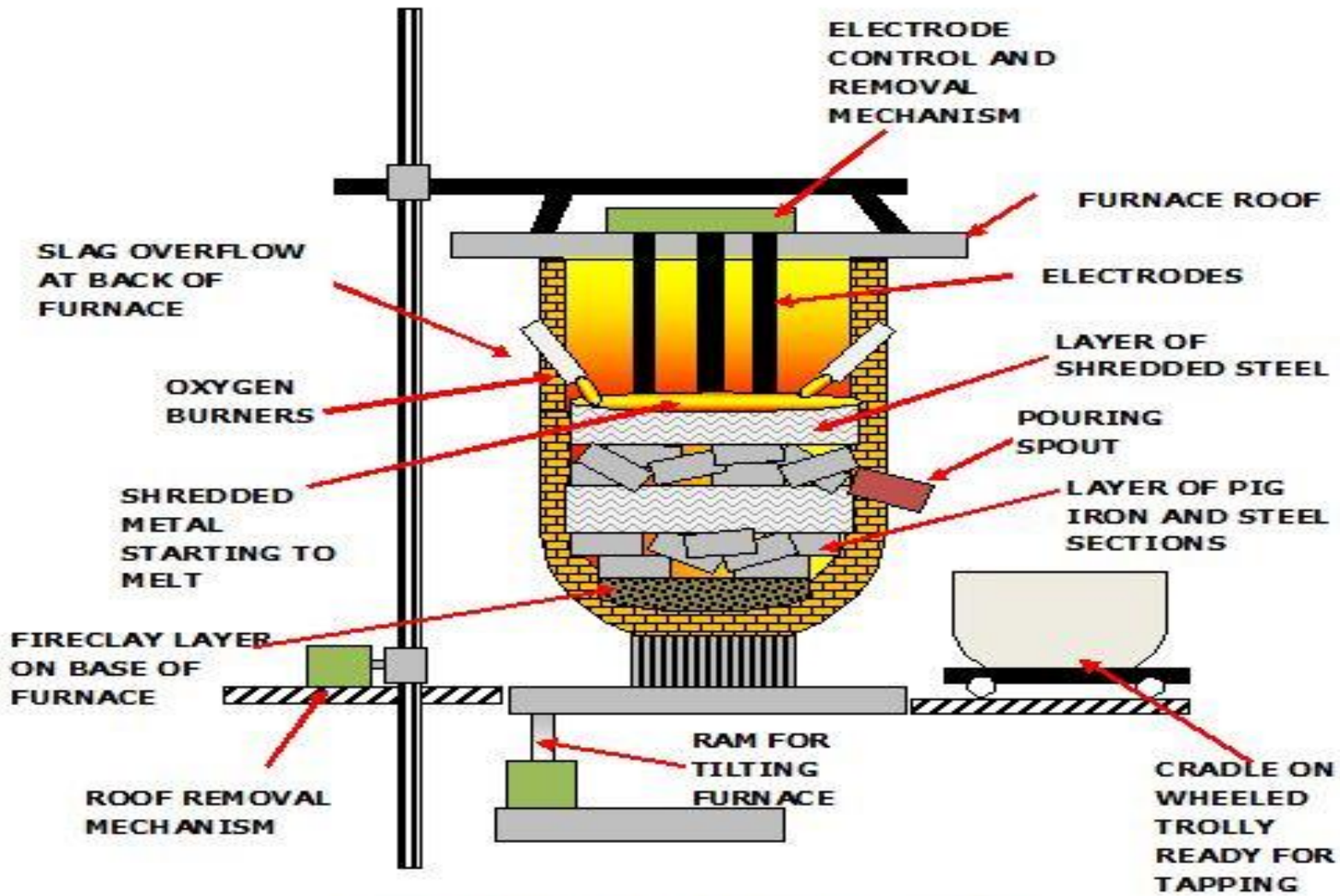


FIG. 16. Tipos de Hornos de Arco Eléctrico

- El Horno De Arco Eléctrico Para Acería Consiste En Una Recipiente Refractario Alargado, Refrigerada Por Agua Para Tamaños Grandes, Cubierta Con Una Bóveda También Refractaria Y Que A Través De La Cual Uno O Más Electrodo De Gráfico Están Alojados Dentro Del Horno. El Horno Está Compuesto Principalmente De Tres Partes:
- El Armazón, Que Consiste En Las Paredes Refractarias Y La Cimentación.
- El Hogar, Que Consiste En El Lecho Refractario Que Bordea La Cimentación.
- La Bóveda O Cubierta, De Aspecto Esférico O De Frustrum (De Sección Cónica), Cubre El Horno Con Material Refractario. Puede Estar Refrigerada Con Agua. La Bóveda Está Construida Con Materiales De Alta Resistencia Piroscópica (Generalmente Hormigón Refractario) Para Soportar Grandes Choques Térmicos Y En El Cual Entran Los Electrodo De Grafito Que Producen El Arco Eléctrico.







**BASIC LAYOUT OF ELECTRIC ARC FURNACE**

*Drawn by Willie Scott 27/7/2010*

# HORNOS DE INDUCCIÓN DE ALTA FRECUENCIA

- Los Hornos De Inducción Sin Núcleo Se Basan En La Ley Física Según La Cual Los Cuerpos Metálicos Sometidos A La Acción De Un Campo Magnético De Corriente Alterna Se Calientan Tanto Más Cuanto Más Intenso Es El Campo Magnético Y Cuanto Más Elevada Es La Frecuencia.
- Están constituidos por una espiral cilíndrica (enfriada por circulación interior de agua) de tubo de cobre de sección rectangular o cuadrada, dentro de la cual va instalado un crisol que contiene el metal que se ha de fundir. Por efecto del campo magnético generado por la espiral se induce una corriente a la masa metálica y la energía eléctrica absorbida se transforma en calor. El crisol refractario no impide la acción del campo magnético.



FIG. 18. Hornos de Inducción de Alta Frecuencia.

- Aplicaciones: Los hornos de inducción de alta frecuencia poseen notables ventajas: su producción es de gran calidad, con oxidaciones muy reducidas y análisis constantes.
- Se obtiene también la supresión de los electrodos, una economía en los gastos de funcionamiento y un menor consumo de corriente eléctrica. Sin embargo, los gastos de instalación son muy elevados. Se emplean particularmente en las fundiciones de aceros aleados especiales o de aleaciones de hierro colado y en menor escala en las fundiciones de hierro colado gris.



## 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.

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



El Ca se oxida, ya que gana oxígeno

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



El Co se reduce, ya que pierde oxígeno

Ambos procesos pueden darse simultáneamente:



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



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

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

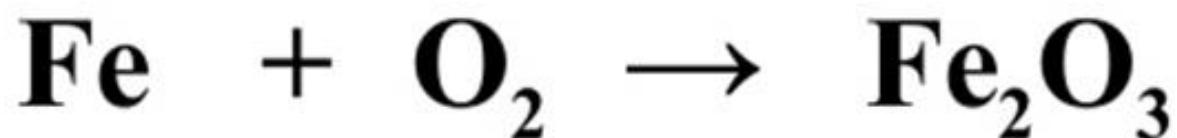


El S se reduce ya que **gana electrones**

**Agente reductor: cede  $\text{e}^-$  (se oxida)**

**Agente oxidante: gana  $\text{e}^-$  (se reduce)**





Oxidación del hierro



---

**Oxidación-reducción**

**Oxido-reducción**

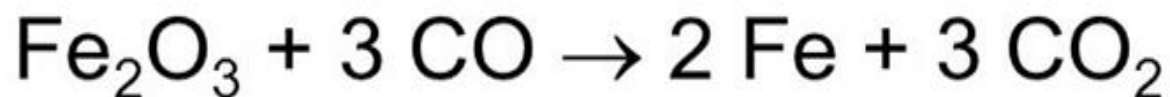
**Redox**

**Oxidación** es el proceso en el que hay pérdida de electrones

**Reducción** es el proceso en el que hay ganancia de electrones

# Reacciones Redox: Ejemplos

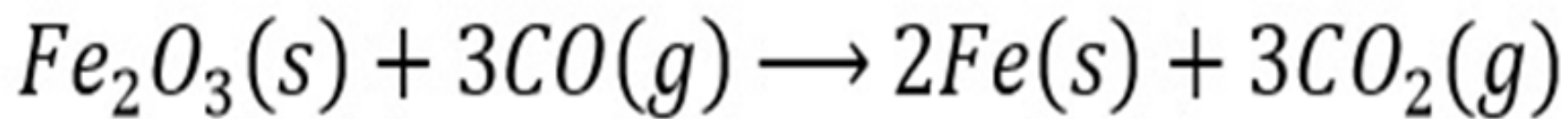
**Ejemplo:** Comprobar que la reacción de formación de hierro:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$  es una reacción redox. Indicar los E.O. de todos los elementos antes y después de la reacción .



E.O:    **+3 -2**        **+2 -2**        **0**        **+4 -2**

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

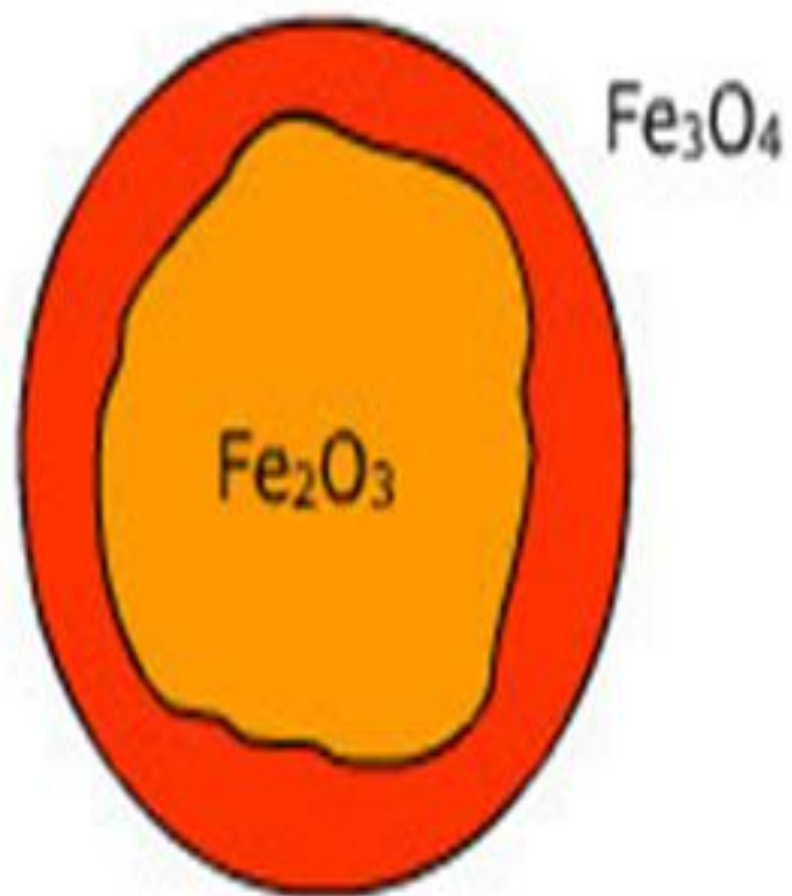
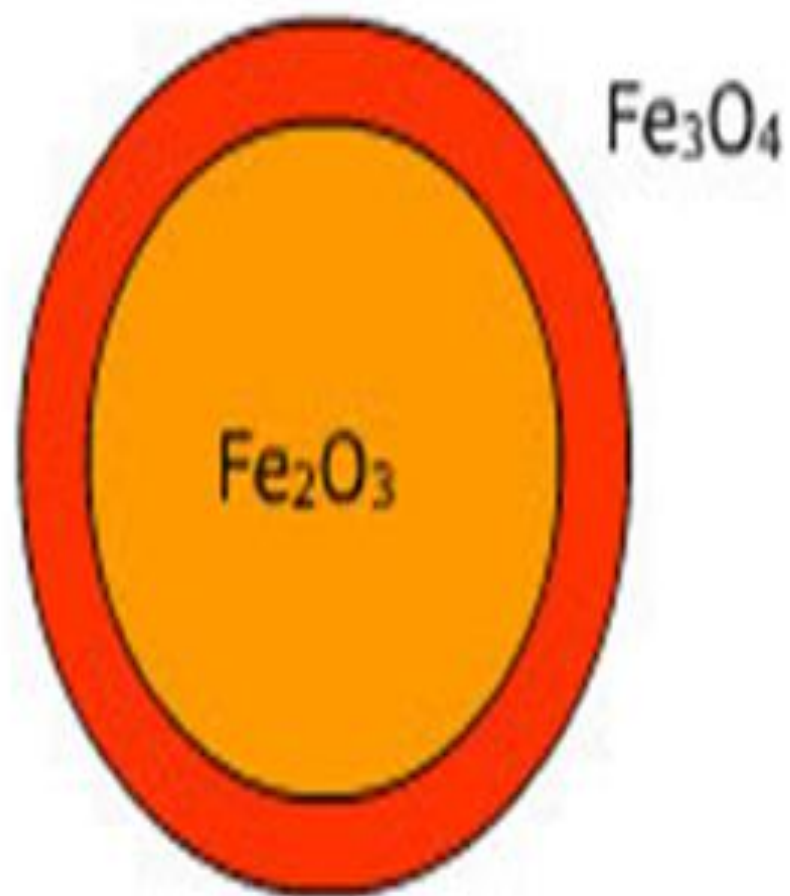
**Oxidación:** El C aumenta su E.O. de “+2” a “+4” luego se oxida (en este caso pasa de compartir  $2e^-$  con el O a compartir los 4 electrones).



Carbono + oxígeno  $\rightarrow$  monóxido de carbono

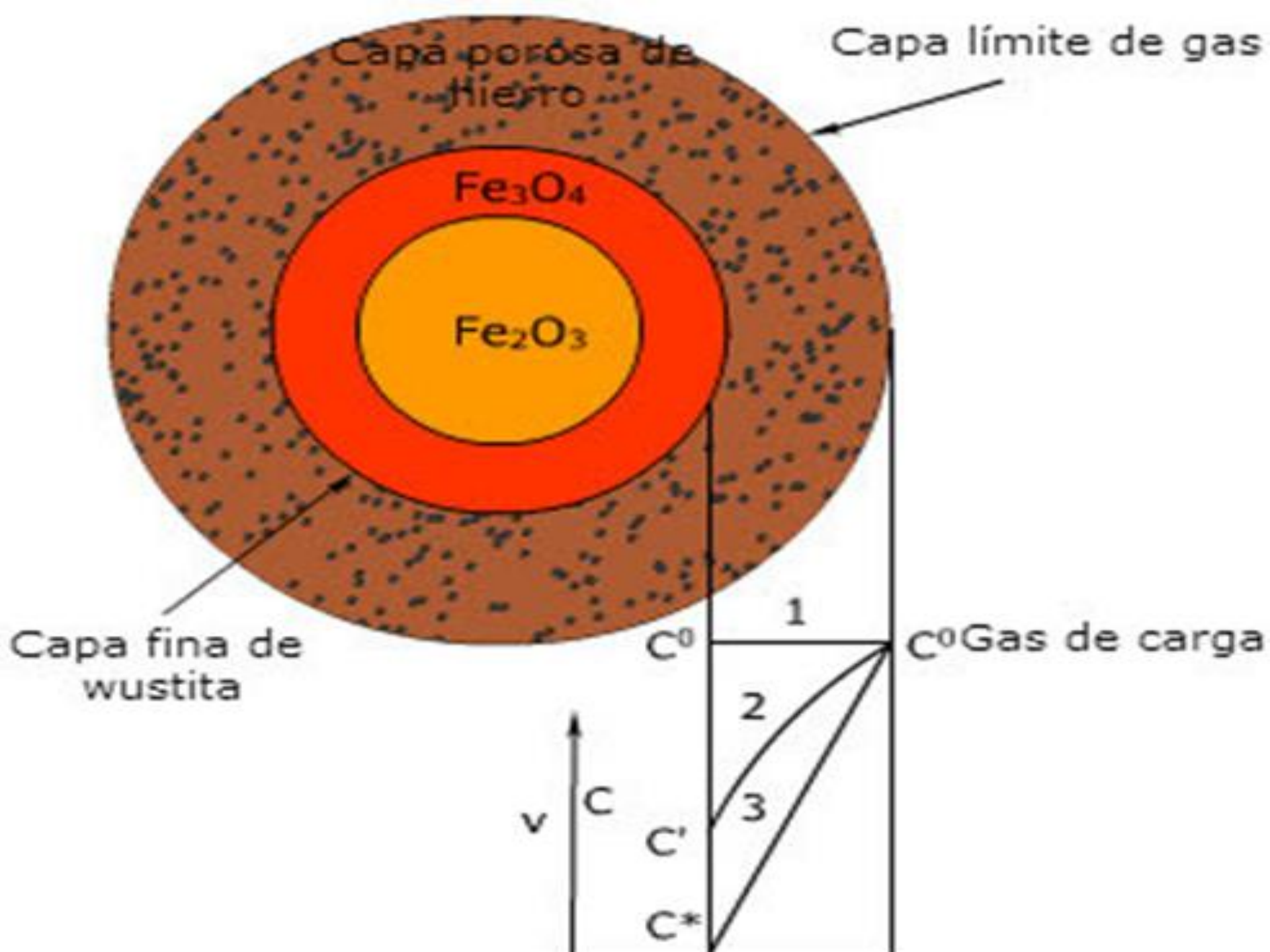


Monóxido de carbono + óxido de hierro (II)  $\rightarrow$  dióxido de carbono + hierro.

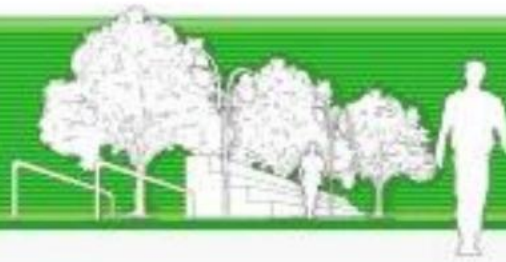


Reducción de partículas  
densas de óxido de hierro

Reducción de partículas  
porosas de óxido de  
hierro



Universidad  
Industrial de  
Santander



CONSTRUIMOS FUTURO

# TEORIA DE ESCORIAS



# ¿ QUE SON LAS ESCORIAS ?

Las escorias de las industrias del hierro y el acero son a veces erróneamente clasificadas, y a menudo consideradas como residuos de desecho industrial.

De hecho, estos co-productos son valiosos para materiales de construcción extremadamente versátiles. La necesidad de la utilización máxima y el reciclado de los co-productos y materiales de desecho, recuperados por razones económicas y ambientales, ha conducido a un rápido desarrollo de la utilización de escoria.





# *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).



## *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.





## 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  $\text{SiO}_2$  y menos cantidad de  $\text{CaO}$  (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.

# FORMACION DE LA ESCORIA

Las escorias de fundición se forman a partir de los óxidos en la carga del horno y de los óxidos de hierro que se producen por la oxidación durante la fundición. Una composición típica de una escoria de fundición se muestra en la tabla:

Fe (como FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	De 30 a 40%
SiO <sub>2</sub> (de fundentes, de escoria de convertidor reciclada o de ambos)	De 35 a 40%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hasta 10%
CaO	Hasta 10%

Las propiedades que se requieren de las escorias son:

- Inmiscibilidad con la fase mata.
- baja solubilidad del Cu<sub>2</sub>S.
- buena viscosidad para reducir el arrastre de mata.



*Los óxidos formadores de escoria se dividen en:*

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





Las escorias industriales están constituidas por los siguientes compuestos:



todos los óxidos de las impurezas.

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 (  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  ) tenemos un punto de fusión 1813 K mientras que los óxidos puros tienen los siguientes puntos de fusión  $\text{CaO}$  ( 2843 K),  $\text{SiO}_2$  ( 1983K )





## **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).



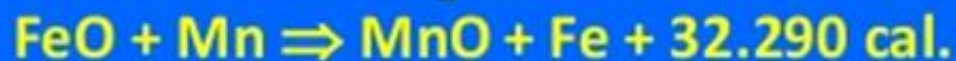
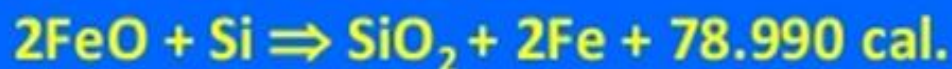
## FORMACION D E ESCORIAS NEGRAS

### 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:



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:

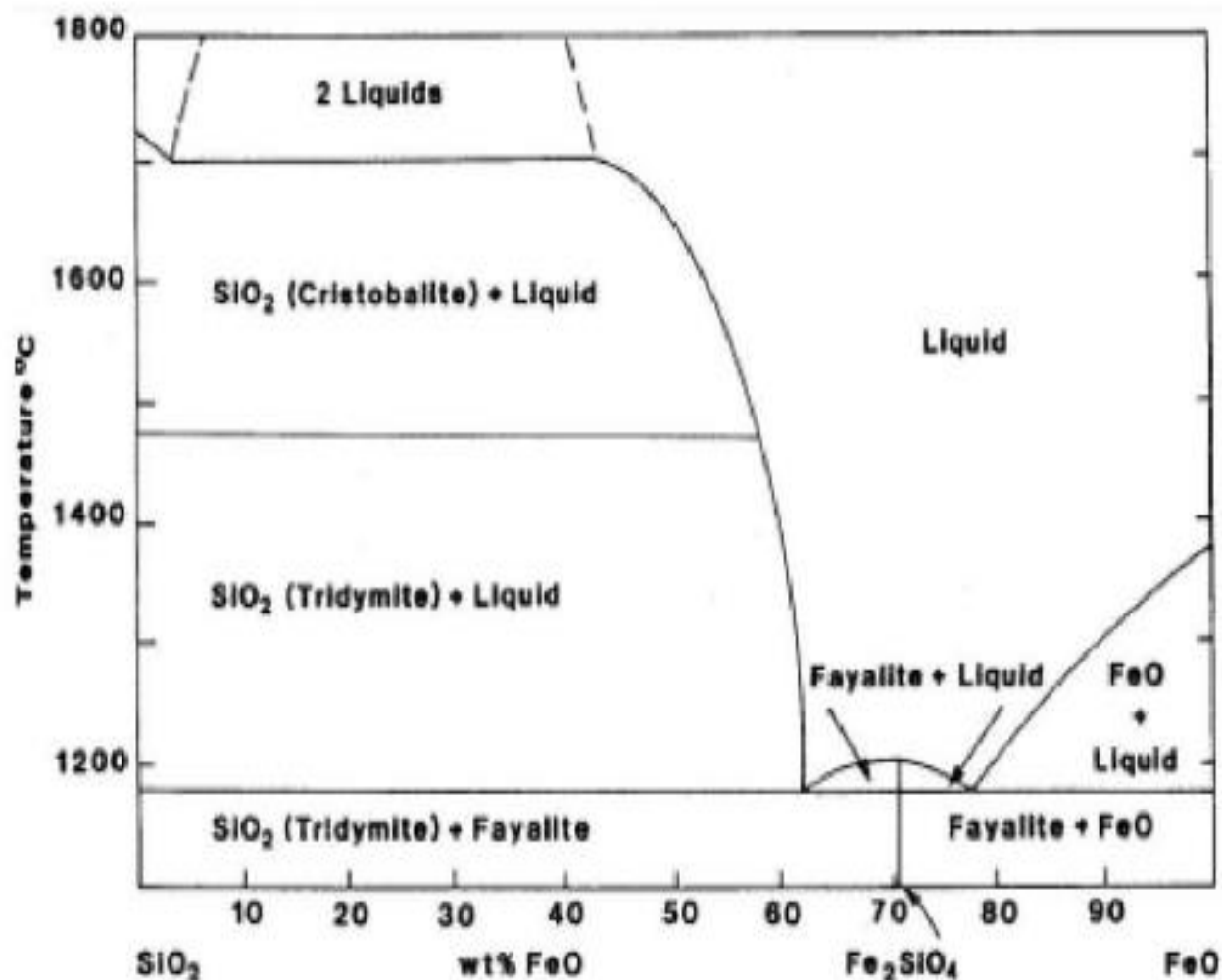


Estos óxidos pasan a formar parte de la escoria que cubre al líquido fundido.

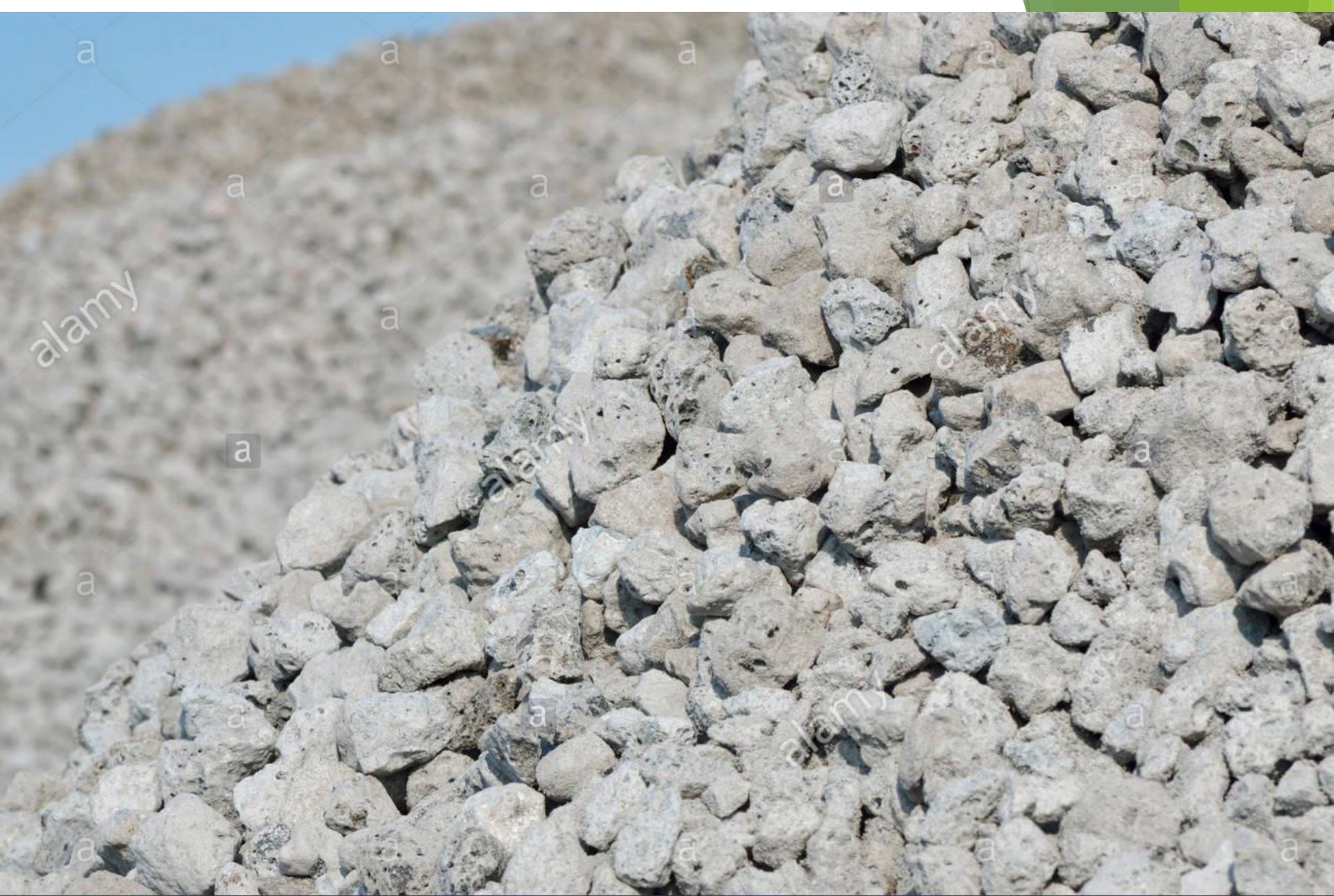
# FORMACION DE LA ESCORIA

En el estudio de las escorias se requiere el conocimiento de los diagramas de fases, cuyas restricciones se adecuan para presentar el equilibrio de las fases en dos dimensiones.

La formación de fayalita se muestra en el binario  $\text{SiO}_2$  -  $\text{FeO}$







# *Comportamiento 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.

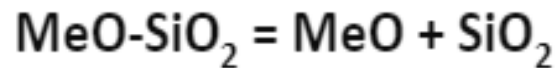
## **Teoría molecular**

## **Teoría Iónica**



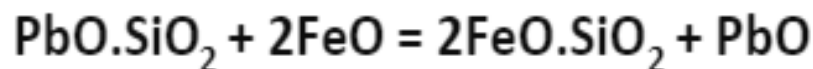
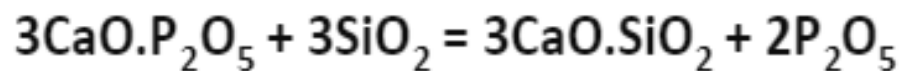
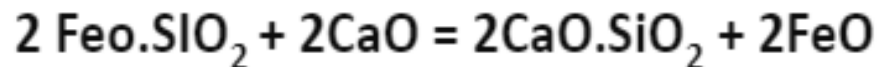
# TEORIA MOLECULAR

Se supone la existencia de moléculas y considerando el equilibrio de disociación del silicato se usa la expresión.



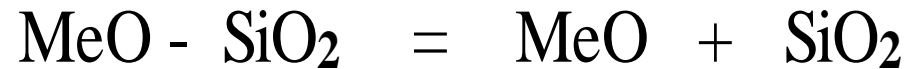
El grado de disociación depende de la temperatura, así como también de la cantidad de óxidos libres en la escoria.

La presencia de otros óxidos, más fuertes, puede influir en la descomposición, por ejemplo:



*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:

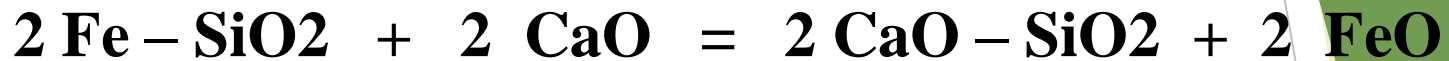


- El grado de disociación depende de la temperatura y de la cantidad de óxidos libres en la escoria.



- 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:



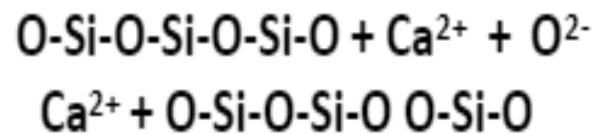
- Los óxidos débiles son:



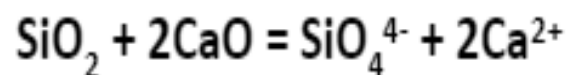
- Cuando el óxido tiene el valor  $\text{DG}^\circ$  de su formación más negativo es más fuerte.

# TEORIA IONICA

Sólo la teoría iónica permite aclarar el mecanismo de transporte de las cargas eléctricas en los electrólitos. Para ilustrar la interacción que existe en la escoria entre los óxidos, ácidos y básicos, se parte de una sílice pura a la cual se añade cierta cantidad de cal.



Aumentando las adiciones de CaO, el número de rompimientos aumenta, causados por el oxígeno proveniente de los óxidos básicos llegando hasta la unidad básica, entonces se dice que la escoria está neutralizada y un mol de silicio es neutralizado por dos moles de CaO



Al aumentar la cantidad de óxidos básicos empiezan a existir los oxígenos libres en la escoria

**Y de acuerdo con la Teoría Iónica tenemos lo siguiente:**

**De inicio se pretende explicar la naturaleza de otros fenómenos tales como:**

- La electrolisis de sales fundidas**
- La conductividad eléctrica de la escoria**
- Mecanismos de transporte de cargas eléctricas en los electrolitos**

**Es importante señalar que en la red cristalina del compuesto existen interacciones electrostáticas entre los cationes y los aniones.**

**Cuando la energía calorífica suministrada sobrepasa dichas fuerzas, sucede la fusión de la sal con la liberación de los iones de la red cristalina y por lo tanto desde este momento cada ion puede moverse en forma independiente**

**Existe otro factor que también debilita las interacciones electrostáticas como lo es el solvente.**

**La descomposición de las moléculas en iones en el momento de la disolución se conoce como disociación electrolítica.**

**Estos procesos son espontáneos y el grado de disociación depende del tipo de electrolito y de las condiciones.**

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.

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

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

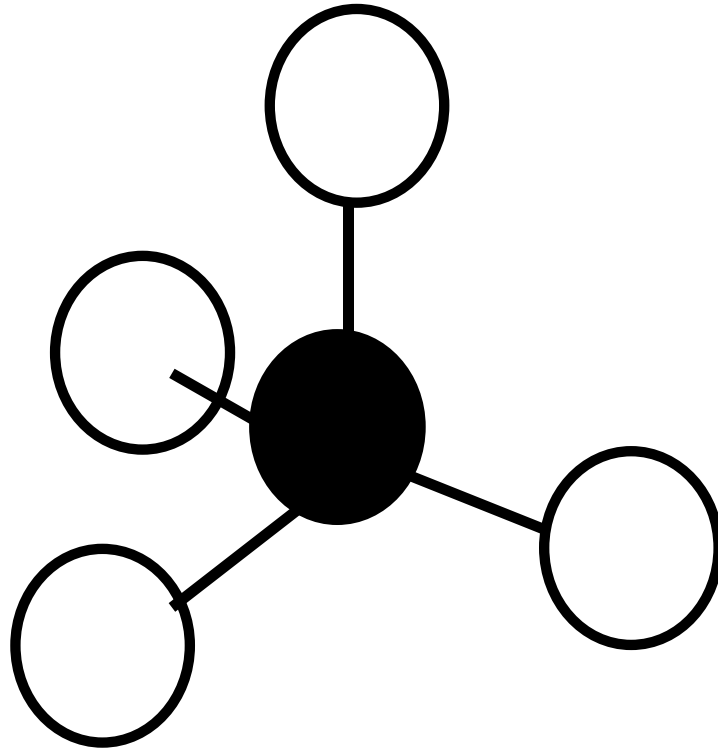


***FIG. 1.1. Esquema estructural de la asociación de la sílice.***

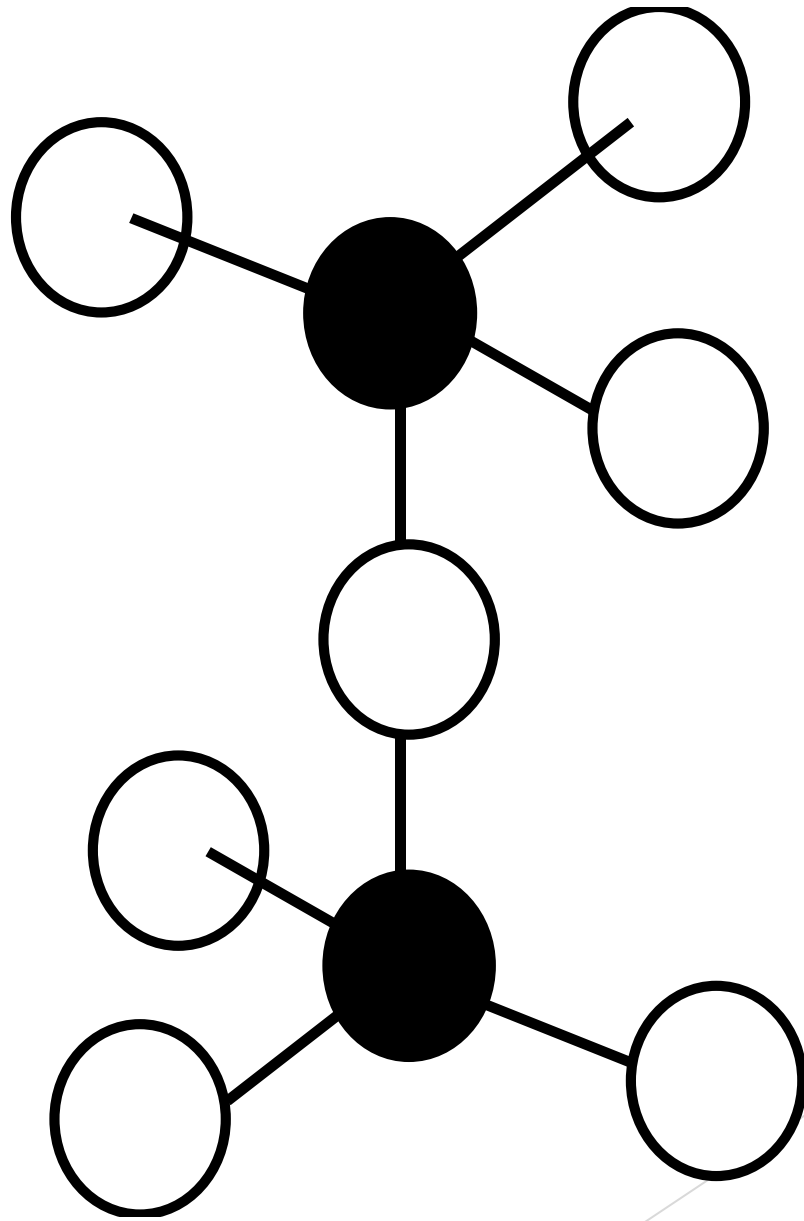
***a) Unión Tetraédrica simple de la Sílice***

***b) Unión Tetraédrica doble de la Sílice***

**a )**



**b )**

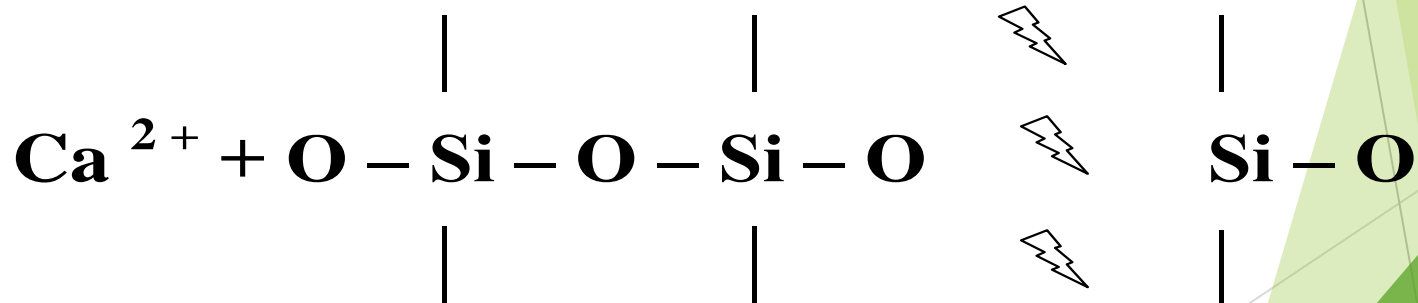
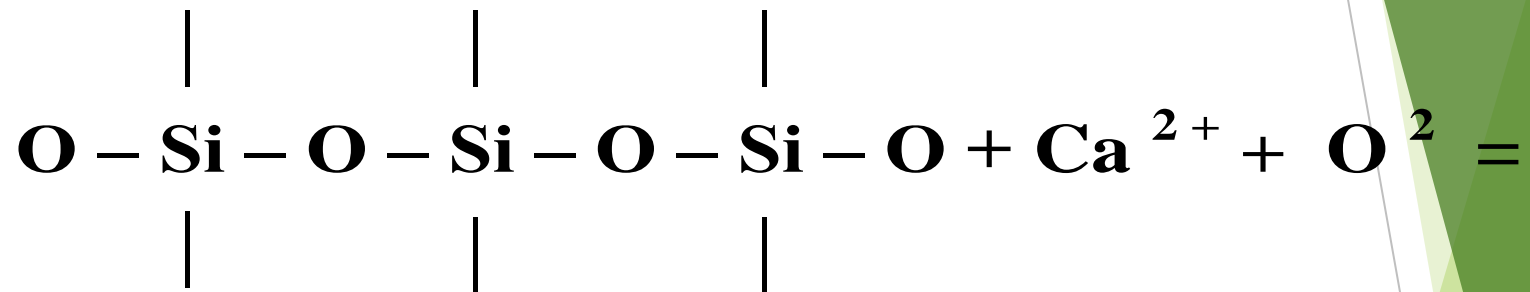


Cuando los óxidos cambian de estado de agregación al fundirse, la rigidez de los enlaces se pierde.

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:

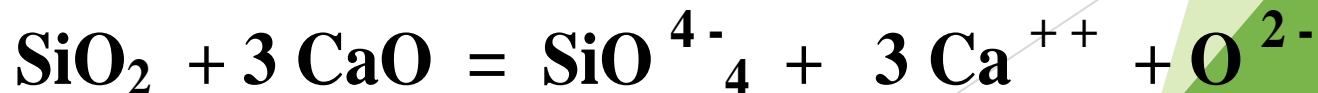


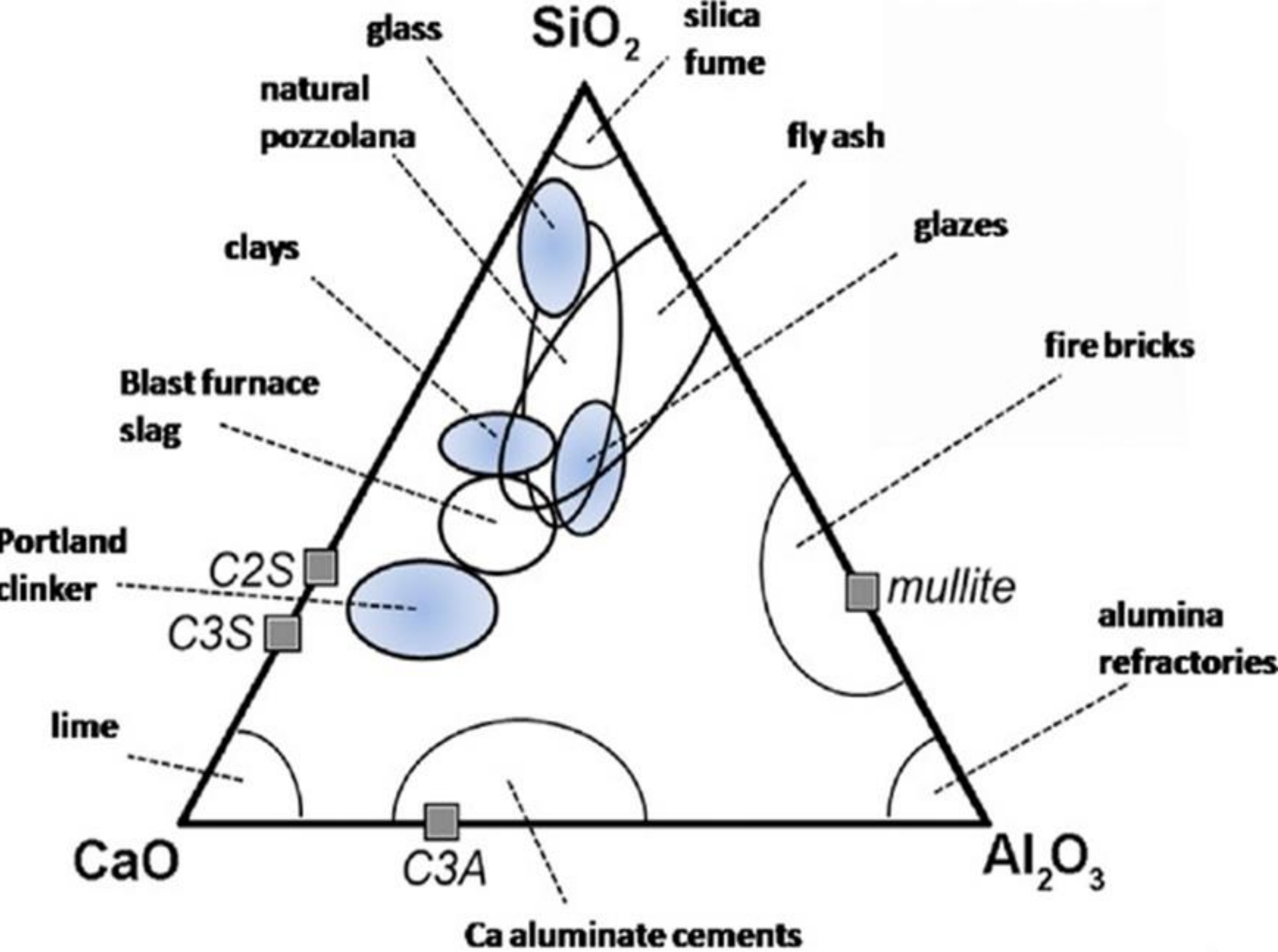
Aumentando las adiciones de CaO, el número de rompimientos aumenta.

Estos rompimientos los causa el oxígeno proveniente de los óxidos básicos llegando hasta la unidad básica, entonces se dice que la escoria está 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, pérdidas 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 porcentajes 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:

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

También se puede expresar más exactamente por la siguiente expresión:

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

O bien:

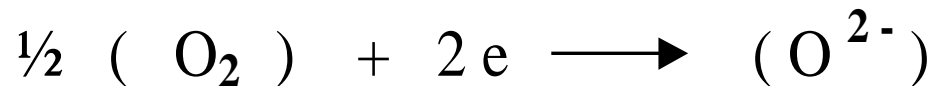
$$\mathbf{B} = \frac{n\mathbf{CaO} + n\mathbf{MnO} - (2n\mathbf{SiO}_2 + 4n\mathbf{P}_2\mathbf{O}_5 + 2n\mathbf{Al}_2\mathbf{O}_3 + n\mathbf{FeO})}{\sum n\mathbf{MeO}}$$



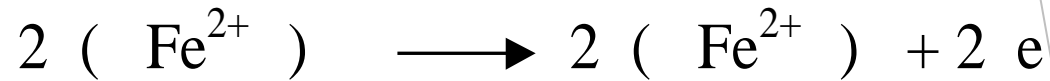
Los procesos de refinación se caracterizan por sus condiciones oxidantes donde la escoria tiene un papel determinante por que a través de ella se suministra el oxígeno y en ella se alojan las impurezas oxidadas.

Lo anterior se puede ilustrar con una escoria que contiene Iones Férricos y Ferrosos.

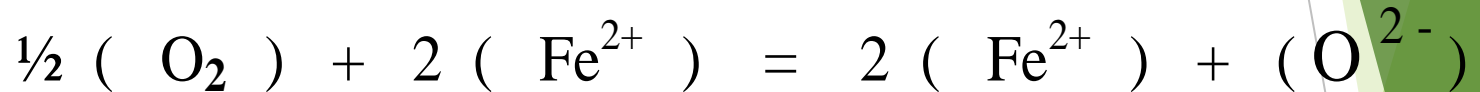
El oxígeno en la atmósfera del horno puede existir en forma de  $O_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . Este oxígeno pasa a la escoria en forma de anión de acuerdo con la relación:



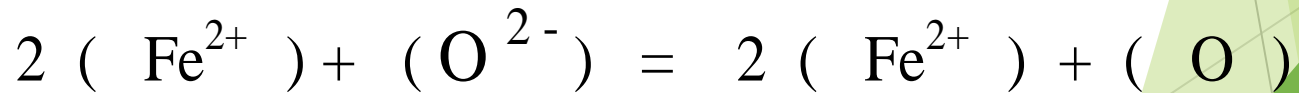
Para mantener la neutralidad eléctrica, esta reacción va a provocar la oxidación de los cationes:



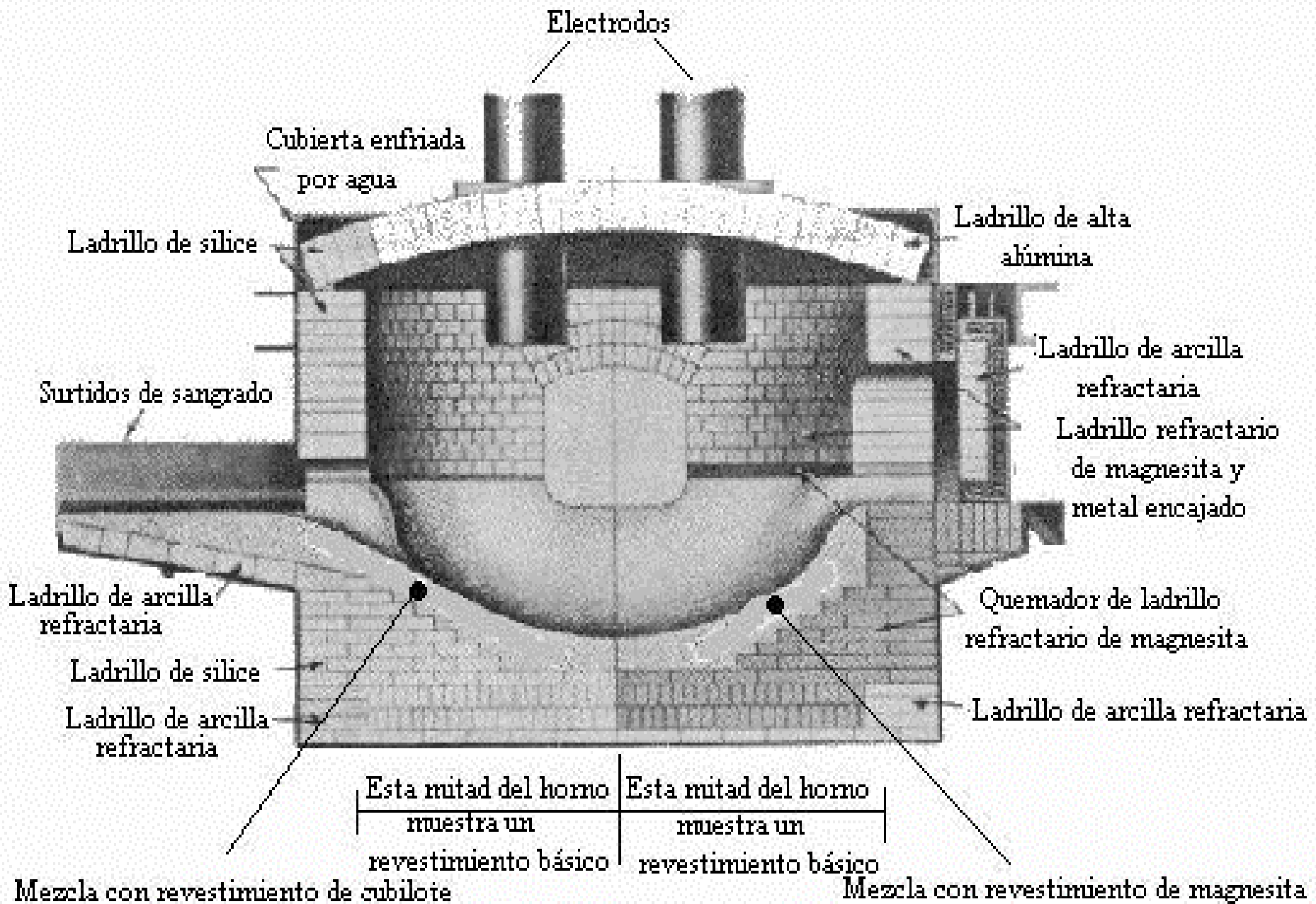
La suma de las reacciones:



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.

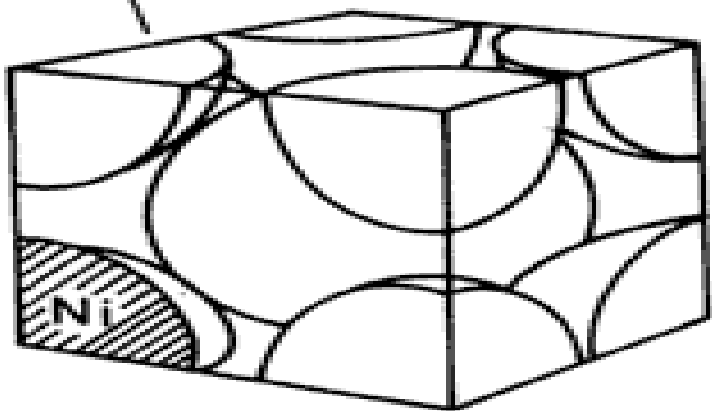
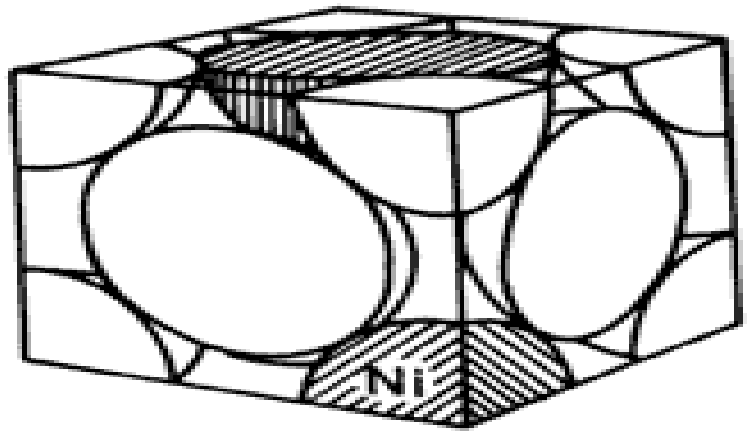
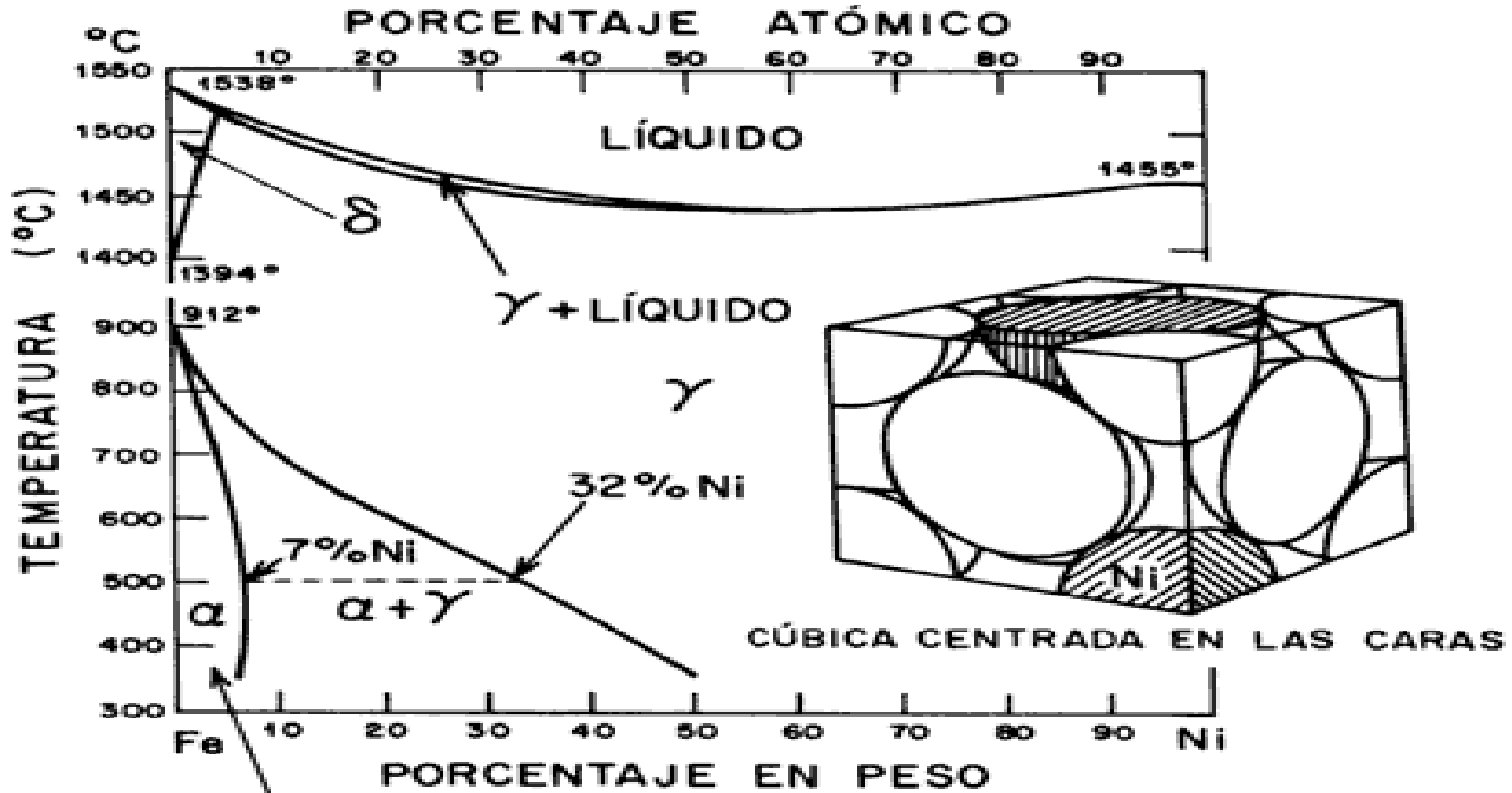


*Dibujo de corte de un horno eléctrico con revestimientos tipo ácido y básico*









**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:



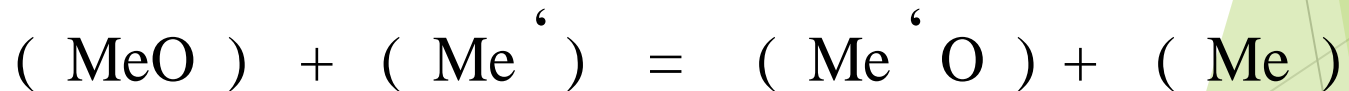
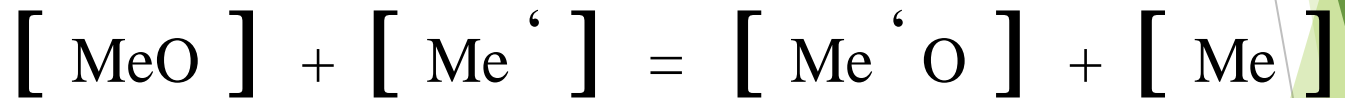
Para mantener la electroneutralidad debe existir la reacción paralela:



Para mantener la electroneutralidad debe existir la reacción para la:



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:



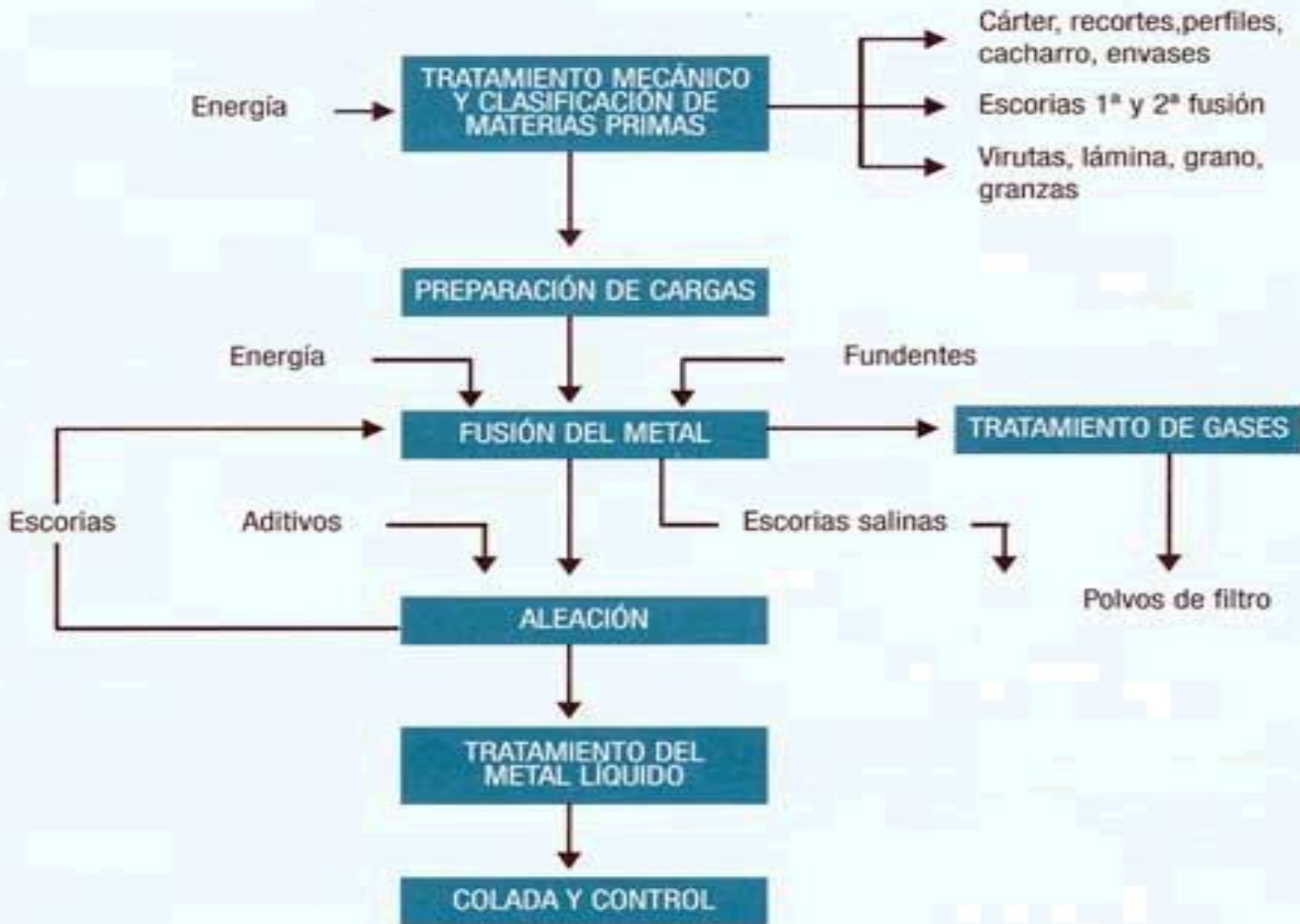
Además de sus correspondientes constantes de equilibrio.



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  $[Me']$  se obtiene su concentración dada en la escoria ( $MeO$ ).

- 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.



Para determinar el carácter de la escoria en un proceso de alto horno considerando que:

SiO<sub>2</sub> ----- ACIDO

CaO ----- BASICO

Donde requerimos remover el SiO<sub>2</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una escoria fluida que absorba el K<sub>2</sub>O y el Na<sub>2</sub>O que se comportan como álcalis y que el contenido de S se disuelva en el hierro donde siguen el análisis químicos establecen los siguientes %:

SiO <sub>2</sub>	30 - 40 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 15 %
CaO	35 - 45 %
MgO	5 - 15 %



Y se tiene la siguiente composición :

SiO <sub>2</sub>	30.50 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.25 %
CaO	40.85 %
MgO	14.25 %
	<hr/>
	97.85 %

de acuerdo con:

$$B = \frac{\% \text{ peso CaO (40.85)} + \% \text{ peso MgO (14.25)}}{\% \text{ peso SiO}_2 (30.5) + \% \text{ peso Al}_2\text{O}_3 (12.25)}$$

Determine lo siguiente:

% de basicidad de la escoria

Los porcentajes de  $K_2O$  -  $Na_2O$  y el del S considerando que:

$K_2O$  y  $Na_2O$             0 - 1    %

S                                1 - 2 1/2 %

El proceso de aceración es un proceso del hierro primario (arrabio) mediante oxidación de las impurezas (carbono, manganeso, silicio, fósforo, etc).

El procedimiento de cualquier proceso de aceración es el resultado de la acción de 4 fases con un carácter fisicoquímico diferente.

- Temperatura
- El metal y la escoria al estado líquido (fase líquida)
- La atmósfera del horno (fase gaseosa).
- Las impurezas principales del arrabio son el silicio, manganeso fósforo, azufre y carbono, las cuales se van a eliminar por oxidación durante la aceración



## Composición típica del arrabio

	%Fe	%C	%Si	%Mn	%P	%S
Arrabio	93	4	0.5-2.0	1.0	1.0	0.05

## Composición óptima del acero

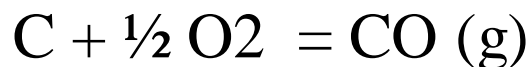
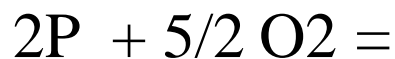
	%Fe	%C	%Si	%Mn	%P	%S
Acero	98	0.05-1.5	0.3	0.3-0.6	0.02	<0.02



El exceso de carbono y las impurezas se eliminan por oxidación con excepción del S. esta oxidación se realiza:

- Utilizando el oxígeno puro (BOF) Basic Oxygen Furnace
- Utilizando el oxígeno del óxido de hierro de la chatarra y mineral de hierro (horno eléctrico)

El orden en que se efectúan teóricamente la oxidación de las impurezas por el oxígeno es:



Todos los productos de oxidación se incorporan a la escoria excepto el CO

Y el papel desempeñado es:

**La escoria participa en el proceso de refinación (eliminación en forma de óxidos)**

**Regulan el paso del calor de la atmósfera gaseosa metal-liquido**

**Forman una capa protectora natural que impide la disolución de los gases de la atmósfera gaseosa en el baño metálico**

**Y para que cumpla con sus funciones esto va a depender de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales están determinados por su composición química y la temperatura del proceso**



## ESCORIAS DE LAS DEL TIPO DE ALTO HORNO

El sistema  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$  constituye la base del comportamiento de las escorias de alto horno.

En la fig. siguiente podemos observar isoterma de liquidus para varias temperaturas seleccionadas.

Los puntos de fusión de los tres óxidos puros son elevados pero disminuyen debido a la adición de los otros componentes.

La mayoría de las escorias de alto horno caen dentro de la primera región, mientras que la segunda corresponde a las denominadas escorias de Aluminato de Cal, las cuales forman durante la fusión de ciertas menas de alta alumina con cal.

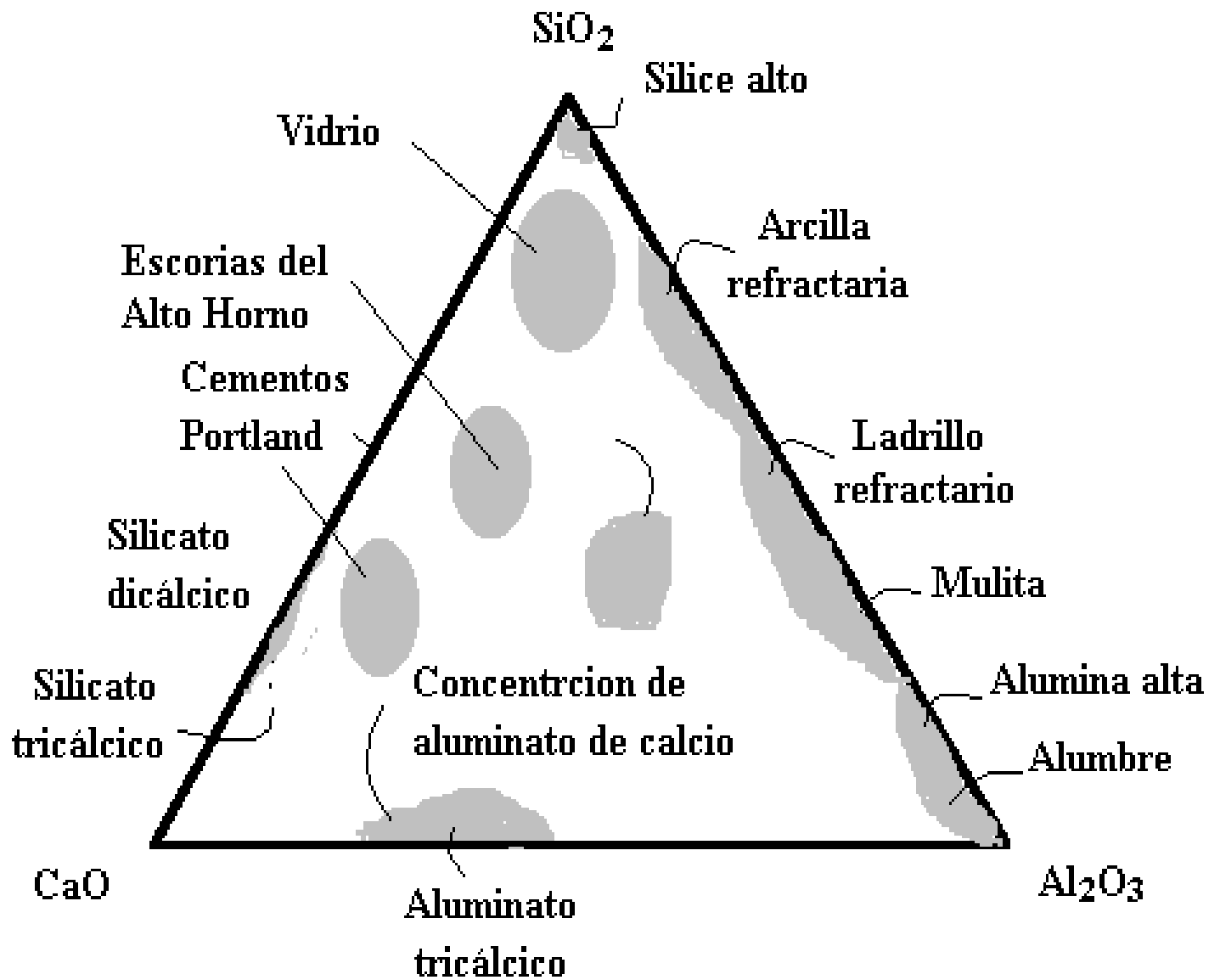


Fig. 1.- Diagrama Triangular  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$

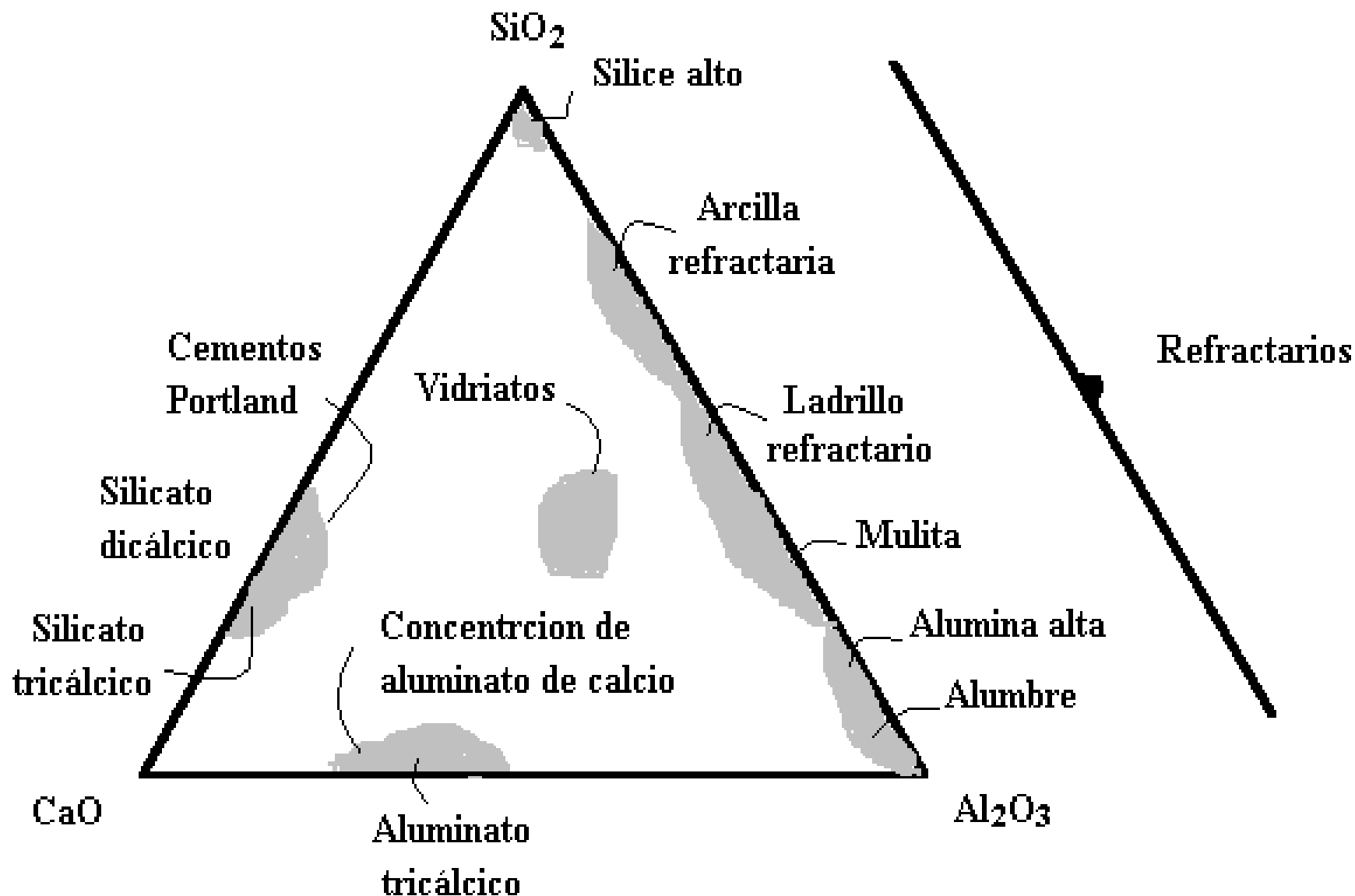
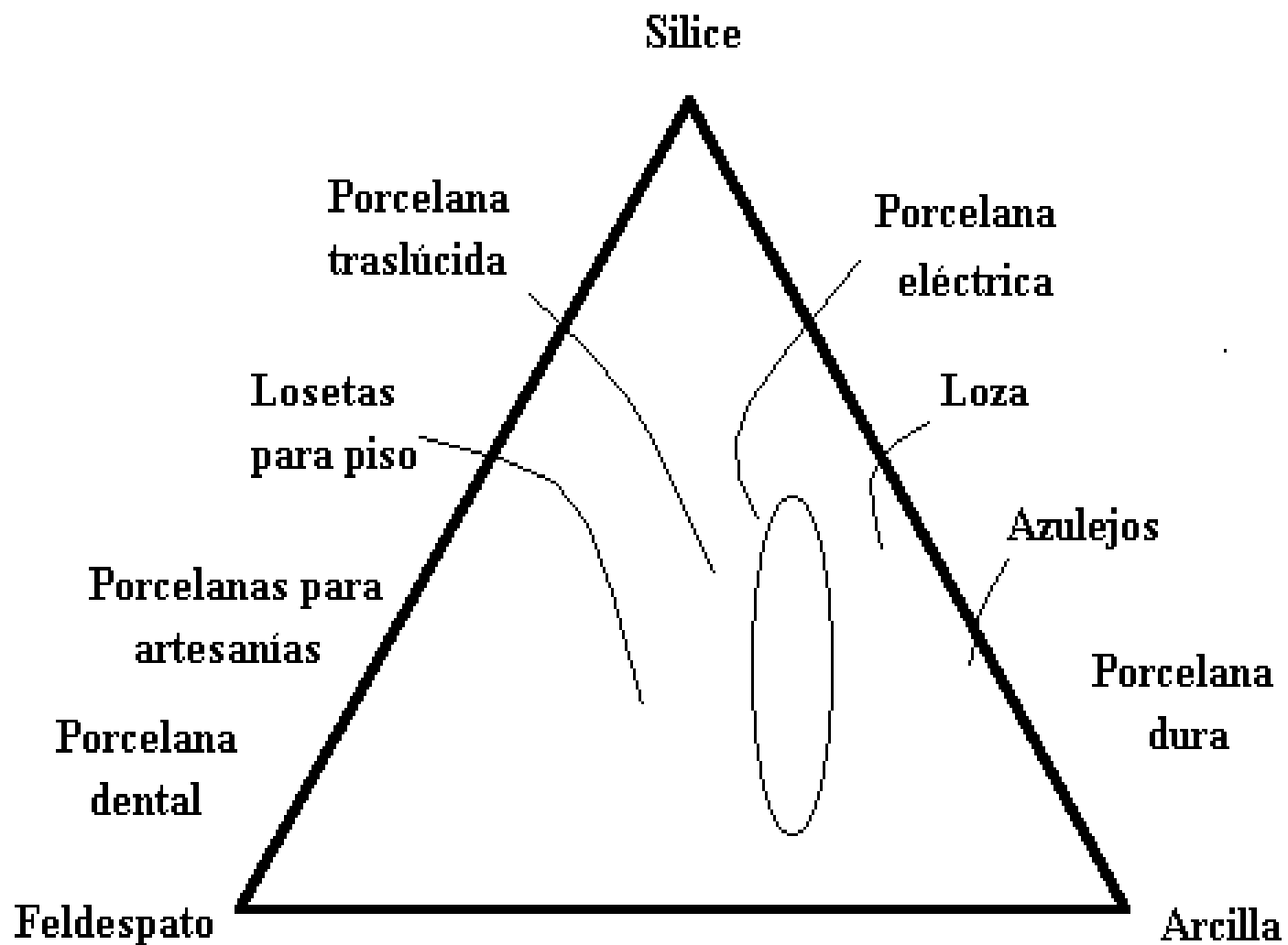


Fig. 11-28 Ubicaciones aproximadas de cementos típicos, vidriados y refractarios en el diagrama de fases CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Fig. 11 - 29** Ubicación de productos de arcilla típicos en el diagrama de fases sílice - arcilla - feldespato.

# ***PROPIEDADES FISICAS DE LAS ESCORIAS***

***Escoria:*** residuo impuro formado fundamentalmente por calcio, hierro, aluminio y silicato de magnesio, que aparece en el proceso de producción de arrabio y acero

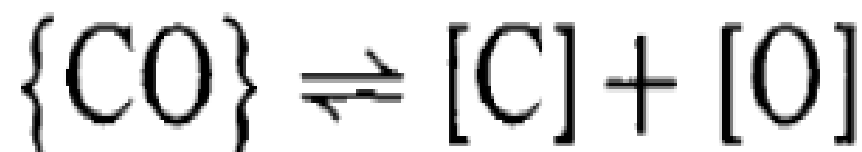
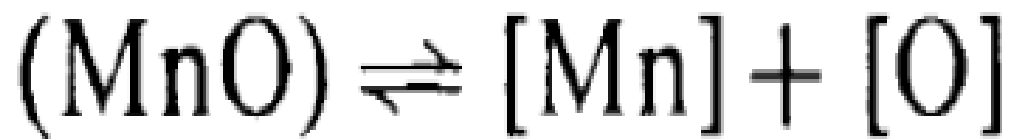
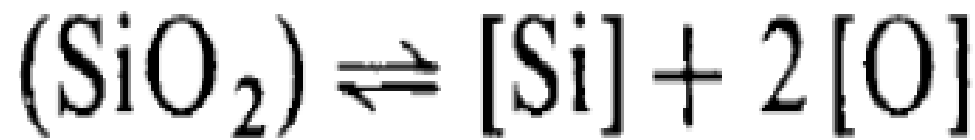
Además del punto de fusión, la viscosidad de la escoria es muy importante en lo que respecta a su comportamiento a la fusión.

Para los denominados “líquidos newtonianos”, la viscosidad  $\mu$  a temperatura y composición constante no depende de la velocidad de deformación cortante.

En unidades métricas (SI) la unidad de viscosidad es el poise,  $\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s})$ , o el decapoise  $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}) = \text{Pa}\cdot\text{s}$ .

La viscosidad de un gran número de escorias de silicato ha sido medida por distintos investigadores como función tanto de la temperatura como de la composición de la escoria y esto se ilustra mediante las curvas de isoviscosidad para el sistema  $\text{CaO-SiO}$





# Propiedades Termodinàmicas

- Debido a la presencia de soluciones metàlicas ( baño metalico ) requerimos del valor del cambio de Energia Libre de Gibas, la cual se expresa como:

$$G = U + P V - T S$$

Donde:

G = Energia Libre de gibas

U = Energia Interna

P = Presiòn del Sistema

V = Volumen del Sistema

S = Entropía del Sistema

T = Temperatura Absoluta



Para determinar las variaciones de  $G$  se toma un estado de referencia ( estado del componente puro o del estado del 1 % en peso ) Este valor depende del estado de referencia seleccionado.

- La actividad de la sílice disminuye rápidamente cuando el contenido de cal excede al del metasilicato  $\text{CaSiO}_3$  .

- La actividad de la cal toma valores elevados en escorias básicas y valores reducidos en escorias ácidas.

- La actividad de la alumina disminuye menos rápido para escorias saturadas con alumina y tiende su valor a 0 en fundidos de cal – silicato.

- La energía Integral de Gibbs varía considerablemente por la formación de componentes.

## Efectos de Otros Componentes

Además de los tres componentes principales, las escorias de alto horno pueden contener cantidades variables de óxido de magnesio, óxido de manganeso y óxidos de titanio.

- El MgO y el MnO tienen un comportamiento similar al de la cal, su afinidad por la sílice y la alúmina es menor
- En escorias de alto contenido de SiO<sub>2</sub> en lugar de la cal se pone una cantidad de MnO y no afecta la temperatura de fusión.
- En una escoria de menor contenido de SiO<sub>2</sub> al agregar algún óxido sufre una disminución en la temperatura de fusión. ( CaO, MgO, MnO ).

- La capacidad del MgO para disminuir la temperatura de fusión en el rango de ortosilicato se utiliza en el alto horno al añadir ocasionalmente dolomita para dar una escoria con hasta 10 % de MgO.

- La actividad de MnO es baja en escorias con alto contenido de SiO y alta en situación inversa.

- Al añadir MgO a las escorias de alto horno no solo baja el punto de fusión sino que también aumenta la actividad de la cal.

- Las Escorias de  $\text{TiO}_2$  se producen con menas que contienen ilmenita.

# Capacidad Basica de la Escoria

El concepto de basicidad es conocido por el contenido de cal o sílice, pues se reiteran como basicas y acidas respectivamente.

En soluciones acuosas la basicidad o acidez se expresa mediante el valor del pH y es un valor absoluto.

En las escorias no existe medida absoluta de la basicidad, lo que hacemos es determinar o comparar las actividades de los distintos oxidos para la sílice.

Las actividades disminuyen en el orden CaO, MgO, FeO, Al O ,  
TiO<sub>2</sub>.

La basicidad de las escorias puede medirse en base a su capacidad para absorber  $P_2O_5$  pentóxido de fósforo y se obtiene un resultado diferente en la capacidad de absorber  $SO_3$  o  $CO_2$ .

En la práctica industrial es común expresar la basicidad de una escoria por algún no. de basicidad en expresiones:

$$B = \frac{CaO}{SiO_2} \quad \frac{CaO - 4 P_2O_5}{SiO_2} \quad \text{o} \quad \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

Estas expresiones se refieren a la capacidad de la escoria para la desulfuración o la desfosforización.

Si la descomposición de la escoria no cambia drásticamente el resultado obtenido no sirve para describir la basicidad efectiva.

# Concepto de Capacidad Oxidante

## Efecto del potencial de oxígeno sobre los sistemas de escorias

Estos sistemas son analizados bajo condiciones muy distintas unos de otros desde encontrarse en presencia de aire atmosférico hasta condiciones fuertemente reductoras del alto horno o del horno eléctrico.

En el caso de los óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ , el potencial de oxidación no afecta la composición de la escoria.

Sin embargo en escorias que contienen óxidos de magnesio, cromo, titanio, hierro ocurren cambios puesto que presentan diferentes valencias y pueden variar las condiciones de oxidación.

En el caso particular de escorias de bajo contenido de sílice, se puede decir que el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  es más ácido que el  $\text{MnO}$  y por lo tanto se estabiliza con las escorias básicas.

Bajo condiciones reductoras en escorias ácidas el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede ser reducido a  $\text{CrO}$  y se precipita como cromo metálico.

En las escorias de titanio el  $\text{TiO}_2$  puede convertirse a óxidos inferiores  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  y aun a  $\text{TiO}$ , y al calentarse bajo condiciones fuertemente reductoras se hacen más espesas debido a la precipitación de fases sólidas.

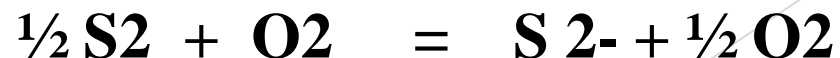
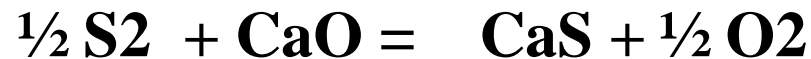
Para evitar estos efectos es necesario producir escorias con alto contenido de titanio y que la fusión se efectúe en condiciones no muy reductoras.

## *Componentes de las escorias que no son oxidos*

El azufre puede disolverse en las escorias fundidas ya sea como sulfuro o como sulfato.

Bajo condiciones reductoras el sulfuro es la forma dominante, mientras que el sulfato se forma en condiciones oxidantes.

La capacidad que tiene una escoria liquida para absorber sulfuros, se demuestra al momento de que el azufre se disuelve en el hierro liquido como vapor de azufre y la reaccion es:



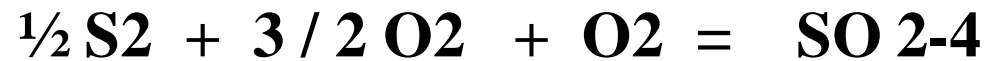


y el contenido de sulfuro de la escoria esta dado por:

$$(\% S) = C S \sqrt{\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}}$$

Donde C = capacidad para sulfuros

Y en condiciones oxidantes el azufre reacciona con la escoria :

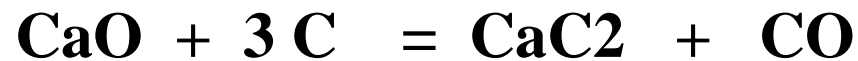


Y la capacidad de sulfatos corresponde

$$C_{SO_4} = (\% S) \sqrt{P_{SO_2} - P_{O_2}}$$

## Escorias de carburos

En condiciones fuertemente reductoras como lo son los hornos electricos puede formarse carburo de calcio mediante la reaccion:



El carburo de calcio que funde alrededor de 2 300 ° C puede disolver cantidades apreciables de oxido con lo que el punto de fusion disminuye, entonces el CaC<sub>2</sub> y CaO forman una mezcla eutectica de 50 % de CaO y funde alrededor de 1 800 ° C.

## Escorias de fluoruros

El haluro que mas comúnmente se añade a las escorias es el espato fluor, el cual funde a  $1386^{\circ}\text{C}$  y mezclado con silicatos baja a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

La adición mas importante de fluoruros es la que hace a la escoria reductora y para obtener una buena desulfuración se requiere una escoria básica de  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  de 2 a 3.

La adición de fluorita no afecta la actividad de otros componentes.

## Gases en la Escoria

Los gases más comunes que se disuelven en las escorias son el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O vapor y este se disuelve:



Al aumentar la presión de CO<sub>2</sub> este se disuelve y al aumentar la T su solubilidad disminuye.

El H<sub>2</sub>O es soluble en escorias básicas y ácidas y la reacción de solubilidad en escorias neutras es  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 1$  y se disuelve con la reacción:



Se ve que la viscosidad a temperatura constante disminuye al aumentar el contenido de cal y que se incrementa al aumentar los contenidos de sílice y de alúmina.

Entre una escoria básica y una ácida, el valor de la viscosidad puede diferir por un factor de mil o mas. Si en lugar de cal se utilizan otros óxidos básicos como  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ , la viscosidad no se ve afectada: si algo sucede es una disminución adicional.

Así, parece ser que la viscosidad disminuye al aumentar la concentración de los denominados comúnmente óxidos básicos.

Esto puede atribuirse a la ruptura de los puentes de oxígeno en la estructura de aniones silicato.

Una excepción interesante lo es la viscosidad de las escorias de óxido de titanio.

El óxido de titanio en las escorias se comporta como ácido, es decir, forma compuestos estables con la cal y ninguno con la sílice.

Sin embargo, la viscosidad de una escoria de cal-silicato disminuye al añadir  $\text{TiO}$ . Lo que demuestra que la baja viscosidad y la afinidad hacia la sílice no siempre se presentan paralelamente.

La adición de dióxido de titanio a las escorias silíceas debería ser posible obtener una combinación de alta actividad de sílice y baja viscosidad.

Por otro lado, el Al aumenta la viscosidad de las escorias del tipo de las de alto horno casi tanto como la sílice, aunque químicamente parece ser mas bien neutra.

Si se encuentran presentes partículas sólidas en la escoria fundida, esto da lugar a un rápido aumento en la viscosidad.

Así, la viscosidad de las escorias de óxido de titanio aumenta cuando ocurre la reducción y precipitación de fases sólidas de óxidos inferiores.

De igual manera, la viscosidad de las escorias del tipo de la del alto horno aumenta cuando se excede el límite de solubilidad para el  $\text{CaSiO}$ .

El efecto conocido del espato flúor de aumentar la fluidez de las escorias de aceración es también un resultado de su acción como fundente de partículas sólidas más que por un efecto sobre la viscosidad real de la fase líquida.

El efecto de la temperatura es muy distinto entre las escorias ácidas y básicas.

En el caso de las escorias básicas la viscosidad aparente aumenta solo ligeramente al disminuir la temperatura y luego mas rápido a medida de que se precipitan las fases sólidas.

En el caso de las escorias de alta sílice, la viscosidad aumenta mas gradualmente al disminuir la temperatura.

El sobreenfriamiento del líquido es muy común y la viscosidad de la escoria aumenta desde su valor para el líquido hasta su valor para el sólido vítreo.

Las escorias básicas se denominan con frecuencia cortas y las ácidas, largas lo que ilustra el comportamiento de la viscosidad durante el enfriamiento de la escoria.

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las escorias puede expresarse por medio de la energía de activación para el flujo viscoso. Esta es alrededor de 85 kJ para las escorias básicas y mayor de 250 kJ para las ácidas.



# DENSIDAD

Existen relativamente pocas mediciones de la densidad de las escorias.

La densidad parece ser una función mas o menos lineal de la composición de las escorias, si bien existen desviaciones.

En las escorias del tipo de la del alto horno, la densidad se incrementa al aumentar el contenido de cal y, en las escorias ferrosas, al aumentar la concentración del óxido de hierro.

En una escoria ferrosa, la densidad disminuye cuando en lugar del óxido de hierro se pone cal, una practica que se utiliza para obtener una buena separación entre la escoria y la mata durante la fusión de cobre.

# TENSION SUPERFICIAL

La tensión superficial es importante en el mojado de metales y refractarios por escorias y para la rapidez con la que distintos componentes se disuelven en la escoria.

La tensión superficial de las escorias líquidas es del orden de 0.3-0.5 J/m<sup>2</sup> y, en general, disminuye al aumentar el contenido de sílice. Se obtiene una baja tensión superficial mediante la adición de óxidos de metales alcalinos, ácido bórico, sulfuro de calcio y ácido fosfórico en tanto que la cal, el óxido de hierro y la alúmina aumentan la tensión superficial de la escoria.

La tensión superficial disminuye ligeramente al aumentar la temperatura; en un rango de 200 °C, la disminución aproximada de la tensión superficial es 10 %.

Relacionada con la tensión superficial esta la tendencia que presentan ciertas escorias a hacer espuma.

La espuma de la escoria puede ser perjudicial en la fabricación de acero en el alto horno de hogar abierto en donde la espuma evita que el calor de la flama sea transferido al baño metálico.

La naturaleza de la formación de espuma no se entiende completamente y existen pocas mediciones sistemáticas del fenómeno.