

ANÁLISIS DE LA CONDUCTA IÓNICA DEL SISTEMA HIERRO-OXÍGENO

Fidel Reyes C., Alberto Ingalls C., José Antonio Barrera G.*

Ingeniería de Procesos Metalúrgicos. Facultad de Química. UNAM. Ed "D" Cto. Institutos Cd. Universitaria, Coyoacán, México D.F. 04510, México.

* E-mail: barrerag@servidor.unam.mx

Recibido: Nov-2008; Revisado: 19-May-2009; Aceptado: 20-May-2009

Publicado On-Line: 29-Jun-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y seleccionado para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

Este trabajo presenta dos modelos iónicos complementarios entre sí, para representar a las distintas distribuciones aniónicas y catiónicas de especies simples, que resultan de considerar al sistema FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ como un fundido iónico o una sal fundida en equilibrio. El primero emerge del modelo derivado para predecir la conducta molecular de los subsistemas: FeO-Fe₂O₃, FeO-Fe₃O₄ y Fe₃O₄-Fe₂O₃. Este se rige, al igual que el sistema iónico simple, por la regla de Temkin. Esto es, al considerar combinaciones ideales de iones entre los subsistemas: Fe²⁺-Fe³⁺, Fe²⁺-Fe^{M+} y Fe^{M+}-Fe³⁺, se genera el modelo que predice la conducta cuasiternaria: Fe²⁺-Fe^{M+}-Fe³⁺ de iones simples. Es importante establecer que tanto los iones O²⁻, como la masa no iónica, O_{2(g)} y Fe⁰, en estos modelos coadyuvan a satisfacer los electrobalances y la estequiometría. El segundo modelo se fundamenta en la ocurrencia simultánea de dos eventos: La disociación de FeO y el complejamiento respectivo de Fe₂O₃ en proporciones molares críticas tales que se alcanza el equilibrio, entre los cationes Fe²⁺ y los complejos aniónicos del tipo Fe_nO_m⁻. La naturaleza de los equilibrios críticos de complejación se analiza a la luz tanto de las distribuciones molares, como iónicas simples, cuando a estas últimas se les considera como relaciones cuasiternarias; esto es, como FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ ó Fe²⁺-Fe^{M+}-Fe³⁺.

Palabras Claves: Sistema Hierro-Oxígeno, Equilibrio, Modelo molecular, Modelo iónico

Abstract

In this work two complementing ionic models are presented. A single anionic and cationic distribution of species results when the FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ system is considered as an ionic melt or as an equilibrium molten salt. The first model was derived from the model based on the analysis of three molecular subsystems, namely FeO-Fe₂O₃, FeO-Fe₃O₄, and Fe₃O₄-Fe₂O₃. The ionic model for each of the subsystems was found to be ruled by the Temkin principles which led to the prediction of the quasi ternary behavior of the Fe²⁺-Fe^{M+}-Fe³⁺ ions. The O²⁻ ions as well as the nonionic species, O_{2(g)} and Fe⁰, were involved in the model to satisfy the charge balance and stoichiometry. The second model is based on the occurrence of two simultaneous events: the FeO dissociation and the formation of complex species of Fe₂O₃ under critical molar proportions that lead to the equilibrium between Fe²⁺ and anionic complexes of the type Fe_nO_m⁻. The nature of these critical equilibria is analyzed under the light of molar, simple or superimposed ionic distribution when considered as the quasi ternary systems FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃ or Fe²⁺-Fe^{M+}-Fe³⁺.

Keywords: Iron-Oxygen System, Equilibrium, Molecular model, Ionic model

1. INTRODUCCIÓN

Estudios recientes [1-3] indican que los procesos tradicionales vinculados con la reducción de minerales de hierro constituyen una de las actividades industriales con mayor impacto en la emisión de atmosférica de gases de efecto invernadero [4-6]. Se estima que para producir una tonelada de acero de primera fusión, se producen 2.2 ton de CO_{2(g)} y, si se toman las cifras globales, el sector del hierro y el acero emite actualmente, en su

conjunto, aproximadamente 650 millones de toneladas de CO₂ anuales, posicionándose en el cuarto lugar mundial en consumo industrial de combustibles fósiles. La emisión de CO₂ en los procesos de reducción-aceración se distribuyen de la siguiente forma: alto horno 69%, coquización, peletización y sinterización 20% y aceración 11% [1].

Una vía alternativa para la obtención de hierro y acero a partir de sus minerales la constituyen los, así

denominados, procesos “limpios” [7,8]. Estos procesos consisten en el abandono de las etapas reducción carbotérmica en favor de etapas de reducción de naturaleza electrolítica, es decir, mediante la aplicación de una fuerza electromotriz (FEM) en un medio constituido por los minerales de hierro en estado fundido.

Se sabe, que los procesos siderúrgicos electrolíticos presentan la tendencia a generar atmósferas iónicas enriquecidas en Fe^{2+} y Fe^{3+} en el fundido cerca de los electrodos [8]. Este fenómeno, sin importar si el proceso siderúrgico es primario o de refinación secundaria, o sin importar si éste se realiza con corriente continua o alterna, conduce a obtener una baja eficiencia de transformación.

A pesar de existir evidencias de reacciones ferroso/férricas influidas por asimetrías catódico/anódicas en los procesos de reducción electrolítica de minerales de hierro, su naturaleza sólo se ha ponderado cualitativa o indirectamente por la vía experimental. Por tal razón, en tanto no se identifiquen cuáles son las reacciones a través de las cuales se rigen estos fenómenos en los procesos de electrofundido y/o electrorrefinación, no se podrá incrementar su eficiencia y tampoco plantear procesos alternativos, tales como los híbridos, que conlleven, finalmente, al establecimiento de procesos siderúrgicos “limpios”.

Una manera de sobrellevar estas limitaciones consiste en representar de manera fidedigna cómo es el comportamiento termodinámico de los minerales de hierro (vale decir, óxidos de hierro) cuando se encuentran en estado fundido. Como la teoría molecular es en cierta medida menos compleja que la teoría iónica para representar el comportamiento de sistemas de óxidos o sales fundidas, la información disponible respecto a la primera es mucho más abundante que la referente a la segunda. Sin embargo, este juicio debe acotarse, ya que, por ejemplo, las contribuciones de Darken y Gurry [9] en el campo de la determinación de las relaciones de equilibrio en el diagrama de fases $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$, se diseñaron para ser rastreadas a modo de relaciones iónicas. Estas relaciones, de la forma $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/\text{Fe}^{2+} = r$, $N_2/N_1 = (3r-1)/2r = (X_{\text{O}}/X_{\text{Fe}})$ y $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2(r-1)^{-1}$, son las que Darken y Gurry emplearon para determinar los equilibrios entre y dentro de los límites de fase.

La contraparte del desarrollo teórico experimental de Darken y Gurry fue realizada, contemporáneamente, por Temkin [10] y por Flood

y Grjotheim [11], con la finalidad de entender la naturaleza de los fundidos iónicos. A pesar de que los modelos de Temkin y de Flood consideran una mezcla ideal de iones, en el modelo de Flood se toma en cuenta la valencia de cationes y/o aniones. La discriminación de la conducta catiónica la realiza, principalmente, para satisfacer el balance de cargas eléctricas, para lo cual se establece un parámetro designado como “fracción iónica eléctrica equivalente”. La implicación de la inclusión de este parámetro en el equilibrio, en contraste con el modelo de Temkin, es que en el modelo de Flood las actividades no son linealmente proporcionales a las fracciones iónicas y/o moleculares.

En un intento por modelar la cinética de disolución de pelets de hematita, Ozturk y Fruehan [12] han propuesto una reacción que involucra un intercambio de Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} , $\text{O}_{2(\text{g})}$ y Fe^0 . No obstante, y a pesar de que en tal reacción se haya considerado tanto un balance de cargas eléctricas como un balance estequiométrico, la misma no discrimina el efecto entre iones, ni tampoco cómo evolucionan específicamente los productos de reacción en los que se incluya a la actividad del hierro. Sin embargo, tales investigadores claman que el intercambio de las relaciones de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, (calculadas a partir de la evolución de $\text{O}_{2(\text{g})}$) son congruentes con las obtenidas a través de análisis químicos en sus experimentos.

2. METODOLOGÍA

Con base en la problemática planteada, el propósito del presente trabajo consiste en generar un método para racionalizar la conducta iónica del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Tal objetivo no puede alcanzarse de una manera directa, es por ello que se evaluó primero la conducta entre iones simples con el propósito de sustanciar los resultados que se deriven al satisfacer las relaciones moleculares. El siguiente paso consistió en usar la información previa y el modelo de la acidez o de la incorporación de iones O^{2-} a un óxido para lograr su complejación. El resultado de este mecanismo de reacción fue mantener el balance de cargas eléctricas y la estequiometría tal que se mantenga el equilibrio entre aniones complejos y el catión Fe^{2+} que proviene de la disociación del FeO .

3. OBJETIVO

Demostrar que existe congruencia entre los modelos molecular y iónico, en tanto que los balances de

masa, carga y valencia se satisfagan. Un aspecto más a satisfacer es que no se subestime la aplicación de la regla de las fases de Gibbs. En este caso el grado de libertad a tomar en cuenta en un estado de equilibrio particular es el que corresponde a la variable temperatura.

Debido a que el sistema para el cual se ha desarrollado el método es el FeO-FeO·Fe₂O₃-Fe₂O₃, en el que la especie FeO·Fe₂O₃ representa a una espinela, este procedimiento consecuentemente puede aplicarse a especies complejas tales como: LiZnSbO₄, LiCoSbO₄, MgInS₄, Mg₂TiO₄, CuCr₂Te₄, entre otros.

4. RESULTADOS

4.1 Modelos de Especies Iónicas Simples

Como el modelo originalmente desarrollado permite predecir satisfactoriamente las distribuciones moleculares [13], la misma metodología, conjuntamente con el principio básico de Temkin, se adopta para generar el primer modelo iónico. Esto es, primero se analizan las conductas iónicas binarias: Fe²⁺-Fe³⁺, Fe²⁺-Fe^{M+}, y Fe^{M+}-Fe³⁺; y posteriormente, se integran los tres subsistemas binarios descritos para conformar el sistema cuasiternario: Fe²⁺-Fe^{M+}-Fe³⁺. En este contexto, es importante: (i) Re-establecer que las fases FeO, Fe₂O₃ y asimismo Fe₃O₄ se consideran estequiométrica y electrónicamente balanceadas, y (ii) Describir que Fe^{M+} representa a la asociación iónica ferrosa-férrica con cuatro aniones O²⁻ con los cuales se constituyen o se disocia la fase magnética, electroneutralizada y/o estequiométricamente balanceada.

4.2 Modelo Iónico Simple

4.2.1 Modelo de los Balances de Masa Iónica y Carga

Las distribuciones iónicas binarias se calculan respectivamente vía los balances molares pertinentes y las relaciones siguientes:

$$N = 3 - 2X \quad (1)$$

$$N' = 4 - 3X \quad (2)$$

$$\eta = 3(X - 1) = 2(N^{-1} - 1)^{-1} \quad (3)$$

Note que éstos se establecen con una función de X, la cual se acota de la siguiente manera:

$$\text{si } X = 1 \Rightarrow \eta = 0 \text{ ó } N' = 1 \quad (4)$$

$$\text{para } 1 < X < 4/3 \Rightarrow \eta = 1 - N' \quad (5)$$

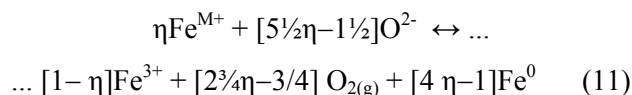
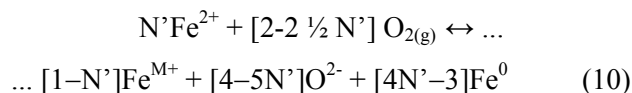
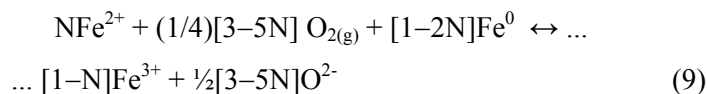
$$\text{si } X = 4/3 \Rightarrow N' = 0 \text{ y } \eta = 1 \quad (6)$$

$$\text{para } 4/3 < X < 3/2 \Rightarrow \eta + N' = 1 \quad (7)$$

$$\text{si } X = 3/2 \Rightarrow \eta = 1 \text{ y } N' = 0 \quad (8)$$

Como se espera de las distribuciones iónicas calculadas con las ecuaciones 1 a 3, los desbalances catiónicos se compensan con O²⁻; y la estequiometría de las reacciones puntuales se satisfacen balanceando las reacciones con masa no iónica, esto es, con O_{2(g)} y Fe⁰.

Las reacciones que se derivan de lo estipulado previamente mediante las ecuaciones 1 a 3, con las limitantes 4 a 8, son las que representan las condiciones de equilibrio para los subsistemas: Fe²⁺-Fe³⁺, Fe²⁺-Fe^{M+}, y Fe^{M+}-Fe³⁺; respectivamente. En este orden, las reacciones que representan a cada subsistema son las siguientes:



donde η también puede expresarse como:

$$\eta = 3N[1-N']^{-1} \quad (12)$$

REPRESENTACIÓN NOMOGRÁFICA DEL MODELO IÓNICO.

Si tal conjunto de reacciones se usan para describir íntegramente al sistema constituido por las entidades catiónicas: Fe²⁺, Fe^{M+}, y Fe³⁺, entonces es necesario conformar un triángulo en el que se ubique en cada vértice a cada una de las especies catiónicas puras o de fracción iónica unitaria (Figura 1).

En la Figura 1, la hipotenusa del triángulo representa al subsistema binario principal: Fe²⁺-Fe³⁺, el cateto adyacente representa al subsistema Fe²⁺-Fe^{M+}; y el opuesto, al subsistema Fe^{M+}-Fe³⁺. Es importante señalar que tanto la forma nomográfica, como las reacciones generalizadas 9 a 11 deben cumplir las condiciones límite 4 a 8. También se cumple que en cada vértice del ternario las fracciones molares respectivas son unitarias.

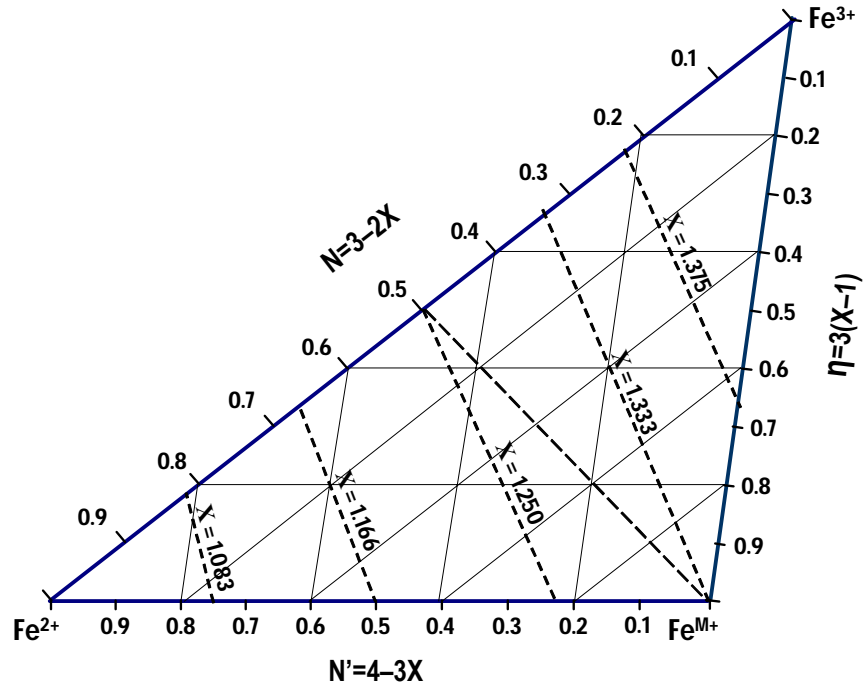
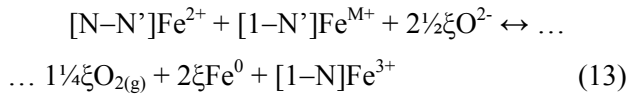


Figura 1. Distribuciones de fracciones de isoconcentración iónica e iso-X.

En la representación nomográfica ternaria del sistema global Fe^{2+} - Fe^{M+} - Fe^{3+} , también se localizan tanto las especies catiónicas puras como las reacciones entre ellas. Consecuentemente, los puntos intermedios entre vértices, se calculan y/o localizan con las ecuaciones 1 a 3, en las que los valores de X sirven como cursor para obtener las fracciones molares correspondientes.

Se debe mencionar que se pueden definir líneas de isovalores de X, las cuales al sustraer la ecuación 10 de la ecuación 9, la resultante se representa por la reacción siguiente:



donde

$$\xi = (1 + N - 2N') \quad (14)$$

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS INTERRELACIONES ENTRE ESPECIES IÓNICAS.

Es importante mencionar dos aspectos: (i) que en el marco de reacciones 9 a 11 existen transiciones críticas entre las especies que integran a cada subsistema; éstas ocurren sobre cada lado del triángulo que representa a la conducta ternaria. Estas están relacionadas con la ausencia de O^{2-} y consecuentemente de $\text{O}_{2(g)}$; así como con la ausencia de Fe^0 , y (ii) la reacción 13, tomando en cuenta las ecuaciones 1 a 3, se puede describir solo en función de (X-1) (Figura 2).

Una vez que las relaciones primarias del conjunto iónico del sistema ternario se han establecido, se realiza un análisis para determinar las interrelaciones entre los subsistemas. Los resultados encontrados se muestran la Figura 1, como líneas de isoconcentración catiónica. La forma en que se obtienen estas líneas de isoconcentración iónica es, por ejemplo, vía la reacción 13

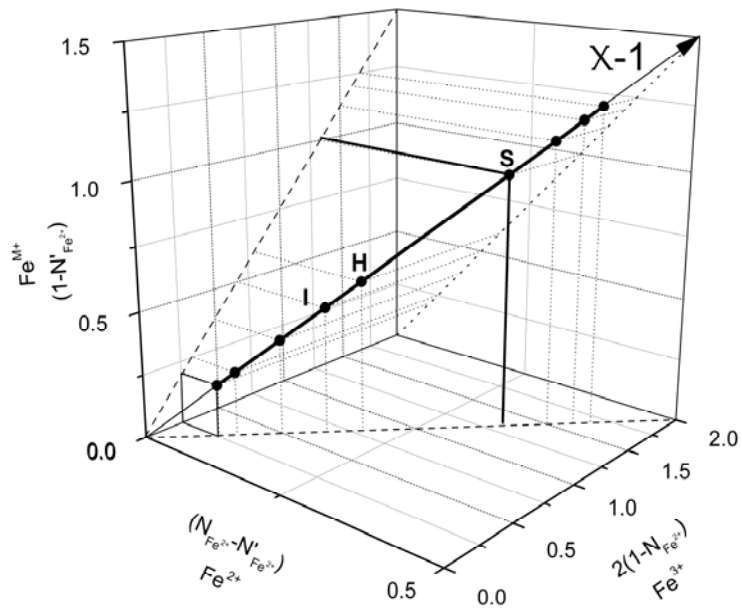


Figura 2. Linearidad de la conducta ternaria en función de los valores críticos de (X-1).

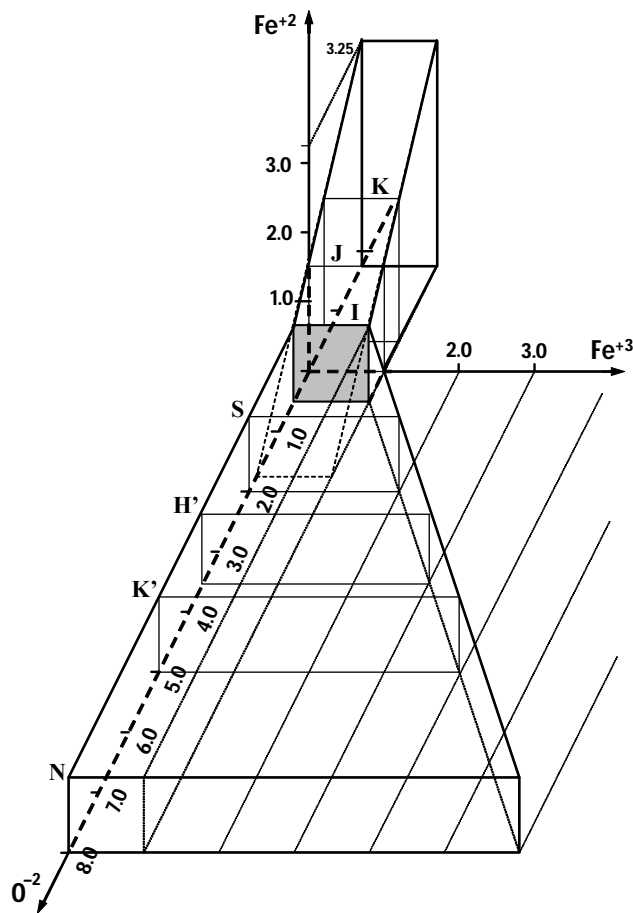
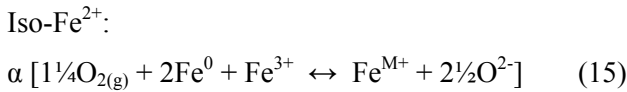


Figura 3. Conducta iónica ternaria yuxtapuesta Fe^{2+} , Fe^{3+} y O^{2-} .

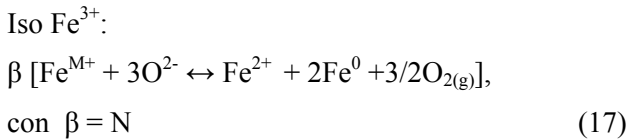
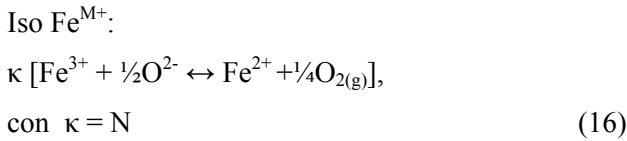
Tabla 1. Reacciones generalizadas en el modelo de los valores iónicos yuxtapuestos.

	<i>Subsistema</i>	<i>reacción</i>	<i>Condicionantes</i>
I	Fe ²⁺ -Fe ³⁺ ,	$x\text{Fe}^{2+} + 1/2z\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow y\text{Fe}^{3+} + (x-y)\text{Fe}^0 + z\text{O}^{2-}$	$z = 3/2y-x$
II	Fe ²⁺ -Fe ^{M+}	$x\text{Fe}^{2+} + (3x-y)\text{Fe}^0 + 1/2z\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow y\text{Fe}^{\text{M}+} + z\text{O}^{2-}$	$z = 4y-x$ $x-y+(3y-x) = 0$
III	Fe ^{M+} -Fe ³⁺	$x\text{Fe}^{\text{M}+} + z\text{O}^{2-} \leftrightarrow y\text{Fe}^{3+} + (3x-y)\text{Fe}^0 + 1/2z\text{O}_{2(\text{g})}$	$z = 4x-3/2y$ $x-y-(3x-y) = 0$

En esta reacción se cumple que $N=N'$; por lo tanto, se puede definir $\alpha=1-N=1-N'$; y consecuentemente, se encuentra la relación siguiente.



De forma equivalente se obtienen las expresiones para



4.2.2 Modelo de los Valores Iónicos Yuxtapuestos

Con el objeto de reformular la conducta iónica simple, la alternativa que se desglosa a continuación parte de considerar que las mezclas iónicas, al igual que las representadas en el modelo anterior, se diluyen entre las especies que constituyen a un subsistema. Posteriormente, se considera que en tales subsistemas se integra un macro-sistema ternario tal como se realizó con el modelo descrito anteriormente.

Este modelo puede postularse como el resultado de diluciones iónicas puras de Fe²⁺ con cantidades discretas y gradualmente incrementadas de Fe³⁺. De la misma manera, se puede pensar en el caso contrario; esto es, a una cantidad fija de Fe³⁺ a la cual se le adicionan discretamente cantidades incrementadas de Fe²⁺ (Tabla 1 y Figura 3).

Es importante describir que a diferencia del modelo iónico anterior en el que se usó un cursor

representado por X. para obtener N y de ahí N'; en este caso, de un solo paso se establece el equilibrio deseado. Sin embargo, dicho equilibrio debe satisfacer simultáneamente tanto el electrobalance, como la estequiometría entre especies iónicas y no iónicas. Este requisito se cumple al satisfacer inherentemente los parámetros condicionantes mostrados en la Tabla 1.

REPRESENTACIÓN GRÁFICA DEL MODELO DE YUXTAPOSICIÓN IÓNICA.

De las condiciones anteriores, se deduce que es posible representar a todo el espectro de relaciones iónicas en las que por supuesto se satisfagan los balances de carga y masa. Sin embargo, para lograr tal propósito se requiere yuxtaponer los equilibrios representados por la reacción I de la Tabla 1, en el que existe un punto de simetría catiónica tal que se satisfaga la relación de Fe²⁺:Fe³⁺ de 1:1. La forma gráfica de representar a estos resultados como las variaciones de la terna de iones Fe²⁺, Fe³⁺ y O²⁻, se muestra en la Figura 3.

De los resultados predichos por la ecuación I de la Tabla 1, se establece que existen dos rutas iónicas convergentes de valores hacia el punto I, en la que, como se espera, obedecen a dos conductas monotónicas definidas. La tendencia a la que obedecen estas conductas iónicas, vistas desde los extremos, es a alcanzar el equilibrio en el que prevalecen las fracciones iónicas unitarias de Fe²⁺ o Fe³⁺.

4.2.3 Modelo de los Iones Complejos

El principio básico a partir del cual se genera la sal fundida es el de la disociación del "FeO" para complejar la "Fe₂O₃", en forma tal que el equilibrio resultante es aquel en que iones Fe²⁺ están en equilibrio con aniones complejos del tipo Fe_nO_mⁱ⁻. La forma en que dichas especies se manifiestan se muestra secuencialmente en la Figuras 4 a 7.

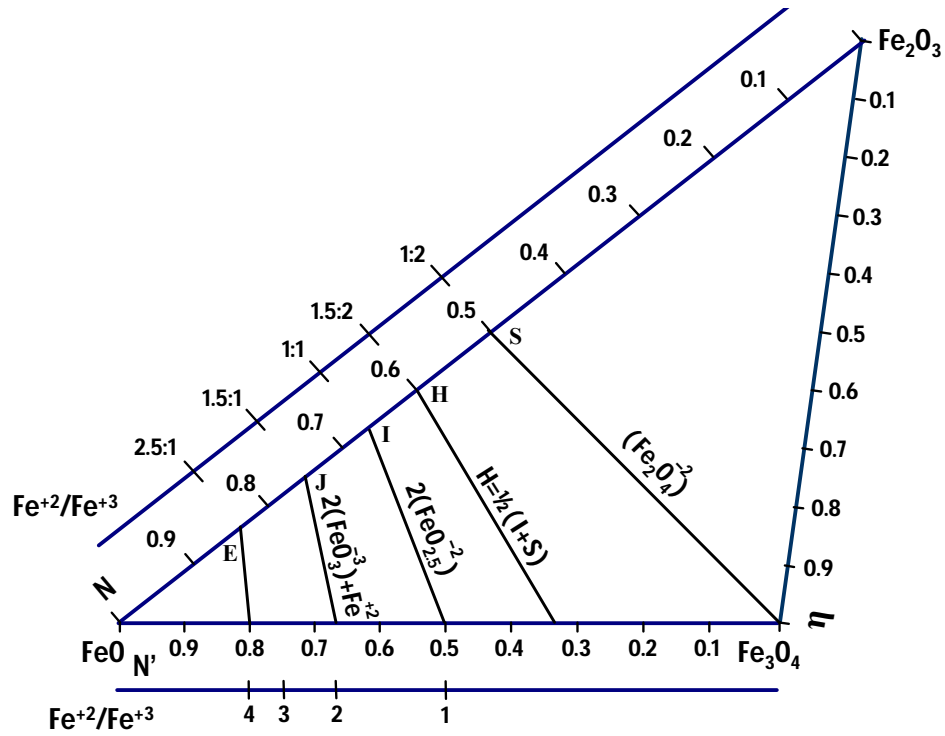


Figura 4. Transiciones críticas de los complejos iónicos.

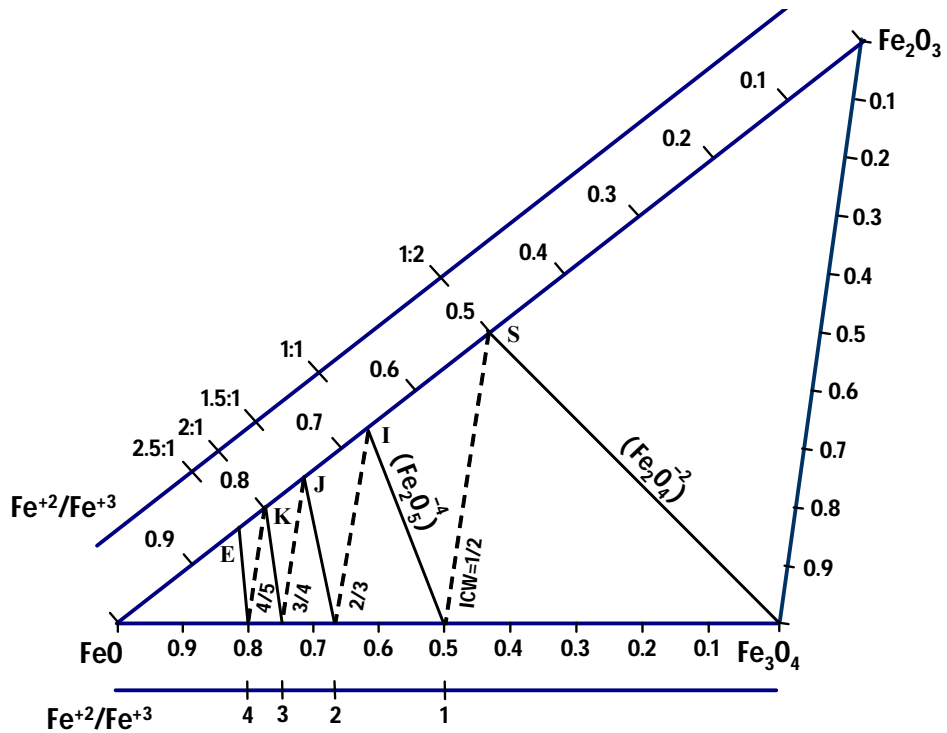


Figura 5. Transiciones de los complejos iónicos asociados a valores ICW.

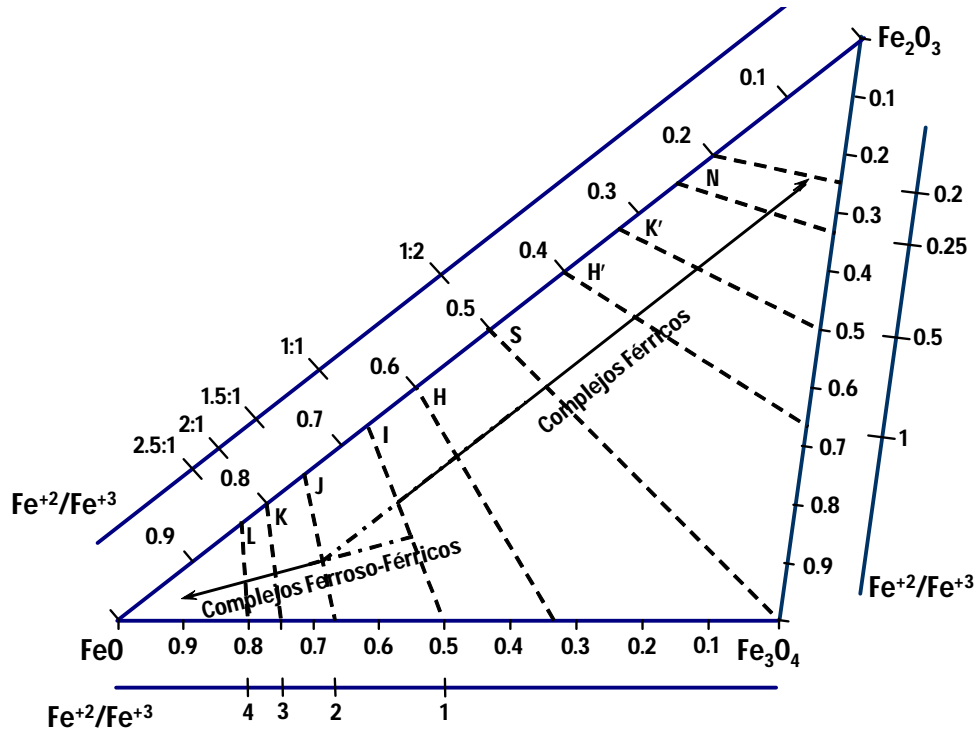


Figura 6. Distribución de los isocentros de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ en relación a $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{M+}$ y $\text{Fe}^{M+}:\text{Fe}^{3+}$.

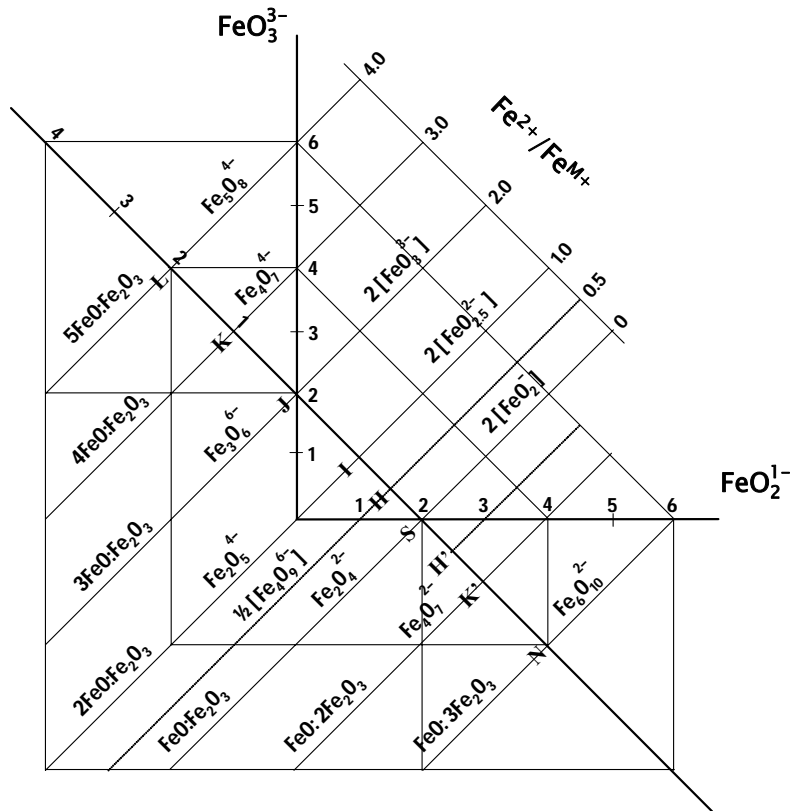


Figura 7. Relación entre las conductas molecular, iónica yuxtapuesta y de los iones complejos

En las Figuras 4 a 7, se muestra que al considerar las relaciones iónicas básicas de los complejos, que inducen composiciones moleculares críticas, obedecen a patrones de conducta bien definidos. Es importante señalar que la naturaleza zigzagueante de las especies complejadas, en conjunto con el potencial de oxígeno, se acotan con líneas de iso- Fe^{2+} , no obstante las pendientes de los óxidos complejos sean diferentes (Figura 5). En el marco ternario de reacciones, se localizan los invariantes del diagrama $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ con los que se identifica a la reacción peritética, (I-H-S). Sin embargo, la reacción con la que se identifica el punto peritético, resulta de un patrón diferente con el que se identifica a las reacciones I y H (Figura 7).

5. DISCUSIÓN

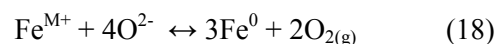
5.1 Modelo Iónico Simple

Si en primera instancia se equipara el modelo iónico contra el molecular, se encontrará que la diferencia principal que existe entre éstos es que mientras el primero debe satisfacer los balances de masa y carga, el segundo sólo debe satisfacer el requisito estequiométrico que demanda el balance molecular. Sin embargo, el modelo iónico, en primera instancia, debe satisfacer el electrobalance y posteriormente el másico. El punto inicial de cálculo en ambos modelos para los subsistemas es el cómputo de la fracción molar o iónica; y posteriormente se evalúa la fracción complementaria del subsistema que se trate. Es importante destacar que el electrobalance en cada subsistema se complementa con aniones O^{2-} ; y éste aparece para contrarrestar el efecto de los cationes.

El segundo aspecto a evaluar del modelo iónico, el cual es coincidente con las predicciones del modelo molecular [13], es el relativo a los dobles puntos de transición que emergen directamente de la evaluación de las ecuaciones que representan a los subsistemas: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$, $\text{Fe}^{\text{M}+}\text{-Fe}^{3+}$. Esto es, las referidas a los puntos en los que las reacciones son independientes ya sea de O^{2-} (y consecuente-mente de $\text{O}_{2(\text{g})}$) o Fe^0 . En particular resulta ser más importante destacar los valores de $N=3/5$ y $N'=3/4$, los cuales están directamente relacionados con el punto peritético y con el eutéctico del sistema $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ [14,15].

Otro punto importante, a través del cual se valida el modelo iónico simple, es el referido a la naturaleza

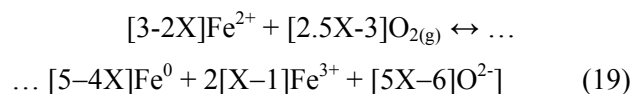
ternaria de la fase intermetálica magnética, la cual se ubica en la representación nomográfica ternaria, en el vértice en el que $\eta = 1$ y donde $N = 0 = N'$. Sin embargo, su correspondencia con el subsistema binario principal $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, se encuentra exactamente en $X=1,333=4/3$. Es importante notar que también en este punto se satisfacen los valores siguientes: $N = 1/3$, $(1-N) = 2/3$ y $(1-N)/N = 2$. Si tales valores se introducen en las reacciones 9 y 10, y posteriormente se sustraen apropiadamente de la otra, se encontrará que, de acuerdo a la regla de las fases, el equilibrio iónico único será el que se represente por



Si el análisis de este modelo, se realiza con los valores de $X > 1,333$, primero tendrá que observarse que a $X = 1,333$, el valor de la fracción de Fe^{2+} , N , en el eje $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$, vale cero. Por lo que, a valores de $X > 1,333$, las fracciones iónicas de este catión calculadas a partir en de la ecuación 10, adquirirán un valor negativo, siendo este valor máximo a $X = 1\frac{1}{2}$, donde $N' = -0,5$. Sin embargo, como en todo caso, el cálculo de los coeficientes iónicos y el de la masa sin carga dependen de $(N-N')$, dados por la reacción 13, dichos coeficientes siempre serán positivos. De aquí que con tales resultados, el diagrama cuasiternario deberá incrementarse en el eje $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$ por medio orden de magnitud. Sin embargo, tal extensión es sólo aparente, ya que a $X > 1,333$, la correspondencia de $(N, 1-N)$ será con $\eta, (1-\eta)$ en lugar de $(N', 1-N')$.

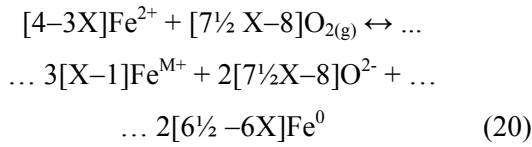
5.2 Modelos Iónicos Simples de Temkin Contra Yuxtapuesto

Si se analizan los resultados de los modelos presentados en la Tabla 1, y estos se comparan contra los obtenidos de las ecuaciones 9 a 11, se encontrará que al existir una equivalencia entre los coeficientes estequiométricos x, y, z con los valores de $N, 1-N$, etc., entonces se puede transponer una ecuación en la otra. El resultado que se encuentra se expresa a través de la reacción siguiente:

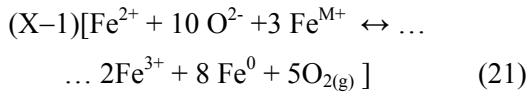


Si se analiza el subsistema: $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{\text{M}+}$, bajo la misma metodología, y de datos de la Tabla 1, contra los resultados de la reacción 10, se encontrará que la

ecuación de transposición será la siguiente:



Y todavía más, si se explora la posibilidad de combinar estas dos reacciones mediante una sustracción. Esto es, si se sustrae la reacción 19 de la reacción 20 entonces se obtendrá la reacción siguiente, en la que se utilizó: $Fe^{M+} \leftrightarrow Fe^{2+} + 2Fe^{3+}$.



Finalmente, es a través de estos resultados como se demuestra que ambos modelos para estos subsistemas Fe^{2+} - Fe^{M+} - Fe^{3+} ya sean evaluados por la reacción 21 o la reacción 13 producen resultados idénticos.

5.3 Modelos Iónicos Simples y Complejos

Con el propósito de demostrar tanto la congruencia de los modelos iónicos simples, en el que se incluye al modelo yuxtapuesto, con respecto al modelo de los complejos iónicos, ambos resultados se muestran en la Figura 7. En esta figura se aprecia que el punto de simetría química entre los complejos emerge de la disociación de dos moles de FeO y una de Fe_2O_3 , las cuales inducen la formación del complejo $(Fe_2O_5)^{4-}$ en presencia de $2Fe^{2+}$. Sin embargo, un ión complejo puede considerarse como el resultado de la adición de dos subespecies iónicas complejas que son $(FeO_3)^{3-}$ y $(FeO_2)^{-1}$.

De aquí que al considerar este resultado como el origen de una conducta aniónica compleja, que satisface tanto el balance de masa como el de carga, estos se muestran en la Figura 7. En esta figura se muestran tanto relaciones moleculares como la conducta de los iones predicha por el modelo iónico yuxtapuesto, ambas en amplia congruencia.

Finalmente, es importante estipular que existen dos comportamientos aniónicos complejos que se pueden categorizar como complejos de naturaleza ferrosa-férrica y sólo férrica. Tales equilibrios se pueden representar por reacciones que contabilicen los resultados mostrados en las Figuras 6 y 7.

6. CONCLUSIONES

El estudio de las reacciones químicas del sistema Fe-O, derivadas de los datos experimentales del

diagrama de equilibrio, permiten establecer las siguientes conclusiones:

- La conducta de las especies iónicas simples, Fe^{2+} , Fe^{M+} y Fe^{3+} , analizadas a la luz de la regla de Temkin y en paralelo con la naturaleza molecular de los óxidos principales FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , son ampliamente congruentes entre sí.
- La naturaleza iónica simple de este sistema se puede analizar usando el cursor deslizante designado como el cociente atómico de oxígeno a hierro o también el método del balance puntual del modelo yuxtapuesto. Sin embargo, en ambos debe satisfacerse tanto la estequiométrica como el electrobalance.
- El modelo iónico de especies complejadas es todavía mas congruente con los resultados obtenidos del modelo iónico simple yuxtapuesto. Estos, a su vez, son concordantes con el modelo molecular que obedece a la regla de Temkin.
- El modelo iónico, con el carácter de sal fundida, comprende dos tipos de reacciones; esto es, los que inducen complejos ferroso-férricos y los que inducen solo los férricos.

Nomenclatura

Fe^{2+}, Fe^{3+}	Especies iónicas ferrosa y férrica, respectivamente.
Fe^{M+}	Mezcla de especies iónicas Fe^{2+} y Fe^{3+} en la proporción de $2Fe^{3+}:Fe^{2+}$, que representan al catión global representativo de la magnetita.
$r = (Fe^{2+}+Fe^{3+})/Fe^{2+}$	Relación de iones ferroso-férrico empleada por Darken y Gurry.
$X = (X_o/X_{Fe}) = (3r-1)/2r$	Cociente de composición relativa, de oxígeno a hierro.
O^{2-}	Anión oxígeno.
$O_{2(g)}$	Oxígeno gaseoso.
Fe^0	Hierro neutro.
$NFe^{2+} = f(X)$	Variaciones de Fe^{2+} con respecto a Fe^{3+} .
$N'Fe^{2+} = f'(X)$	Variaciones de Fe^{2+} con respecto a

	Fe^{M+} .
$\eta Fe^{3+} = f''(X)$	Variaciones de Fe^{3+} con respecto a Fe^{M+} .
$\alpha, \beta, \kappa, \xi$	Parámetros para correlacionar las isodistribuciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{M+} y X en el sistema cuasi-ternario, respectivamente.
z	Restricción impuesta a los subsistemas binarios para satisfacer los balances en el modelo iónico yuxtapuesto.
Fe^{2+} / Fe^{3+}	Cociente de iones ferroso a férrico para generar una escala alterna.
ICW = Iso- Fe^{2+}	Isoconcentración de Fe^{2+} .
$Fe_xO_y^{n-}$	Iones ferrosos o férricos complejos, empleados en la Figura 5, para comparar los modelos molecular, iónico yuxtapuesto y el modelo iónico complejo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IISI Committee on Technology, *Energy Use in The Steel Industry*, Report. Brussels (Belgium) International Iron and Steel Institute, 1998, pp 1-259.
- [2] Förstner U, *Environmental Protection Technology*. Budapest (Hungary): Springer Hungarica Press, 1993.
- [3] Sándor P, Aranyos J, Sevcsik M, Report. Miskolc (Hungary): TÜKI Research and Development Company for Combustion Technology.
- [4] Orth A, Anatasijevic N, Eichberger H, *Miner. Eng.* 2007; **20** (9): 854-861.
- [5] Buzoverya MT, Buzoverya VM, *Steel in Translation* 2007; **37** (6): 550-515, o *Stal* 2007; (6): 7-11.
- [6] Ziebig A, Stanek W, *Int. J. Energ. Res.* 2006; **30** (2): 101-114.
- [7] Dussault D, Powell A, Pal U. *Electric Smelting and Refining of Steel*, 2005.
- [8] Reyes-Carmona F, Mitchell A, *ISIJ Int.* 1992; **32** (4): 529-537.
- [9] Darken LS, Gurry RW, *J. Am. Chem. Soc.* 1945; **67** (8): 1398-1412; y *ibid.* 1946; **68** (5): 798-816.
- [10] Temkin M, *Acta Physicochim. URSS* 1945; **20**: 411-420.
- [11] Flood H, Grjotheim K, *J. Iron Steel Inst. Japan* 1952; **171**: 64-70.
- [12] Ozturk B, Fruehan RJ, *ISIJ Int.* 1992; **32** (4): 538-544.
- [13] Reyes F *et al.*, “Termoquímica en Lugar de la Termofísica del Sistema $FeO-Fe_3O_4-Fe_2O_3$. Parte I: Sistema Molecular”. En: *Memorias del XXV Simposio Nacional de Siderurgia*, Morelia (México): 2005.
- [14] Gaskell DR, “The Determination of Phase Diagrams for Slag Systems”. En: Zhao J-C (ed.), *Method for Phase Diagram Determination*. Amsterdam (The Netherlands): Elsevier Ltd., 2007, Cap. 14, p. 442-458.
- [15] Rao YK, *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1985.