

CAPÍTULO 7: SIDERURGIA (Metalurgia del Hierro)

7.1. INTRODUCCIÓN

La metalurgia del hierro tuvo un retraso de treinta y cinco siglos con respecto a la del cobre que se debe precisamente a los 445° C de diferencia entre los puntos de fusión. (Cu: 1083° C, Fe 1538° C).

Aunque ya se menciona en la Biblia a Tubal Caín como el padre de los forjadores de hierro, la técnica empleada dista mucho de la actual pues consistía solo en dar forma a granallas aglomeradas. Esto permaneció así hasta la época del renacimiento, mientras el cobre y el bronce forjado y fundido ya eran usados en la época en que el pueblo de Israel abandonaba Egipto.

7.2. HORNOS PRIMITIVOS

Consistían en un agujero cónico en el suelo en la cual se amontonaba “tierra” de propiedades sorprendentes y encima se apila una cantidad de carbón de leña.

Al hacer subir algunos ladrillos en el costado (ya se habían colocado previamente en el fondo para evitar la subida de la humedad del suelo) se inventó el “tiro natural”. Luego se vio que era mejor llevar el aire por debajo del combustible que lateralmente y se colocó sobre una especie de parrilla.

Un método usado hasta la Edad Media, fue lo que se conoce como forja catalana.

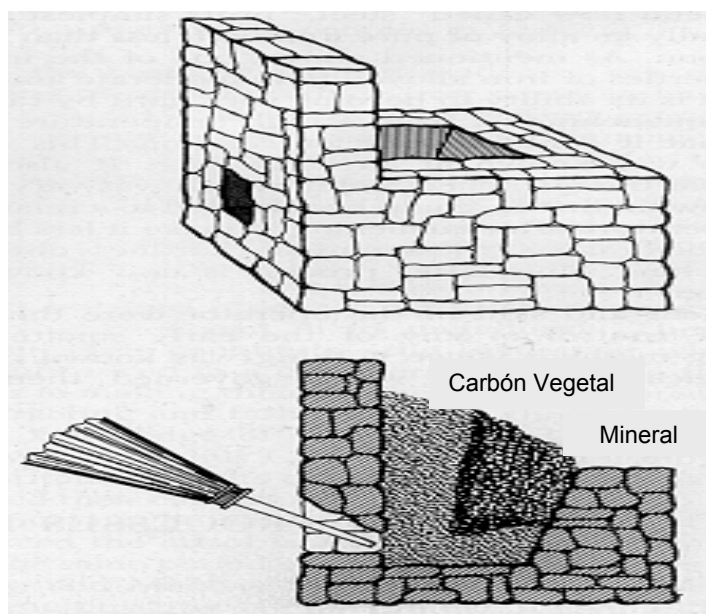


Figura 1 a: Forja catalana

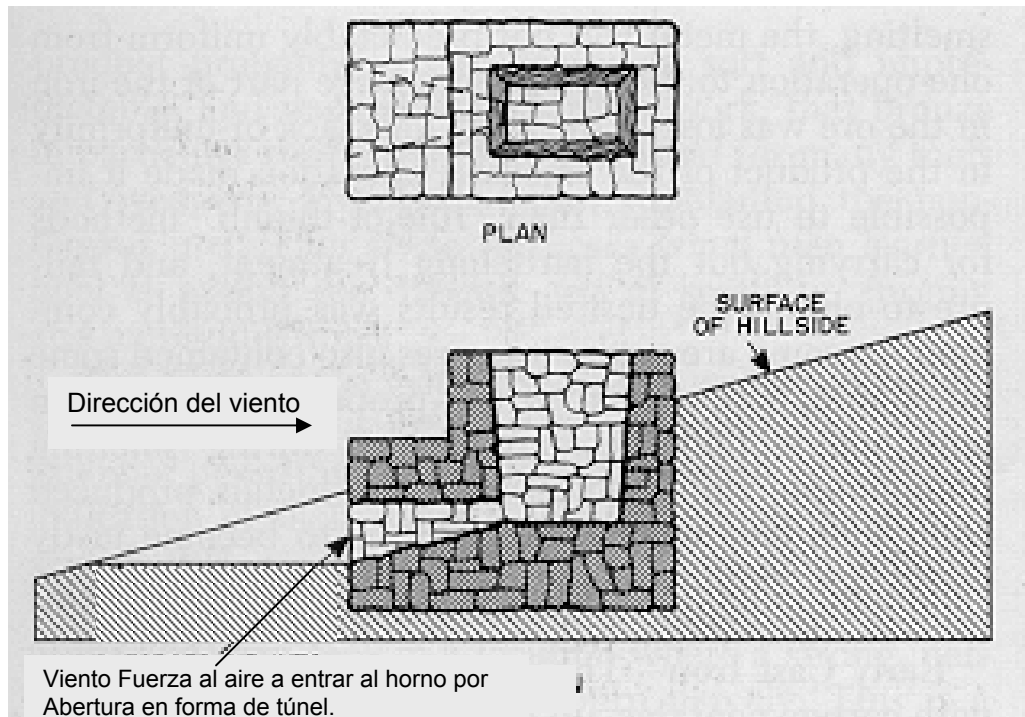
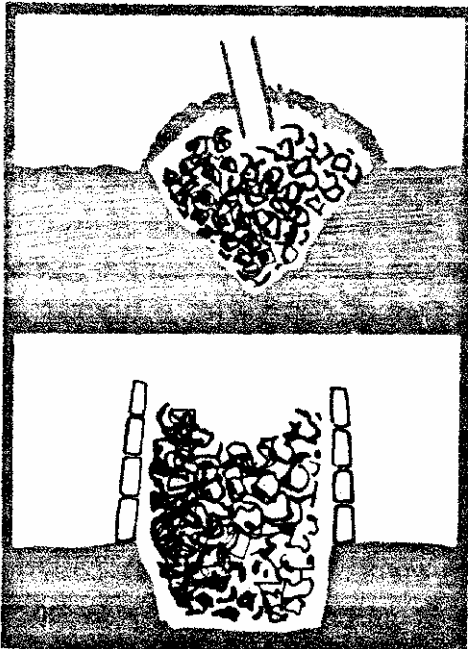


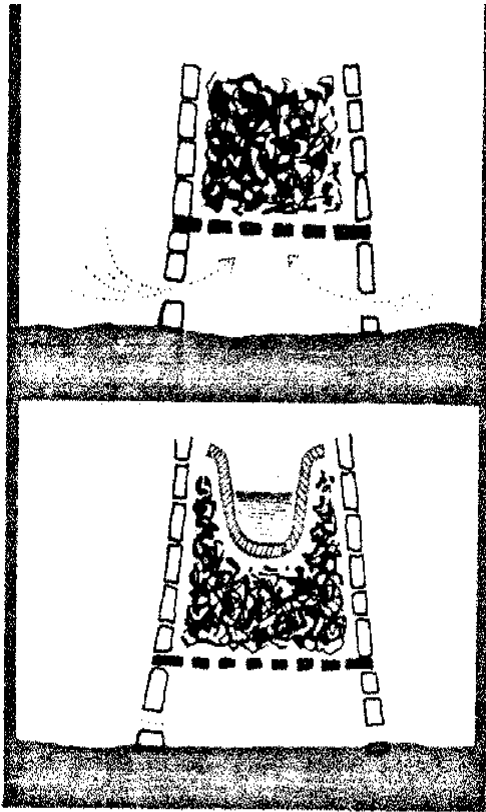
Figura 1 b: Forja catalana

7.3. ETAPAS DE INVENTO DEL HORNO CON CRISOL



Un simple hoyo en el suelo, lleno de carbón y cubierto de tierra. El tiro queda asegurado por un tubo de arcilla.

Aparece la obra de mampostería lateral; el Volumen del horno aumenta. Los objetos que se han de cocer se entierran en el carbón.



La rejilla permite una mejor utilización de carbón.

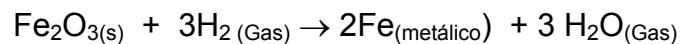
La tierra cocida se convierte en crisol de Fusión. Para las necesidades del dibujo, se ha exagerado el tamaño del crisol.

Figura 2: Evolución del Horno con crisol

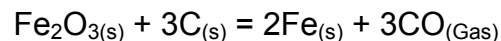
7.4. HIERRO BRUTO (ARRABIO), FUNDICIONES Y ACEROS

Antes de proseguir con el proceso definiremos algunos productos siderúrgicos.

Al reducir el óxido de hierro con hidrógeno como reductor se obtiene el metal hierro (maleable) más o menos puro,



Si esta operación se realiza con carbono la reacción química es:



Industrialmente el elemento reductor es el carbono contenido en el coque o en el carbón vegetal o de leña y además por ser el carbono soluble en el hierro se forma una aleación hierro-carbono y no hierro puro.

Como hemos dicho anteriormente el carbono entra en solución en la red atómica del hierro por inserción formando una solución sólida. Por consiguiente a medida que avanza la reducción del óxido por el carbono, también se produce la disolución de un poco de este elemento en el hierro, finalmente no se obtiene hierro puro, sino que una



aleación. Esta aleación es más o menos rica en carbono, según las condiciones de la reducción. Hierro, fundición (arrabio si proviene del alto horno) y acero son denominaciones tradicionales que corresponden por una parte a una composición química y por otro a un procedimiento de fabricación.

7.5. PROCESO DE REDUCCIÓN DE MINERALES DE HIERRO EN EL ALTO HORNO

En la presencia de un exceso de monóxido de carbono (CO) el óxido de hierro puede ser totalmente reducido alrededor de 900° C, pero como el punto de fusión del hierro es de 1.538° C, el hierro producido así siempre estaba sólido y debía ser removido casi destruyendo el horno. El hierro producido de este modo es blando y maleable ya que absorbió poco carbono.

El descubrimiento del hierro fundido debe haber sido muy sorprendente, cuando al abrir el horno en vez de salir una masa sólida, corrió el líquido. A medida que los hornos fueron haciéndose más eficientes se alcanzaban más altas temperaturas. Así el hierro absorbía más carbono y con ello se bajaba el punto de fusión, luego se licuaba con facilidad. Entonces surgió el problema que el producto dejó de ser forjable ya que se obtuvo **arrabio** y no hierro dulce o acero de bajo carbono.

El arrabio no era utilizable en forma directa y debía ser sometido a una refinación posterior antes de ser utilizable como un material forjable.

Hoy en día, sigue utilizándose el proceso de obtener primero el arrabio en el alto horno ya que es el método más económico para minerales de alta ley.

La figura 3 muestra un esquema en corte de un alto horno y figura 4 muestra una planta de alto horno. El alto horno tiene alrededor de 30 a 40 m de alto y un diámetro máximo interno de 7 a 10 m. Está revestido de material refractario, en su mayor parte de arcilla ($Al_2O_3 + SiO_2$). La zona del horno de mayor temperatura donde se produce la mezcla del aire con el combustible coque, o sea, la zona de las toberas y el crisol es de la mejor calidad de ladrillo refractario, duro, denso y de alta resistencia. Algunos hornos son revestidos por bloques de carbono. El espesor de las capas de refractarios es alrededor de 75 cm sobre las toberas y con serpentines de refrigeración de agua y de 1 a 2 m en la parte de la cuba.

La naturaleza del alto horno es tal que pueden hacerse muy pocas reparaciones durante la operación, entonces la vida del horno depende de la duración de los refractarios.

Los altos hornos modernos se operan día y noche por 3 a 7 años. Al final de la campaña se puede observar que el revestimiento se ha adelgazado enormemente por erosión y acción de la escoria, los bloques del fondo del crisol han desaparecido y han sido reemplazados por una “salamandra”, que es una masa de hierro solidificado.

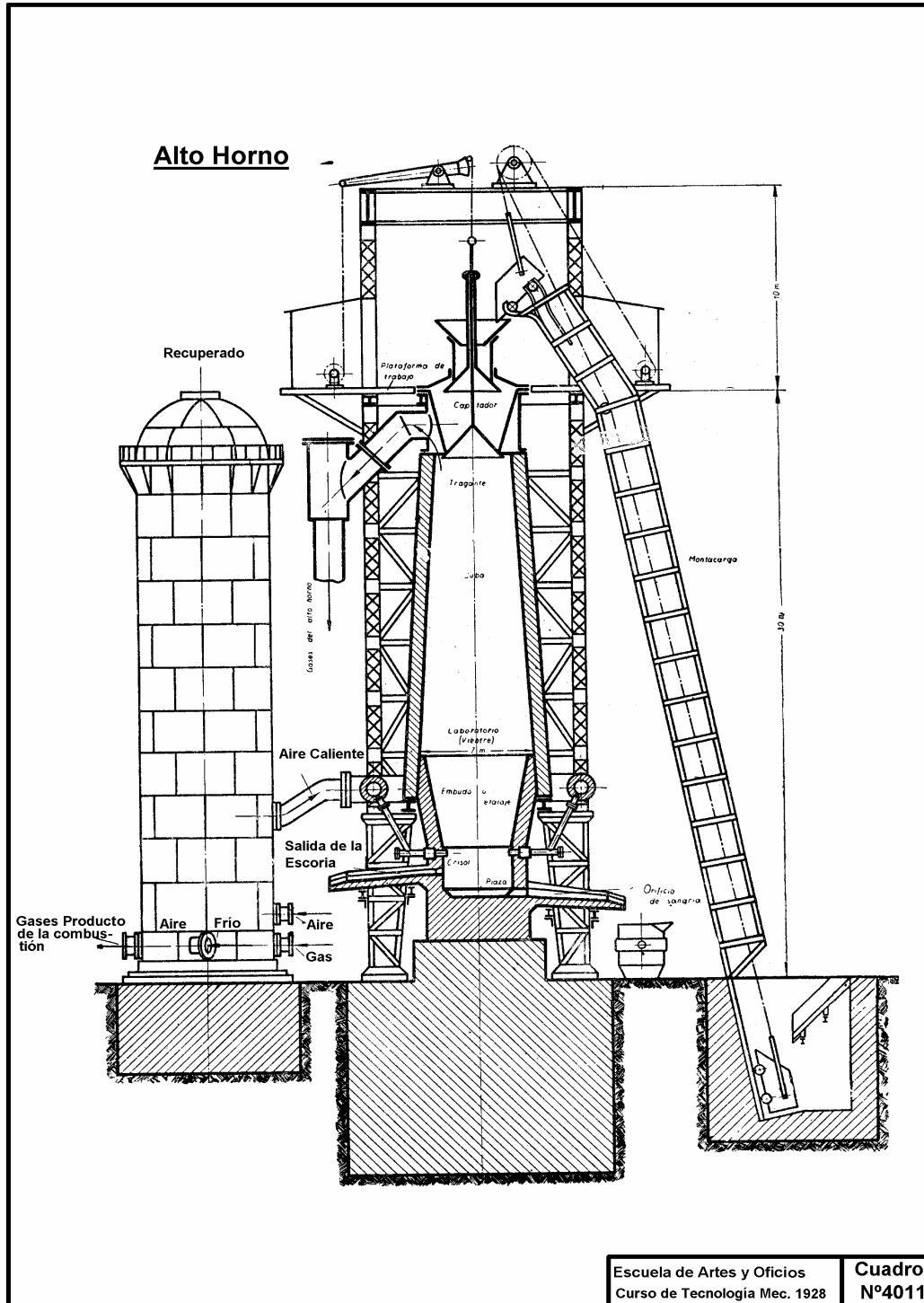


Figura 3: Alto Horno (corte)

El aire para la combustión entra por las toberas que son entre 10 y 16 distribuidas alrededor de 1 metro más alto del orificio de escoriado. Cerca del fondo del horno está el orificio de sangría del arrabio y alrededor de 1 metro más abajo al orificio de escoriado.

están calientes, 180° C, y son ricos en CO, luego son factibles de ser quemados posteriormente, razón por la cual son dirigidos para su combustión a las torres precalentadoras de aire (Recuperador Cowper, Figura 5).

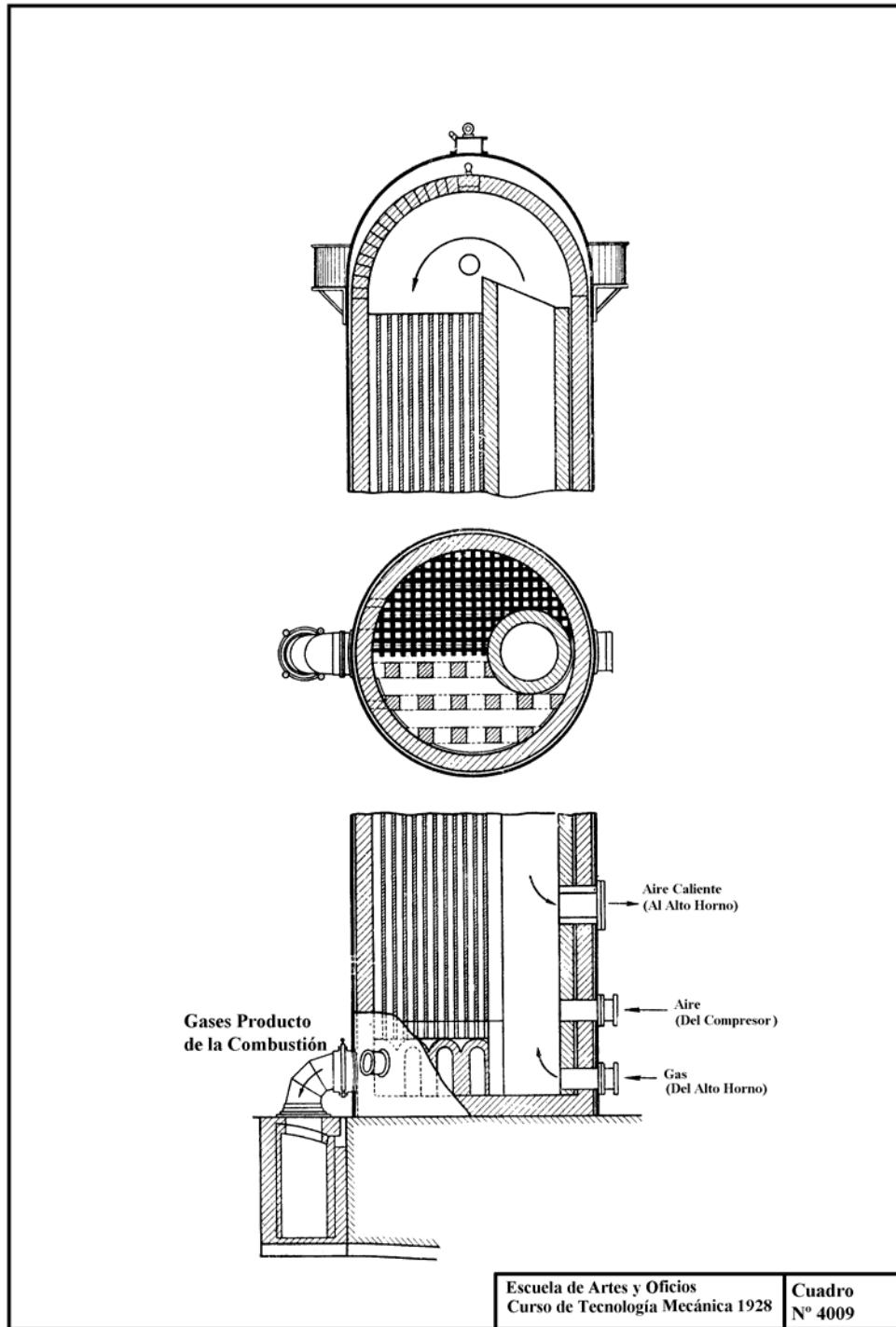


Figura 5: Recuperador Cowper

7.6. CARGA DEL ALTO HORNO

El horno se mantiene lleno con cargas de capas alternadas de mineral, fundente y coque. La naturaleza de la carga debe ser tal que permita el paso de los gases ascendentes a través de ella, o sea, debe tener una granulometría uniforme adecuada, no muy gruesa ni muy fina, ya que los polvos son arrastrados con los gases.

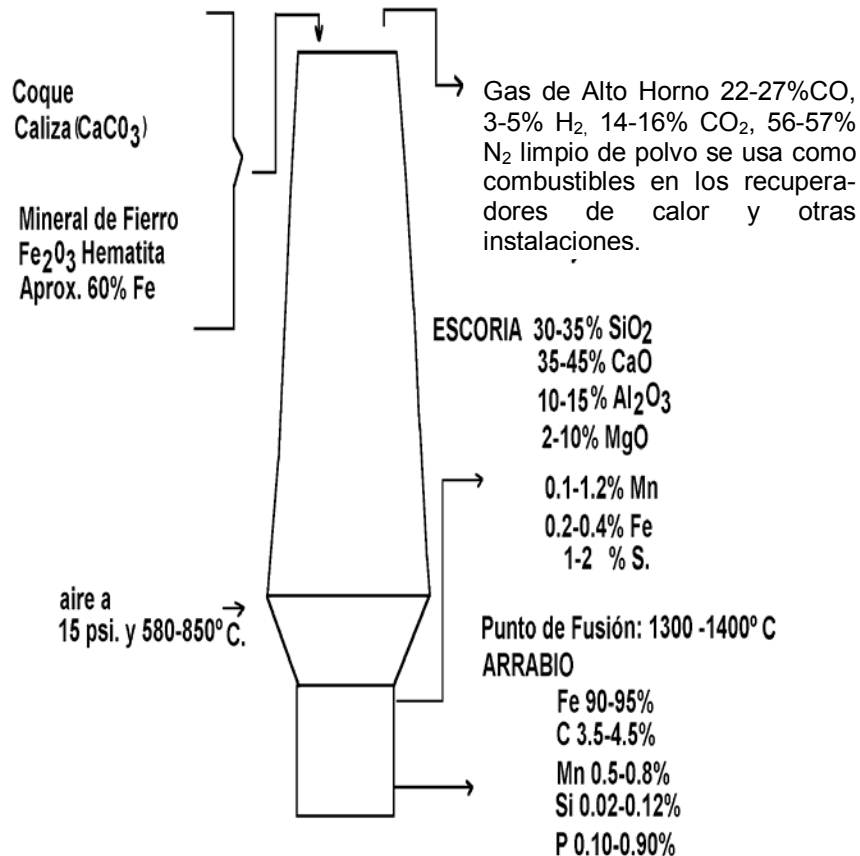


Figura 6: Diagrama esquemático mostrando el flujo de materiales en un alto horno.

7.6.1. FUNDENTE

El fundente consiste en CaCO_3 que se descompone en CaO y CO_2 y tiene por objeto formar una escoria fusible con las cenizas y la ganga del mineral (principalmente SiO_2) y así poder extraerse en forma líquida del horno.

7.6.2. COQUE

Se obtiene de la destilación del carbón mineral. Debe ser suficientemente resistente para no pulverizarse con el peso de la columna de carga, tener poca ceniza y poco azufre (esta última es una de las razones por las cuales se coquifica el carbón mineral).



7.6.3. PROCESOS QUÍMICOS EN EL ALTO HORNO

La reducción del mineral de hierro para producir hierro metálico líquido saturado en carbono en alto horno se cuenta entre los mayores tonelajes de metal que se pueden producir. El alto horno es un equipo en contracorriente en donde se sopla aire desde el fondo y asciende en contra de la carga descendente de mineral de hierro, coque y caliza. En la base del horno, la oxidación del coque a CO calienta el gas ascendente a aproximadamente 2000°C. El horno tiene que cumplir dos funciones:

1. La remoción del oxígeno del mineral de hierro, que se logra debido a la reacción química entre los óxidos de hierro y el carbón (coque) que produce monóxido de carbono, dióxido de carbono y hierro.
2. La segunda función es que el proceso debe procurar una buena separación del metal producido de la ganga contenida en el mineral, esto se logra fundiendo la carga lo que permite que la diferencia de densidades separe las impurezas en una capa de escoria que flota sobre la fase metálica líquida.

Desde el punto de vista económico el proceso debiera operar al mínimo posible de temperatura, compatibilizando con una alta productividad. Como la reducción de los óxidos minerales se lleva a cabo casi completamente antes que la carga sea completamente fundida; por lo tanto, la temperatura mínima de operación está dada por la temperatura de fusión del metal y la escoria. El hierro puro funde a 1537°C, pero este punto disminuye ante la presencia de los solutos. El hierro en el alto horno está saturado en carbono y también contiene manganeso, silicio, fósforo y azufre los cuales son reducidos desde el mineral ante el potencial de oxígeno prevaeciente en el horno. La presencia de estos elementos disueltos en el hierro disminuyen el punto de fusión del hierro a 1200°C.

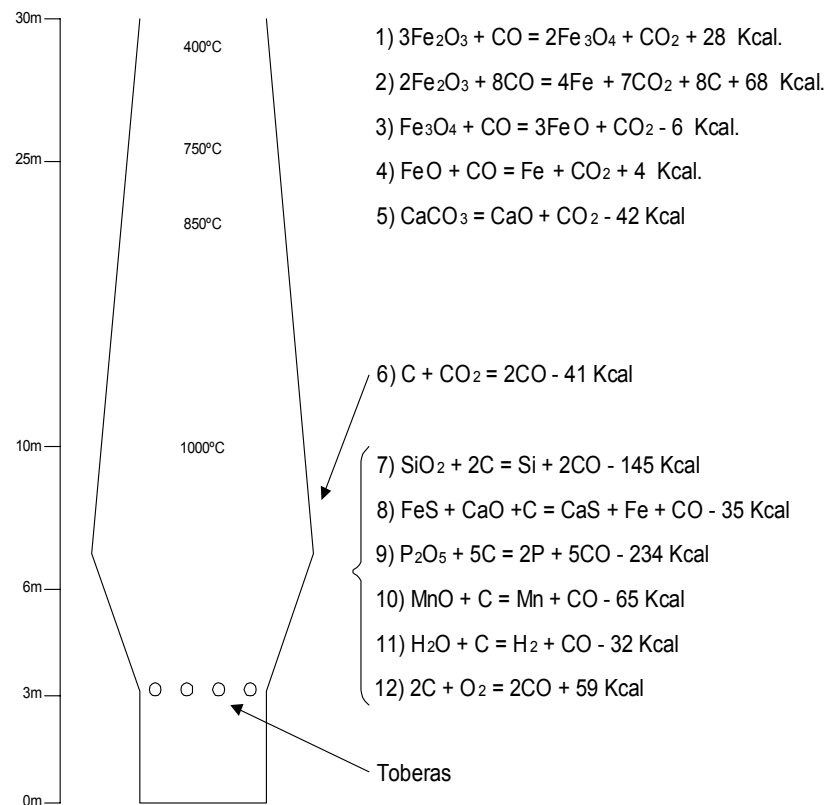
La escoria contiene cal, magnesita, sílice y alúmina, las cuales tienen puntos de fusión mayores a 1200°C. La mezcla tiene un punto de fusión del orden de los 1400°C. Claramente la escoria establece la mínima temperatura de operación del alto horno. La temperatura real debe ser un poco mayor que este mínimo, para asegurar que la escoria sea lo suficientemente fluida y evacue libremente el horno. En la práctica la escoria está entre 1400 a 1500°C, mientras que la temperatura del metal es 50°C menor.

La carga debe ajustarse de modo de formar una escoria que quede dentro del rango que asegure la formación de un líquido de baja viscosidad a esta temperatura. Al mismo tiempo la composición de la escoria debería ajustarse para presentar una baja concentración de sus componentes en el metal y una alta concentración de los mismos en la escoria.

Es raro que la ganga contenida en el mineral más los compuestos del coque, conformen los requerimientos anteriores, por lo cual deben mezclarse dos minerales con ganga de distinta composición para obtener una carga “autofundente”. Generalmente es necesario agregar fundente a la carga para ajustar la composición de la escoria. En la práctica la composición de la escoria es un compromiso de trabajo. A la temperatura de

operación, el rango de composición en donde se obtiene una adecuada fluidez no es muy grande y la selección de la composición óptima para controlar la composición de los solutos en el metal debe realizarse dentro de este rango.

El alto horno se puede **dividir estructuralmente** en tres zonas (figura 7) donde ocurren distintas reacciones. Las mayores temperaturas se obtienen en el **crisol** en frente de las toberas donde el oxígeno contenido en el aire de soplado reacciona con el coque dando una temperatura local de 2000°C. Fuera de la zona de combustión la temperatura cae alcanzando 1600°C en el centro. Esto es más que suficiente para fundir el metal y la escoria mediante transferencia de calor a la carga. Inmediatamente después del sangrado el metal y la escoria fundidas se extienden hacia el fondo del crisol. En un tiempo intermedio el líquido se mueve entre la zona de toberas y el fondo del crisol. Todo el mineral que desciende está fundido, pero una columna de coque se extiende bajo la superficie superior de la escoria y posiblemente al fondo del horno.



PROCESOS QUÍMICOS EN EL ALTO HORNO

Figura 7: Representación esquemática de la distribución de temperatura y las reacciones gaseosas en el alto horno.

Sobre el crisol está un cono truncado invertido llamado **etalaje** y sobre este está la **cuba**. La temperatura disminuye suave y uniformemente ante el aumento de la altura desde 1100° C en la zona de toberas hasta 800° C en la mitad de la cuba. En este



punto la temperatura cae rápidamente hasta los 500 a 600° C y entonces continua descendiendo a menor velocidad, alcanzando los 200 a 250° C en la parte superior del horno.

Los gases calientes de la zona de combustión ascienden a través del horno en contracorriente con la carga descendente, y una gran parte de este calor sensible en la fase gaseosa es transferido a la carga. La altura de la cuba es necesaria para obtener una máxima recuperación térmica del gas e idealmente, la altura del horno debería ser tal que el gas salga a la temperatura atmosférica. Sin embargo, al aumentar la altura proporcionalmente tiene que aumentar la carga de materiales dentro del horno, existiendo la probabilidad que parte de la carga sea fracturada generando polvo. Este fino material se empaqueta entre las partículas grandes, obstruyendo el paso del flujo gaseoso ascendente. La altura máxima promedio del horno ha permanecido constante en los últimos 20 años alrededor de 30 m. Durante este tiempo la temperatura del gas de salida ha disminuido a 100° C, gracias a un adecuado control y distribución de la carga en el horno con el objetivo de alcanzar un mejor contacto gas-sólido mejorando así la transferencia de calor.

La reducción del mineral se inicia tan pronto entra al horno. Este se reduce por etapas, primero de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y luego de Fe_3O_4 a FeO para terminar como metal. Cuando el mineral alcanza el nivel correspondiente a 750° C, el óxido se redujo a una esponja metálica de hierro. La caliza se descompone a aproximadamente 800° C, con un buen consumo de calor (-41 Kcal). El reductor principal es el gas CO (ec. 1 al 4).

El dióxido de carbono producido en cada una de estas reacciones puede reaccionar con el carbono del coque y producir más monóxido de carbono de acuerdo a la ecuación 6.

Los enormes ventiladores que aseguran el tiro forzado a través de la carga de coque y mineral, suministran por las toberas el aire necesario para la combustión del coque. El carbono se quema, sin complicación, ya que existen dos compuestos oxigenados del carbono, el CO (monóxido de carbono) y el CO_2 (anhídrido carbónico o dióxido de carbono). Estos gases, a todas temperaturas comprendidas entre 300 y 1000 ° C, están presentes o en equilibrio con el carbono sólido, o sea, estrictamente la ecuación 6 se debe escribir:



Los 41 kilo-calorías que figuran a la derecha de la reacción con el signo menos expresan el hecho de que en el sentido de la reacción que produce CO, es decir de izquierda a derecha, hay simultáneamente consumo de esa cantidad de calor. Viceversa, la descomposición de CO para forma C y CO_2 genera 41 Kcal.

A partir de esta observación, no es difícil imaginar que si llevamos a una temperatura cada vez más alta la mezcla CO, C, CO_2 se favorece la formación de CO a expensas de CO_2 y del carbono libre. Esto se produce porque la Ley fundamental de los sistemas en equilibrio es de efectuar espontáneamente la reacción que se opone a una modificación del sistema, impuesto desde el exterior (esto tiene varios nombres, algunos antiguos

como “Principio de Le Chatelier” o “Ley de acción de las masas” o más moderno “Equilibrio Químico”). En este caso el sistema C, CO, CO₂ reacciona a una elevación térmica de tal manera que absorbe una parte del calor que se le ha suministrado. Fabrica, pues, CO.

En suma a toda temperatura comprendida entre 300 y 1000° C, las proporciones relativas de CO y CO₂ en los gases son fijados por la temperatura. A 1000° C se completa la reacción y se invierte totalmente, o sea hay casi un 100% de CO. Estos valores, naturalmente se dan sin tener en cuenta el nitrógeno que acompaña al oxígeno del aire. A temperaturas intermedias hay una cierta cantidad de CO y de CO₂ simultáneamente. Ver gráfico de Boudouard (Figura 8).

Entonces como por encima de 1000° C casi no existe CO₂ en presencia del carbono libre, el CO no puede actuar como agente reductor en la parte inferior del horno porque para reducir, el CO debe oxidarse a CO₂. Luego la reducción a altas temperaturas se debe a la acción directa del carbono que forma CO (ecuaciones 7 al 12). Nótese que estas reacciones también consumen una gran cantidad de calor.

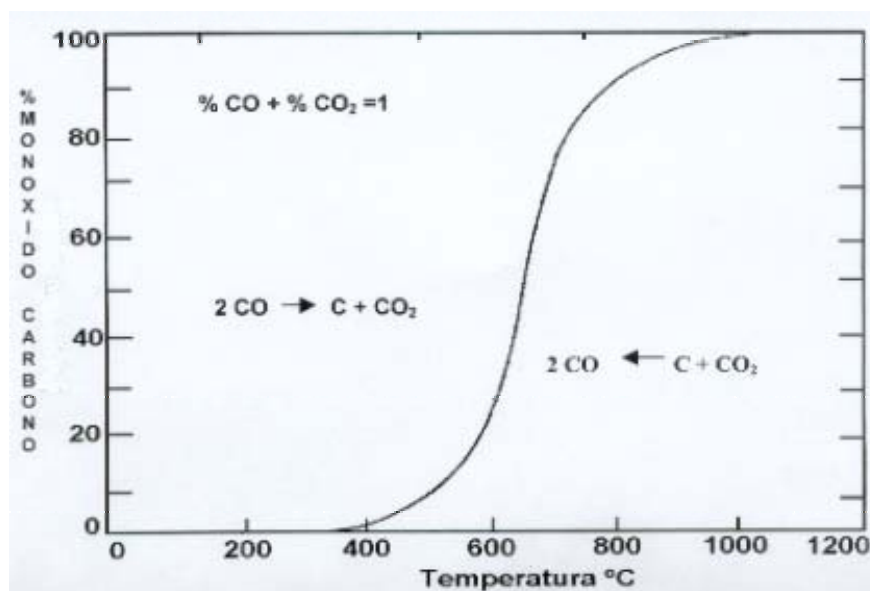
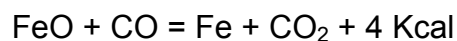
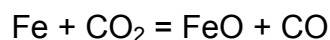


Figura 8: Diagrama de Boudouard

La reacción característica para la reducción del óxido de hierro en el A.H. es la ecuación 4.

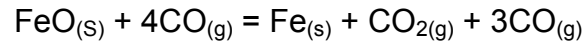


Sin embargo, si la temperatura es suficientemente alta y la concentración de CO₂ es suficientemente grande, se lleva a cabo la reacción reversa.





Y el Fe es reoxidado por el CO_2 . Para prevenir esto, se quema un exceso de carbono en el A.H. para tener presente siempre un exceso de CO. Entonces la reacción general de la reducción del mineral de hierro es del tipo:



Que muestra la cantidad de $\text{CO}_{(g)}$ presente en los gases descargados por la parte superior del A.H. Consideraciones del “Equilibrio Químico Termodinámico”, muestran que la reducción del mineral por $\text{CO}_{(g)}$ es una reacción limitada, no se lleva a cabo completamente. Llega a equilibrio antes que todo el óxido de hierro esté reducido y es imposible reducir el óxido de hierro completamente sin tener un exceso de $\text{CO}_{(g)}$ presente como lo indica la ecuación. Antes que se tuviera conciencia del “Equilibrio Termodinámico”, se pensaba que el $\text{CO}_{(g)}$ presente en los gases de la chimenea era debido al contacto insuficiente con el óxido y se pensó en remediar el problema construyendo hornos más altos, para aumentar la eficiencia.

La saturación de hierro con carbono baja desde el punto de fusión a 1535°C a 1150°C . Es probable que todo el mineral de hierro se reduzca antes que la carga alcance la región en donde prevalece esta temperatura. Operacionalmente la escoria esta entre 1400 a 1500°C , mientras que la temperatura del metal es más baja. Esto se debe a las pérdidas de calor del crisol y a que el eutéctico en los sistemas CaO-SiO_2 y $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ están sobre los 1400°C , y solo un sistema más complejo $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un eutéctico menor a 1300°C . Por lo tanto, existirá una zona entre los 1000°C y por sobre los 1400°C donde el líquido comenzará a formarse dentro de la carga, y avanzará desde el crisol hacia el fondo del horno. El arrabio y la escoria gotean juntos a través de coque y se acumulan en el crisol donde se separan por densidad. La densidad del arrabio es mayor que la de la escoria, por lo cual las gotas de arrabio se sumergirán a través de la escoria líquida y bajo óptimas condiciones de contacto metal-escoria los elementos reducidos pasan al arrabio y los elementos oxidados se disuelven en la escoria. El arrabio disuelve C, Si, Mn, S y P y la escoria retiene CaO, CaS, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y algo de MnO. El azufre en forma de FeS es soluble en el hierro, pero como CaS se disuelve en la escoria, algo de S queda en el arrabio.

El horno es “sangrado” periódicamente, 4 a 5 veces en 24 horas y se obtienen entre 200 y 250 t de arrabio para un horno de 1000 t/día. El arrabio es vaciado en los moldes que producen lingotillos o transferido directamente en una “cuchara” a la sección de las instalaciones donde se produce la Fabricación de Acero.

La composición del arrabio puede ser regulada en cierta medida aumentando o disminuyendo la cantidad de combustible que regula la temperatura de la zona de las toberas. Altas temperaturas promueven las reacciones 7 al 10, el horno caliente produce arrabio con más Si y Mn y menos S. El resto del control de la composición debe lograrse con una selección apropiada del mineral y el resto de la carga.