

# Reducción de óxidos metálicos



## APLICACIONES EN METALURGIA EXTRACTIVA

Por PILAR ESCUDERO  
Catedrática de Física y Química; y  
LORENZO MARTIN  
Doctor en Ciencias Químicas.

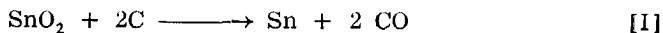
EN la Naturaleza son muy raros los metales que se encuentran en estado libre, únicamente se presentan como tales los metales nobles: Plata, oro, platino e iridio, debido a su escaso poder de reacción.

Los metales se presentan generalmente formando compuestos minerales; los de mayor interés técnico, en cuanto se refiere a extracción propiamente dicha, se hallan bien en forma de óxidos o sulfuros y otros en proporciones menores en forma de hidróxidos y carbonatos.

La Metalurgia comprende dos grandes grupos: la Metalurgia física, que estudia las peculiaridades de dichos metales, y la Metalurgia extractiva, que trata de las operaciones y fases a que hay que someter un mineral para del mismo, sacar lo que nos interesa: el metal libre. Dentro de las fases o procesos metalúrgicos nos encontramos entre otros con la *Reducción*.

Este proceso se logra empleando diferentes reductores y vamos a comenzar por el método más general y quizás el más antiguo:

A) *Reducción con carbón*.—Consiste en mezclar el óxido metálico con carbón y calentar al rojo incipiente —rojo blanco—, logrando una fusión reductora. Un ejemplo típico del mismo lo tenemos en la reducción por medio del carbón del óxido de estaño, paso que parece ser una sencilla y simple reacción química que transcurre según la ecuación:



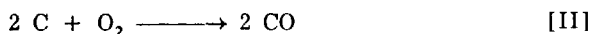
pero en la práctica, sin embargo, se presentan ciertas dificultades dignas de pararnos un poco en ellas.

Estas son: El punto de fusión del estaño es aproximadamente 230° C y la temperatura de reducción del óxido correspondiente se encuentra alrededor de los 1.000° C. A esta temperatura suficientemente alta se reducen también metales que acompañan al estaño en forma de óxido, que no se separaron en la preparación impurificando al mismo. Por otra parte tal temperatura de reducción volatiliza al metal beneficiable. Además, y por si fuera poco, el estaño a tales temperaturas presenta una cierta resistencia a la disgregación y entonces escorifica muy fácilmente, ya que el óxido de

estaño es un compuesto anfótero y lo mismo funciona como base que como ácido, en el primer caso dando silicatos de estaño y en el segundo estannatos.

Estas circunstancias son dignas de tenerse en cuenta para la elección del horno conveniente en cada caso, horno de cuba, horno de llama y horno eléctrico.

En otros procesos el carbón no es el reductor directo, sino otros compuestos, tales como el monóxido de carbono, que puede formarse según la siguiente reacción:



El hierro puede obtenerse y de hecho se obtiene a partir de sus óxidos por el mismo procedimiento de reducción por el carbón. Tal reducción del óxido de hierro por el carbón es tan antigua como el uso mismo del hierro

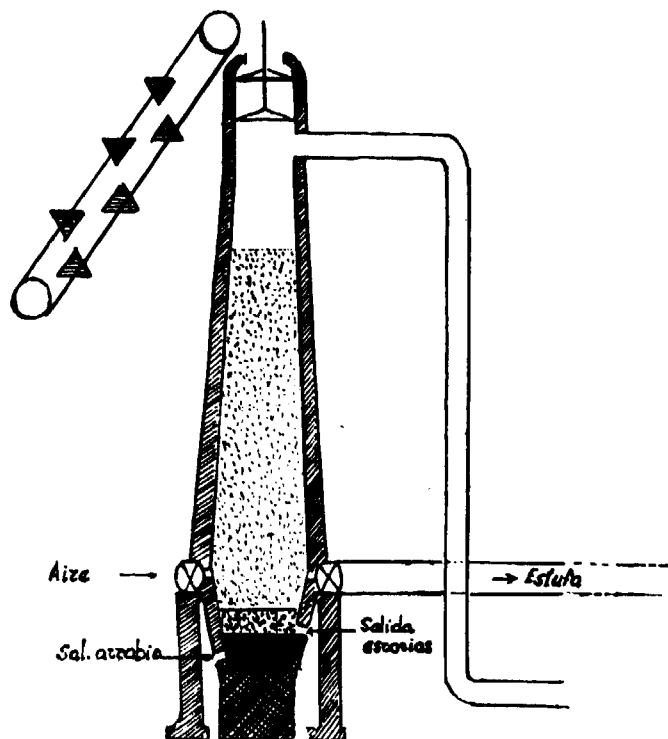
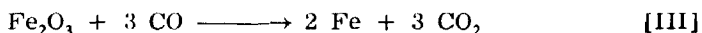


Fig. 1

y sigue siendo, en la actualidad, la base de la metalurgia del hierro. La reacción general es como sigue:



la cual es extremadamente sencilla.

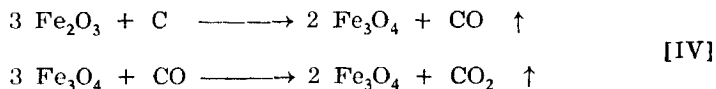
El gran desarrollo de la industria del hierro fue una consecuencia lógica y normal de un par de descubrimientos, el primero de los mismos era el encontrar que la combinación de las impurezas, fundamentalmente sílica, con otras especies para dar lugar a la formación de una escoria fusible que mejorara la calidad del hierro; el segundo era relativo a la efectividad en el Alto Horno. Fue Nielsen en 1928 quien observó que la reacción en el alto horno se llevaba a cabo de una forma más efectiva si el aire se precalentaba antes de penetrar en el horno.

En la actualidad todo proceso se verifica en un alto horno como ya hemos indicado. La figura 1 representa de forma esquemática un alto horno.

Un análisis previo de los minerales a tratar nos indicará acerca de las impurezas que contienen los mismos antes de llegar a la instalación de los altos hornos, si las impurezas son ácidas (sílice) o básicas (carbonato cálcico). En el primer caso el alimentador del mismo transportará correlativamente minerales de hierro, carbón de coque y caliza, que se introducirán por la parte superior y mediante un dispositivo de tipo especial evitando que el interior del horno se ponga en contacto directo con el exterior, la carga pues será de centenares de toneladas.

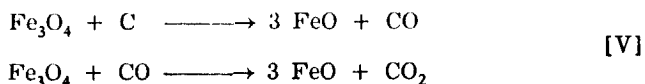
Respecto a las temperaturas que se adquieren en un alto horno, es sabido de todos que su máxima temperatura está en la parte baja y la mínima en la parte más alta y según va descendiendo la carga sólida inicialmente seguirá las diferentes fases de la reacción de reducción hasta llegar a hierro líquido en la parte donde entra el aire a presión. Tal hierro luego caerá sobre la solera donde quedará cubierto por una capa de escoria. (Estas fases están expresadas en el esquema de la citada figura 1).

Podemos ir viendo los procesos que se verifican comenzando por la parte más fría del horno, la alta, en esta parte se reduce el óxido férrico a óxido ferroso-férrico y en esta reacción entra a tomar parte como reductor tanto el carbón como el monóxido de carbono formado según las reacciones [II] y con la presencia del aire que se insufla al mismo, de acuerdo con las reacciones siguientes:



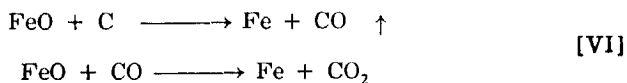
la temperatura a que se realiza esta operación puede estar comprendida entre los 500 y 600° C.

Como ya hemos dicho, este material seguirá su curso descendente en el alto horno y así pues el óxido ferroso-férrico irá a partes más calientes reduciéndose aún más, dando lugar al óxido ferroso:

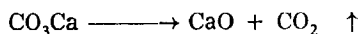


las temperaturas en esta región tiene lugar sobre los 800° C.

Sigue bajando el óxido ferroso a partes de temperatura más alta sufriendo una mayor reducción hasta llegar a hierro metálico con una temperatura de aproximadamente 1.600° C., produciéndose en la zona de penetración de aire la fusión del hierro; las reacciones serán las siguientes:



Hemos dicho que a la par con el mineral y previo análisis realizado había que tener en cuenta si el mineral era acompañado de impurezas ácidas o básicas y si son ácidas, como sucede en la mayoría de los casos, para añadir otros productos que juntamente con la sílice condujeran a una combinación de tales impurezas que nos lleven a la formación de una escoria fusible. De aquí que añadamos junta o simultáneamente con el mineral a tratar caliza, ya que la sílice tiene un punto de fusión muy elevado y de poder ser permanecería sólida, dificultando grandemente las operaciones a realizar en el alto horno y obstruyéndole; ahora bien, como la caliza se descompone fácilmente dando óxido cálcico y anhídrido carbónico según la reacción de todos conocida



este óxido cálcico reacciona entonces con la sílice para darnos un silicato cálcico con impurezas, el cual funde como tal. No acaba aquí la acción del silicato formado de esta forma, ya que tiene una densidad menor que la del hierro y forma una capa sobre éste impidiendo la oxidación por el aire insuflado.

El chorro de aire caliente de la máquina soplante da un resultado doble: primero, tenemos la reacción [II] la cual produce una cantidad de calor suficiente para que la temperatura en la parte más baja del alto horno supere la antes dicha de 1.600° C.; y segundo, hemos de tener en cuenta que todas las reacciones de reducción anteriores [IV a VI] son reversibles, son reacciones de equilibrio, así pues, cuando se insufla aire, los productos originados en la reacción, gaseosos, no están presentes en la reacción, son desplazados a otras zonas, con lo que el equilibrio es forzado a seguir la parte derecha de la reacción; posteriormente estos gases encuentran aplicación conducidos por tuberías "bajantes", son quemados, etcétera, etc., aprovechando al máximo la combustión del carbón.

Al terminar la reacción completamente se deja salir la escoria y posteriormente se recoge el hierro impuro en forma de arrabio, con sus impurezas propias de C, S, P, y algunos metaloides como el As y Sb. No vamos a entrar en pormenores, pues sería descuidar la cuestión que nos ocupa, que es la reducción de óxidos metálicos.

Además del estaño y hierro podemos obtener también de este modo el cobalto, níquel, cinc, cobre, plomo, bismuto y otros.

2. Otro aspecto del problema de la reducción de óxidos metálicos se nos presenta cuando se trata de óxidos de metales muy activos, ya que tales óxidos no se reducen por el carbón, a no ser a temperaturas extremadamente altas.

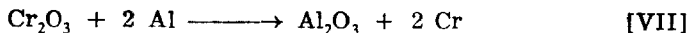
Los óxidos de calcio, magnesio, aluminio y algún otro de los metales alcalinos pueden reducirse por el carbón en un horno eléctrico de los que ya hemos insinuado en nuestros primeros párrafos, pero en estas circunstancias el metal se combina con el carbono para dar lugar a la formación de carburos. Así pues, dichos metales se preparan generalmente por otros métodos que son la electrólisis de sales fundidas. También podemos indicar que para estos casos de la formación de carburos metálicos está indicado el empleo del aluminio como reductor y el proceso se conoce como "Aluminotermia".

Con este nombre se designa la reacción de la termita, llamada también reacción de Golschmidt, la cual lleva su nombre porque fue su descubridor en el año 1894 y que según propia definición consiste: "En hacer actuar un metal o aleación metálica de carácter reductor sobre un compuesto metálico, de tal manera, que la mezcla puesta en ignición en un punto, continúa reaccionando por sí misma con producción de una temperatura elevada", y así de esta forma el metal ya reducido se separa como un régulo homogéneo formándose una escoria fluida.

El rasgo más sobresaliente de esta reacción es la continuidad de la reacción por sí sola, sin que el resto de la mezcla o el conjunto mismo tenga que ser calentado a la temperatura de reacción, dándole energía externa.

Las reducciones de mayor interés científico son aquellas que utilizan el magnesio, el calcio, el silicio y otros metales de la cerita como reductores, lo mismo como tales elementos o ya aleados entre sí o con el aluminio.

Como ejemplo de aluminotermia y que dentro de la misma es necesario señalar tenemos la producción por este medio de metales tales como el manganeso y el cromo en escala industrial y en estado muy puro:



También se ha empleado el calcio en lugar del magnesio para la reducción de compuestos oxigenados, pero no se ha encontrado una excepcional ventaja en ello; así se ha empleado el calcio en la industria metalúrgica como reductor en la preparación de metales difícilmente fusibles como U, Zr, Th, y otros.

Volviendo a la aluminotermia, diremos que fue Berthelot quien dió una explicación a los fenómenos que lleva consigo este proceso, para lo cual

realizó numerosos experimentos y llegó a la conclusión de que en la mayor parte de los casos en esta reacción de reducción sólo se verifica una combinación química cuando el calor de formación del compuesto formado es positivo. Por otra parte Helmholtz haciendo uso de la Termodinámica estableció fórmulas precisas a tal fin, así si se usan óxidos podemos dar cierta aplicación a esta fórmula que a continuación reseñamos:



siendo X y Me dos elementos diferentes.

Si comparamos las afinidades de los diversos elementos con el oxígeno podemos encontrar un punto de partida para el cálculo de las condiciones en que la reacción se verifica; tales afinidades podemos hallarlas en los calores de combustión de los mismos elementos. Si nosotros tuviéramos una relación de las cantidades de calor devengadas al combinarse un átomo de oxígeno con la cantidad estequiométrica de cada elemento para formar los óxidos correspondientes, veríamos cómo el calor de combustión mayor es el que corresponde a los metales alcalino-térreos y a partir de los cuales disminuye hasta llegar a los metales nobles, razón, una más por la que son nobles y al menos así se les denomina.

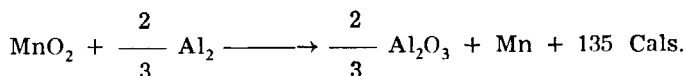
De la situación de los metales en tal tabla o relación podemos sacar alguna provechosa consecuencia, y tenemos con sólo observarlo que el calor de combustión del aluminio es mayor que el del manganeso, pero inferior al del magnesio, razón por la cual se puede separar el manganeso de sus óxidos por medio del aluminio y no con el concurso del magnesio.

Por tanto, en el lenguaje termodinámico podíamos atrevernos a decir que al tener juntos diversos cuerpos o elementos en presencia del oxígeno, darían lugar a la formación de aquellos compuestos oxigenados que desprendan la máxima cantidad de calor.

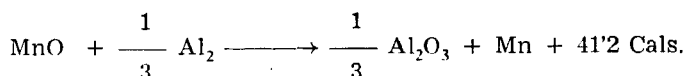
Sin embargo tal información no basta para creer ciertamente que una reducción con un determinado metal se puede llevar a cabo. Hay que tener en cuenta otros factores físicos como punto de fusión, volatilización de los elementos, etc., etc.

Inicialmente se empleaban diversas formas para provocar la reacción en un punto, pero se pueden emplear un gran número de sustancias que desprendan fácilmente oxígeno y así comenzar la reacción, como por ejemplo, el permanganato potásico, algún clorato, nitrato, etc., sin embargo, para un uso industrial es interesante el peróxido de bario en mezcla con aluminio finamente dividido. En cuanto a las precauciones son varias las que tener en memoria tales como recipientes secos, no triturar en mortero con su mano para evitar explosiones, etc. La reacción se realiza colocando en un crisol una cucharada de la mezcla de cantidades equivalentes de *termita* (óxido y aluminio), se añade o mezcla con un cebo que consiste en mezcla también de peróxido de bario y aluminio, se enciende y según va teniendo lugar la reacción y en su transcurso se añaden posteriores cantidades de *termita*,

Industrialmente son necesarios más detalles: el grano de los componentes no debe ser demasiado grueso ni tampoco fino, etc., hacer la escoria lo más fluida posible. La manera más aceptable de controlar la reacción es elegir con certeza el grado de oxidación del compuesto oxigenado; así tenemos que debe intentarse siempre el uso del óxido inferior, ya que así se requiere menor cantidad de aluminio. En el caso del manganeso, ya citado, la diferencia entre optar por usar el MnO o el MnO<sub>2</sub> es de aproximadamente del 90 al 100 por 100; veamos las reacciones:



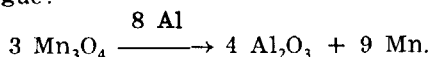
[IX]



observando cómo la reacción con el óxido superior es bastante violenta.

En una mezcla de estos óxidos, se logra una velocidad de la reacción propia y conveniente. Igualmente sucede en el caso del cromo.

La reacción total de la aluminotermia del manganeso podemos escribirla finalmente, como sigue:



Además del manganeso ya hemos esbozado que este método se aplica con facilidad también al cromo, molibdeno, wolframio, vanadio y otros.

3. Puede ocurrir que el óxido rico en oxígeno no reaccione con el aluminio, como realmente ocurre con el ácido titánico, y entonces debe intentarse la separación por medio de aleaciones, mezclándolo con compuestos que se den lugar a un incremento de la temperatura grande. Así estamos en presencia del proceso que podemos denominar aluminio-térmico, que, si bien tiene interés en Metalurgia, es mayor aún en el estudio científico de las aleaciones, pues están exentas de carbono.

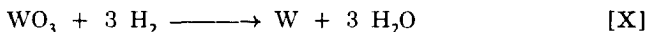
El elemento que puede sustituir al aluminio es el silicio y el calor de formación del  $\frac{1}{2} \text{SiO}_2$  también puede ser aceptable a tal fin y con la ventaja de que empleando éste se economiza una cantidad aproximada de un 25 por 100 de reductor, pero, por otra parte, es difícil que reaccionen los óxidos con el silicio, al menos que se le aporte una gran cantidad de calor, calor externo.

Ya hemos insinuado que también el calcio se empleó para este tipo de reducción, siendo además el calor de formación del calcio mayor que el del silicio llevando a una reacción fuertemente violenta, pero deben utilizarse según la estequiometría de la reacción un número de partes de calcio bastante elevado con relación al silicio o aluminio, por lo cual es digno de

tener en cuenta el coste de la operación juntamente derivado del precio del calcio. El magnesio es más ventajoso que el calcio, pero también tiene sus desventajas.

Posteriormente y a comienzos de siglo se intentó reducir los óxidos por medio de los metales de la cerita, según un proceso similar a la termita ya descrita, pero tenía el inconveniente de que el metal de este terita no se puede preparar en forma de polvo fino.

4. Cuando se precisan metales puros se hace uso de la reducción con hidrógeno. Para ello se hace pasar una corriente de hidrógeno por óxidos metálicos incandescentes, así por ejemplo:



pudiéndose obtener de esta forma además del wolframio, niobio, tántalo, cobre y otros metales de gran pureza.

Con todo ello podemos decir que los metales del grupo del vanadio o metales acidógenos: Grupo del cromo y del manganeso, se obtienen por aluminotermia.

Los metales de las triadas de los metales de transición: Los de la primera triada (hierro, cobalto y níquel) se obtienen por reducción de sus óxidos por el carbón o por hidrógeno y los metales de las otras dos triadas, que constituyen el grupo del platino (rutenio, radio, platino, paladio, osmio e iridio) se presentan nativos.

## NUEVOS CUADERNOS DE FÍSICA Y QUÍMICA

	<i>Ptas.</i>
<i>Prácticas de Física y Química</i> ... ..	40
<i>Experiencias de Física y Química</i> , por Carlos López Bustos ... ..	12
<i>Sulfuros metálicos</i> , por Claudio Guillén ... ..	12
<i>La problemática actual de la Física y de la Química</i> , por E. Casassas ...	15
<i>Principios fundamentales de la Astronáutica</i> , por Ignacio Ríos Chacón.	12

Pedidos a:

REVISTA "ENSEÑANZA MEDIA"

Atocha, 81, 2.º

MADRID (12)