

Formación de fayalita en el sistema FeO-SiO₂-MgO a temperatura por debajo del punto eutéctico

Echegaray Alberto

echegaray.alberto@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4234-0452>

Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre

Puerto Ordaz- Venezuela

Recibido (14/02/2021), Aceptado (17/03/2021)

Resumen: En este artículo de investigación se muestra, que durante la fabricación de hierro, las escorias han sido una fuente información del producto obtenido. Esto aplica a toda la historia de la fabricación de este metal desde el inicio de la edad del hierro. Los estudios en este campo se conocen como arqueología de metalurgia y se inicia desde la paleo metalurgia hasta el presente. Las escorias primitivas obtenidas a partir de su separación de la masa de hierro sólida obtenidas en procesos muy primitivos (hornos romanos) y más modernas como la forja catalana. Estudios petrográficos, de difracción de rayos X y de fluorescencia de rayos x, han revelado la existencia fayalita, en escorias siderometalúrgicas antiguas a temperaturas por debajo del punto eutéctico, deducidas como entre 1150°C y 1200°C. Más recientemente, la presencia de fayalita ha sido revelada en procesos de reducción operando con temperaturas menores a los 900°C. En este documento se presenta una explicación para tal hecho mediante un análisis de las energías asociadas a los sistemas. Cerámicos compuestos de FeO- SiO₂-MgO- P₂O₅ presentes en dichos procesos.

Palabras Clave: Hornos de fundición, hierro, experimentos, escorias, análisis, fayalita.

Formation of fayalite in the FeO-SiO₂-MgO system at temperatures below the eutectic point

Abstract: In this research article it shows that during the manufacture of iron, slags have been a source of information about the product obtained. This applies to the entire history of the manufacture of this metal from the beginning of the Iron Age. Studies in this field are known as metallurgical archeology and it starts from paleo metallurgy to the present. The primitive slags obtained from its separation from the solid iron mass obtained in very primitive processes (Roman furnaces) and more modern as the Catalan forge. Petrographic, ray-X diffraction and ray-X fluorescence studies have revealed the existence of fayalite in ancient iron and steel slags at temperatures below the eutectic point, deduced as between 1150°C and 1200°C. More recently, the presence of fayalite has been revealed in reduction processes operating with temperatures below 900°C. This document presents an explanation for this fact through an analysis of the energies associated with the systems. Ceramics composed of FeO- SiO₂-MgO- P₂O₅ present in these processes.

Keywords: Smelting furnaces, iron, experiments, slag, analysis, fayalite.



I. INTRODUCCIÓN

Los procesos siderometalúrgicos antiguos [1] se han clasificado en tres tipos diferentes, que se describen a continuación:

A. Método indirecto

Estos métodos antiguos para producir hierro en estado sólido eran operados de la siguiente manera:

a) Un horno. Esta práctica dispone de un horno principal, esencialmente un horno de cuba: Estas escorias antiguas son ácidas y semi-cristalinas por estar formadas esencialmente de fayalita y hercinita y fases vítreas, los bajos contenidos en óxidos de hierro (de entre 7 % al 15 %), indica un proceso de alto rendimiento de minera.

b) Dos hornos. En esta práctica, la instalación consistía en la combinación de los dos hornos. Un horno bajo metalúrgico (de cuba con crisol) dedicado a la metalúrgica de reducción y fusión, con sangrado de escorias y obtención de lupia de fundición de sinterizados de hierro y un segundo horno (de crisol).

En la fig 1 donde se muestra este método Indirecto de obtención de hierro antiguo con horno de pudelaje.



Fig 1. Método Indirecto de obtención de hierro antiguo con horno de pudelaje. Fuente: Rovira [1].

B. Método directo

En estos métodos, se operaban de dos maneras:

a) Sangrado de escoria. Se utilizan hornos de chimenea que alcanzan temperaturas menos elevadas que en el anterior caso, debido a ello se obtienen lingotes de hierro sinterizado en estado pastoso y escorias ácidas a base de fayalita y wustita, dichas escorias tienen un alto contenido en óxidos de hierro entre el 60 % y el 80 %, son escorias ácidas pesadas, cristalinas y algo magnéticas.

b) Sin sangrado de escorias. Consiste también, en la reducción del mineral de hierro por medio del monóxido de carbono, pero el metal obtenido no se funde, solamente las escorias compuestas principalmente de Fayalita y Wustita llegan a fundirse, ver fig 2 donde se muestra el método de fabricación de hierro antiguo con y sin sangrado de escorias.

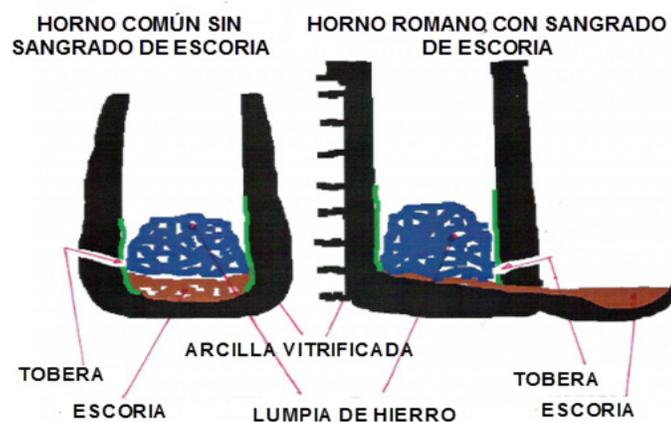


Fig 2 . Método directo de obtención de hierro antiguo con horno de pudelaje. Fuente: S.Rovira [1]

C. Formación de escorias (fundente)

El fundente utilizado era arena silícea extraída de lechos de río o de playas. La función de la arena de sílice era formar una escoria, esencialmente fayalita, fusible y relativamente fluida dentro del horno que facilitaba la oxidación de las impurezas, a través del óxido ferroso, FeO , y la eliminación de la ganga del mineral de hierro en forma de silicatos y óxidos complejos.

Las escorias silicatadas ferrosas originadas, escorias ácidas, terminan componiéndose de sílice y un óxido complejo de hierro, la fayalita, con una temperatura de fusión de 1205°C , y además dependiendo principalmente de la temperatura alcanzada, óxidos complejos de tipo espínela como hercinita, material vítreo e inclusiones primarias y secundarias de los materiales procesados, Las escorias ácidas pesadas de los métodos directos tienen más wustita, FeO , y magnetita, Fe_3O_4 , más que en las escorias ligeras del método indirecto, en este caso hay más espínelas y fases vítreas.

El fósforo y el calcio reportados eran suministrados esencialmente de los minerales locales, por su parte los cristales de óxido de hierro (wustita-magnetita) de la masa de hierro obtenido, que muestran algún grado de apelmazamiento se considera más mecánico que termodinámico y en ningún momento se observan los perfiles redondeados propios de haber superado los 1.200°C .

Este material se reporta como, formada en la parte central del horno, y estuvo a una temperatura que probablemente no llegó a superar los 1.150°C . El fósforo presente en estos minerales provoca una disminución de la temperatura de fusión de la fundición de hierro, pudiendo llegar a casi 200°C dicha disminución, circunstancia que posiblemente propició el descubrimiento en algunas localidades de la fusión del hierro carburado.

Como lo evidencia [2] en este diagrama que se muestra en la fig 3 presenta la volatilización del fósforo en sistema complejos.

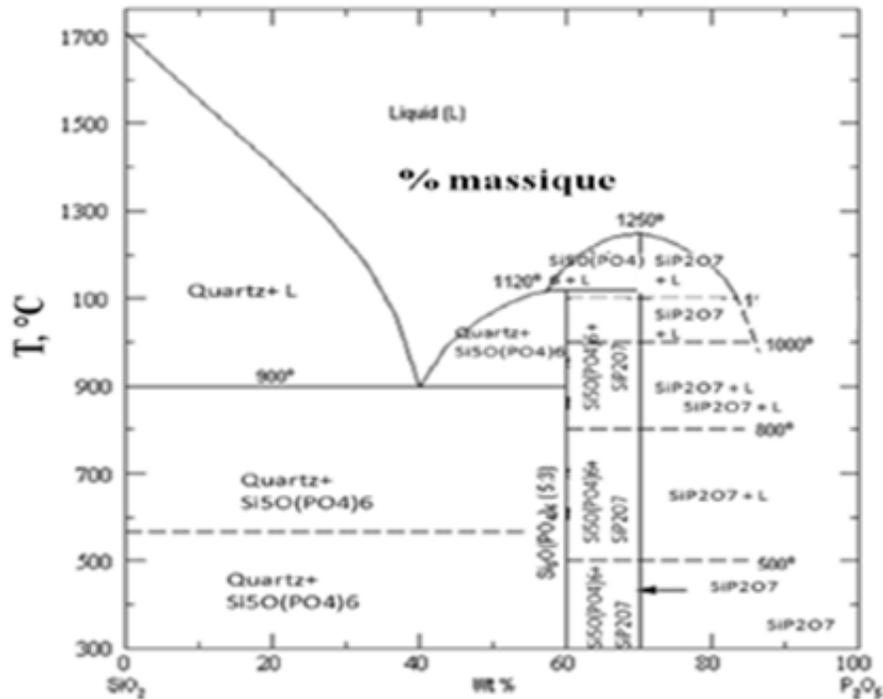


Fig 3. Diagrama de equilibrio en el sistema de fase SiO₂- P₂O₅ muestra la volatilización del fósforo en sistema complejos. Fuente: R.Boigelot Temperatura de volatilización del fósforo en el líquido con el óxido de silicio.

En el diagrama de fase FeO-SiO₂ se tiene el eutéctico para que se forme la fayalita es a 1205°C como se puede observar en la fig 4.

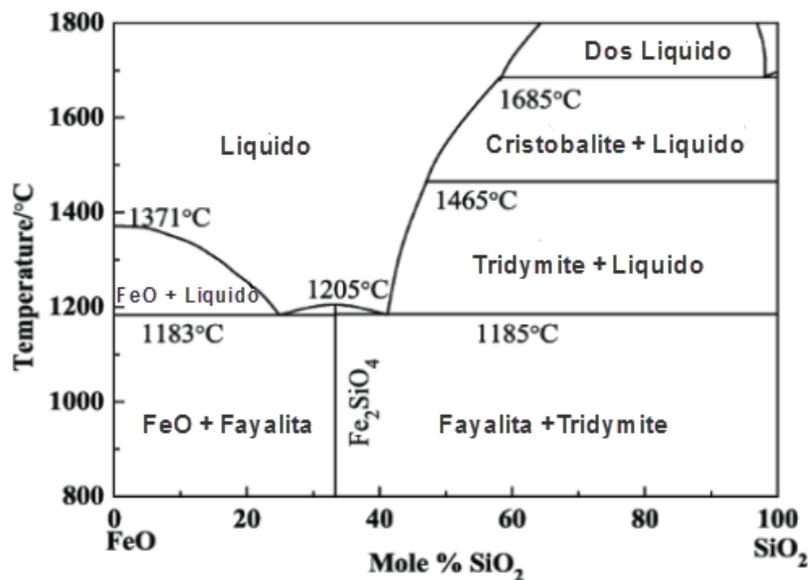


Fig 4. Diagrama de fase de FeO-SiO₂. Fuente: el autor.

II. DESARROLLO

A. Las escorias estudiadas

Con el fin de efectuar una aproximación a la tecnología siderúrgica prehistórica, se realizaron tres experimentos de fundición de mineral de hierro (hematites) en dos hornos de pozo de escoria de diferentes dimensiones [3].

Las escorias obtenidas de la experimentación identificada como SEGEX-1, permitiendo obtener una escoria con un gradiente térmico muy bajo. Efectivamente estas masas formadas en las partes central del horno, estuvo a una temperatura que probablemente no llegó a superar los 1150°C, como lo veremos. En el horno usado, las condiciones de fugacidad de oxígeno que marcan un ambiente reductor fueron las adecuadas para que la sílice presente en la ganga reaccionara totalmente con el óxido de hierro para formar fayalita, lo cual proporciona una indicación termométrica en la banda de los 1.100°C -1.150°C, temperatura a la que la fayalita fluidifica y forma la matriz de la escoria.

En los experimentos SEGEX-3, llevados a cabo de acuerdo con las composiciones de escoria mostradas en la Tabla 1, también se obtuvo fayalita a temperaturas menores a los 1200°C. En este experimento, solo en un par de ensayos, en el que se añadió un fundente silíceo, se acercan a la región del olivino (fayalita) y podrían ser consideradas escorias fayalíticas.

Como puede verse en la tabla 1, la composición de sus fases minerales es prácticamente la misma: fayalita y dos clases de vidrio de relleno poco abundante, situadas en los intersticios de un campo en el que predomina la wustita poco alterada térmicamente.

La muestra SEGEX-1-5 es de una escoria de aspecto nodular estructuralmente es distinta de las dos anteriores. En ella predomina un campo fayalítico, aunque con abundante wustita, globular dendrítica.

Tabla 1. Análisis SEM-EDX de fases en escorias de los experimentos 2 y 3 (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASES	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO
SEGEX-1-3/4	Fayalita	0	3,37	18,5	0,59	2,19	75,4
SEGE-1-4/3	Fayalita	0	3,19	31,4	0	0,95	64,5
SEGE-1-5/1	Matriz Fayalita	0,72	3,88	32,0	0	1,12	62,3
SEGE-3-1/2	Fayalita	0	0	32,9	0	1,11	66,0
SEGE-3-3/2	Fayalita	0	0,95	32,8	0	12,5	53,8

B. Evidencia metalográfica de la presencia de fayalita en escorias antiguas

Las evidencias metalográficas de la presencia de la fayalita en las escorias vítreas de los procesos de fabricación de hierro antiguo, y que el patrón de formación es aplicable a todas las recuperadas por arqueometalurgia y simuladas. La fase fayalita se reconoce en estas en el diagrama de fase respectivo (ver figura 3) y en la serie de metalografías de las escorias en referencia (ver Fig 4 y 5).

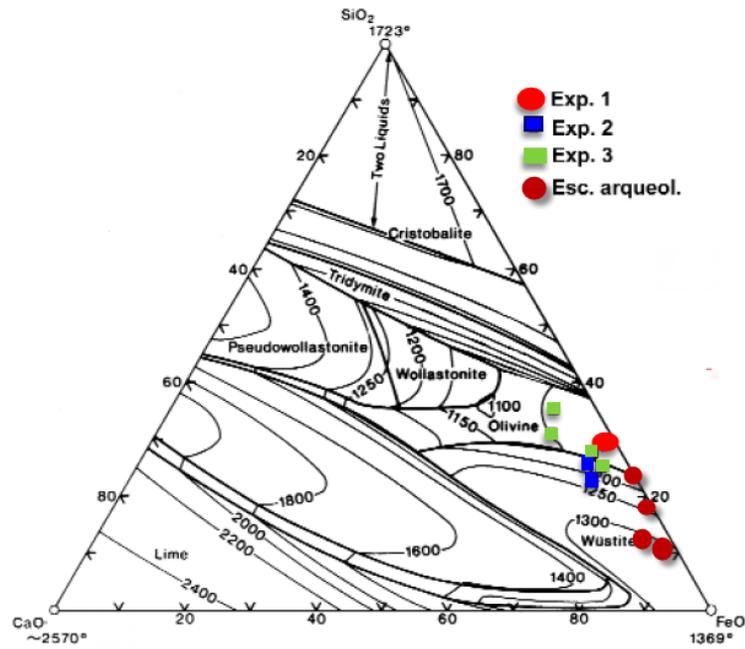


Fig 5. Diagrama de equilibrio de fases del sistema FeO-CaO-SiO₂ incluyendo el posicionamiento de las escorias arqueológicas y su reproducción experimental. Fuente: S.Rovira [1].

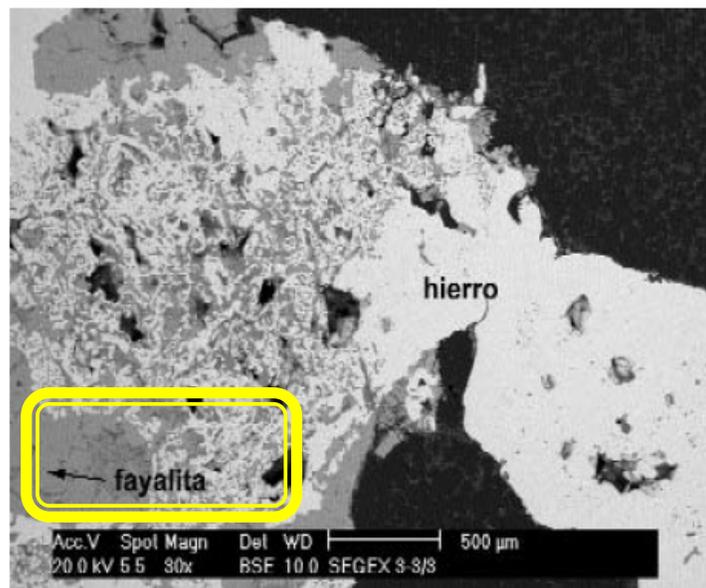


Fig 6. Muestra SEGEX-3-3 de material escoriado del experimento N° 3: Obsérvese la formación de hierro metálico imagen SEM electrones [1].

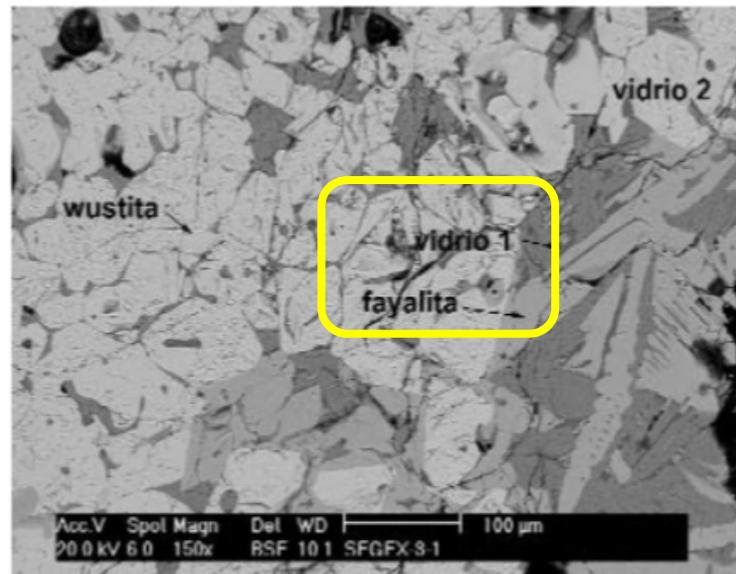


Fig 7. Muestra SEGEX-1-3 de material escoriado del experimento N° 1: Obsérvese la formación de hierro metálico imagen SEM electrones [1].

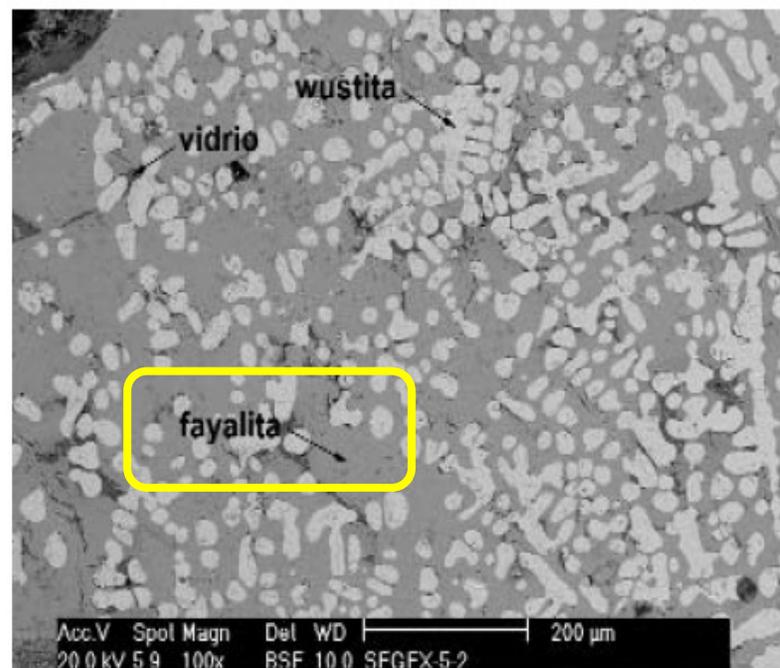


Fig 8. Muestra SEGEX-1-5 de material escoriado del experimento N° 1 imagen SEM electrones retro dispersados [1].

C.Evidencia mineralógica de la formación de la fayalita en Lechos fluidizados durante la reducción mineral de hierro

En los aglomerados de mineral de hierro, también se identifica la fayalita como lo explica [4] y las misma se reconoce con un color gris claros, como se puede ver en la fig 9, en la que se presenta la caracterización de las fases la fayalita la identifico como Fa.

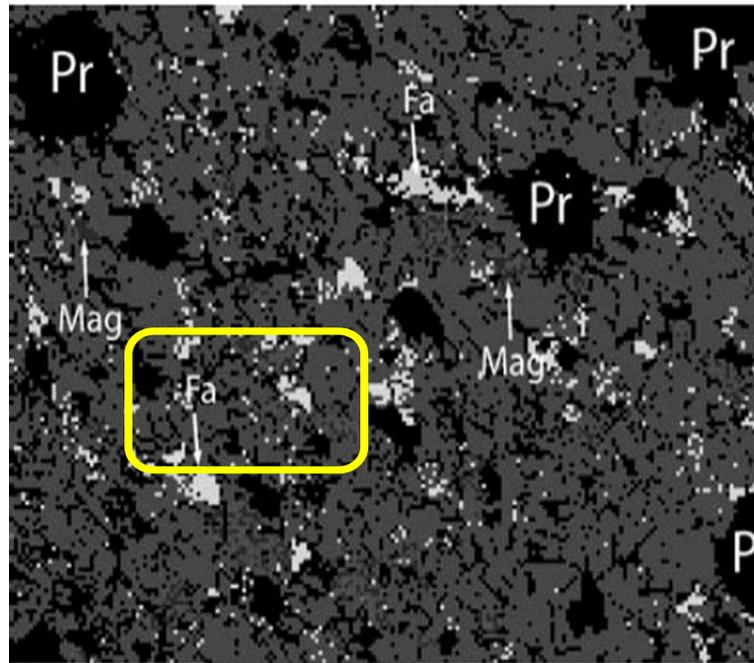


Fig 9. Fase de la microestructura de pella acida de mineral de hierro. Hem-matriz, Mag—magnetita, Fa—fayalita, y Pr—poros [4].

En el caso de los minerales reducidos en procesos de reducción directa, la formación de la fayalita se estudiará en el lecho de mayor contenido de wustita (FeO) ya que la sílice solo reacciona con wustita [5].

En la Tabla 2, se presentan las composiciones del material los lechos fluidizados involucrados, y se nota que un reactor con alto contenido de hierro en estado ferroso, y su correlación con el estudio y análisis de la formación de fayalita en el reactor wustítico.

Solo se considerará la composición de los componentes involucrados en los sistemas binarios combinados, como (MgO-SiO_2 ; $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ y MgO-FeO). Las composiciones porcentuales de los compuestos considerados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición porcentual de los sólidos que relaciona entre sí para la formación de la fayalita (Temp. 600°C a 800°C).

Composición	(%)
SiO_2	1,220
Al_2O_3	1,130
CaO	0,060
MgO	0,010
FeO	57,940
P_2O_5	0,080

La evidencia instrumental de los análisis laboratorio mediante la técnica de Difracción de Rayos X, tanto de las muestras en escorias antigua y mineral industriales se muestran, en forma comparativa en la Tabla 3.

Tabla 3. Comparación de la composición química de la escoria antigua con costras industrial.

Compuestos	Industrial Estado solido	Escoria Antigua
FeO	78,76	48,76
Oxidos	11,15	8,72
SiO ₂ (libre)	3,11	0,00
Fayalita	6,98	42,52

D.Evidencias termodinámicas de la presencia de la fase fayalita, en los procesos de reducción directa.

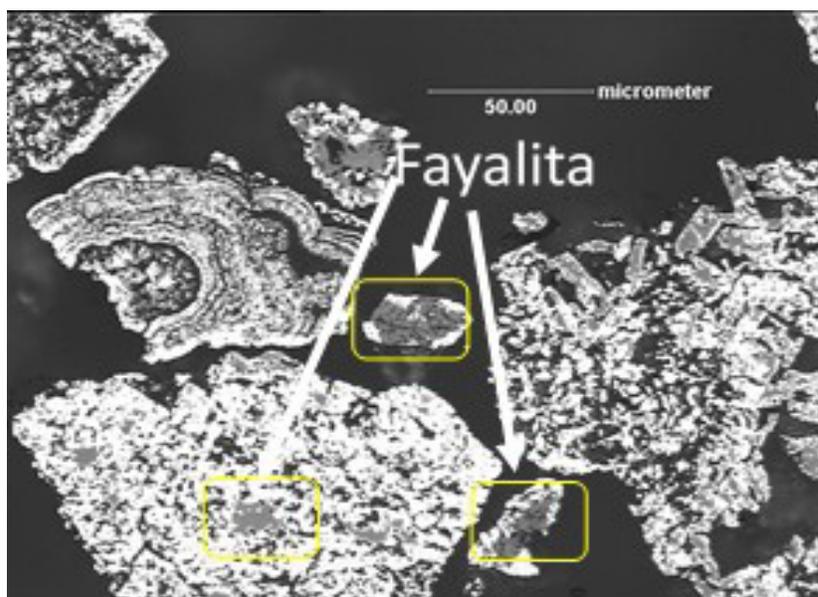
Desde el punto de vista termodinámico y cuando se combina los diagramas binarios (MgO-SiO₂; SiO₂-FeO y MgO-FeO) para obtener el diagrama ternario (FeO-MgO-SiO₂) en el cual cada uno de los componentes es posible obtener la zona de las líneas de los eutécticos y estos encontrar la zona de estabilidad de fayalita, como se puede observar en la figura 10.

III. METODOLOGÍA

Se utilizaron muestra de mineral venezolano y australiano proveniente de reactor ferrosos en lecho fluidizado. La presencia de fayalita en el producto en forma de briquetas del proceso, formada en el reactor de mayor contenido de wustita (FeO), se detectó las presencias de un compuesto de hierro insoluble en ácido clorhídrico (HCl), pero que se disuelve en ácido Fluorhídrico (HF).

La proporción de este compuesto, está en el rango de 0,2% a 0,8 %, el cual se ha asumido que morfológicamente corresponde a la fase fayalita [6].

En el caso del mineral de hierro para poder evidencia la formación de la fayalita, se recurrió a las imágenes obtenidas por metalográfica de muestras tomas de los reactores de los minerales de hierro Finos San isidro (FSI) y de Mount Newman estas imágenes fueron suministrada por el equipo de BHP/Orinoco Iron [7], como se muestran en la fig 10 , estas las muestras fueron atacadas con Nital.

**Fig 10. Microfotografías de muestras de minerales Australiano (Mount Newman) izquierda, y Venezolano (San Isidro) derecha, procesados en el reactor wustítico, mostrando la presencia de fase Fayalita [7].**

IV.RESULTADOS

Para establecer la fase de la fayalita, se utilizó el diagrama ternario FeO- MgO- SiO₂, donde se tomó la composición química del material ferroso del reactor wustítico del proceso FINMET estudiado con los siguientes porcentajes: %FeO = 96,89; %MgO+CaO =3,06 y %SiO₂ + Al₂O₃=0,10 para evidenciar la posibilidad de formación de la fayalita. Con la ayuda del programa PronSim se ubicó el punto en el Diagrama ternario ver fig 11 .

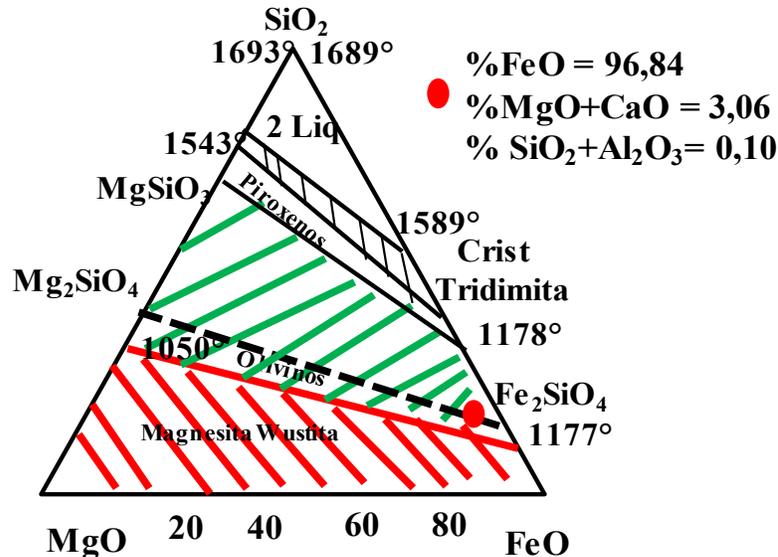


Fig 11. Localización de compuesto final de la composición de la ganga de los finos de material del lecho del reactor wustítico estudiado en el diagrama ternario sistema FeO MgO-SiO₂ fuente: el autor.

V.CONCLUSIONES

La formación de la fayalita por debajo del punto eutéctico fue posible para obtener en la siderurgia antigua utilizando hornos de fusión operando por debajo del punto fusión del hierro y produciendo escorias por debajo del punto de fusión eutéctico.

La formación de Fe₂SiO₄ en el reactor de lecho fluidizado operando en un rango de temperatura de 600°C a 800° con un alto contenido wustítico se encontró un compuesto de hierro en el rango 0,2% a 0,8 %, el cual se asumió morfológicamente que es fayalita porque es soluble en ácido fluorhídrico (HF).

El resultado mostrado en las fotos micrografías muestra la fase identificada como fayalita. Por otra parte, con los resultados de la composición química de un reactor con alto contenido de wustita en el diagrama ternario permite identificar la presencia de fayalita.

La composición de los compuestos FeO-SiO₂ y MgO en el proceso de lecho fluidizado se encuentra en la zona de la formación de fayalita, al procesar minerales de hierro procesado en lechos fluidizados, a temperaturas en el rango de los 800 °C, evidenciando la presencia de fayalita muy por debajo del punto eutéctico de este compuesto

RECONOCIMIENTO

El autor está especialmente agradecido a la Dirección de Investigación de Posgrado en la UNEXPO, por la oportunidad de realizar un artículo de investigación referida a la formación de fayalita en el sistema FeO-SiO₂ MgO a temperaturas por debajo del punto eutéctico.

REFERENCIAS

[1]S.Rovira., "Museo Arqueológico Nacional/Univ. Autónoma de Madrid", Francisco Burillo(Universidad de Zaragoza). Experimentos de Fundición de Minerales de Hierro en la Ciudad-Estado Celtibérica de Segeda (Mara, Zaragoza),2004

- [2]F.Gómez., “Minería y metalurgia en la antigüedad”. Trabajo Titular de Ciencia dos Materiais e Ingeniería Metalúrgica. Ferrol, Universidad de Coruña, 2006.
- [3]E.Ringdalen. “Parámetros de reacción del cuarzo en la producción del óxido de los materiales” Rev. The Minerals, Metals & Materials Society, 2016, pp. 43-49.
- [4]M.Meyer. “Caracterización de fase y micro estructural de pellet de mineral de hierro y su relación con prueba de fuerza de trituración en frío”. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review An International Journal,2016.
- [5]Z.Sheng . “Relación entre el óxido Férrico y el sistema $Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ ”,2015.
- [6]D.Fuller. “Fenómenos de Sinterización de finos en proceso de reducción directa”. Puerto Ordaz ,1965.
- [7]O.Dam. “Microfotografías de muestras de minerales Australiano (Mount Newman) y Venezolano (San Isidro) procesados en el reactor wustítico, mostrando la presencia de fase Fayalita”, 1993.
- [8]Q.Odeta. “Study on Formation Mechanism of Fayalite (Fe_2SiO_4) by Solid State Reaction in Sintering Process”, 2017.

RESUMEN CURRICULAR



Alberto R Echegaray R, Ingeniero Metalúrgico Egresado de la Unexpo Puerto Ordaz de Venezuela en el 2002. Master Sinence en Metalurgia y Posgrado en simulación, Eficiencia Energética, Especialista en Gerencia de Mantenimiento. Cursando Doctorado en Ciencia de Ingeniería en la Unexpo. Miembro del colegio de ingeniero. Trabajador desde el año (1998) en Fior de Venezuela en el (2000) pasó al grupo de puesta en marcha de la Tecnología Finmet en Orinoco Iron (Briquetera del Orinoco) con cargo de técnico de operación, asistente técnico y luego como Especialista de proceso nivel IV. Actualmente trabajo en el departamento de Gestión Energética adscripto a Presidencia.