



**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO**

“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”

FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA Y QUÍMICA

TERMODINÁMICA DEL USO DEL POLVO DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO COMO OXIDANTE

Tesis en opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Luis Felipe Peña La Rosa

Moa, 2018

“Año 60 de la Revolución”



**MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO**

FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA

DEPARTAMENTO DE METALURGIA Y QUÍMICA

TERMODINÁMICA DEL USO DEL POLVO DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO COMO OXIDANTE

Tesis en opción al Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Autor: Luis Felipe Peña La Rosa

Tutor:

Prof. Tit. Ing. José A. Pons Herrera, Dr. C

Moa, 2018

“Año 60 de la Revolución”



DECLARACIÓN

Yo: Luis Felipe Peña La Rosa

Autor de este trabajo, certifico su propiedad intelectual a favor del Instituto Superior Minero Metalúrgico “Dr. Antonio Núñez Jiménez”, el cual podrá hacer uso del mismo con la finalidad que estime conveniente.

Luis Felipe Peña La Rosa

Autor

Dr. C José A. Pons Herrera

Tutor

Agradecimientos:

A mis padres y a toda mi familia, por la orientación y apoyo que me brindaron.

A mi tutor Dr. C. José Alberto Pons Herrera, por haber sido la fuente donde surgió este trabajo y por la confianza depositada en mí para la realización del mismo.

A todo el colectivo de profesores del Departamento de Metalurgia-Química que de una u otra manera contribuyeron a mi formación como futuro profesional.

A mis compañeros y amigos que realmente me brindaron su apoyo incondicional en todos estos años.

A todos ellos: Muchas gracias

**"EL ÉXITO FUTURO DE LA INDUSTRIA DEPENDE DE LAS
INVESTIGACIONES ABSTRACTAS O CIENTÍFICAS DEL PRESENTE"**

LORD BALFOUR

RESUMEN

La Empresa Acinox – Las Tunas genera anualmente grandes volúmenes de polvo de horno de arco eléctrico (2 000 t), como consecuencia del proceso de producción de aceros, lo cual constituye un problema económico y ambiental. Determinar los parámetros termodinámicos y características térmicas que fundamenten el uso de este residual, como oxidante dentro del horno de arco eléctrico, constituye el objetivo principal de esta investigación. Las muestras se tomaron en la descarga del sistema de depuración de gases, garantizando su representatividad y homogeneidad mediante el método del cono y el anillo, para luego ser caracterizadas mediante un análisis térmico. Además, se realizó un estudio termodinámico a la temperatura de trabajo (1 813 K a 1 893 K), así como, una comparación de las características químicas del polvo obtenido en la empresa y sus similares obtenidas por las acerías en el ámbito internacional. Los resultados demuestran la imposibilidad del uso del polvo como materia prima para extraer el Zn y Pb, debido al bajo contenido de los mismos. Se comprobó la presencia de humedad (0,5 % a 1 %) y de compuestos químicos en forma de wustita, hematita y magnetita, que reaccionan con el hierro líquido presente en el baño metálico formando el FeO, favoreciendo el proceso de descarburización del acero.

Palabras Clave: Polvo de horno de arco eléctrico, análisis térmico, oxidante.

ABSTRACT

Acinox - Las Tunas Company generates large volumes of electric arc furnace dust (2 000 t) annually, as a consequence of the steel production process, which is an economic and environmental problem. Determine the thermodynamic parameters and thermal characteristics that support the use of this residual, as an oxidant in the electric arc furnace, is the main objective of this investigation. The samples were taken in the discharge of the gas cleaning system, guaranteeing its representativeness and homogeneity by means of the cone and ring method, to then be characterized by a thermal analysis. In addition, a thermodynamic study was carried out at the working temperature (1 813 K to 1 893 K), as well as a comparison of the chemical characteristics of the powder obtained in the company and its similar products obtained by the steel mills in the international arena. The results demonstrate the impossibility of using powder as raw material to extract Zn and Pb, due to the low content of them. The presence of humidity (0,5 % to 1 %) and chemical compounds in the form of wustite, hematite and magnetite were verified, which react with the liquid iron present in the metallic bath forming the FeO, favoring the decarburization process of the steel.

Keywords: electric arc furnace dust, thermal analysis, oxidant.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	5
1.1 Generalidades	5
1.1.1 Definición de términos fundamentales	5
1.1.2 Obtención del acero en hornos de arco eléctrico	6
1.1.3 Caracterización del polvo de horno de arco eléctrico.....	8
1.2 Antecedentes de la investigación.....	9
1.2.1 Deposición en vertederos tras tratamiento previo	11
1.2.2 Uso del polvo en materiales de la construcción	12
1.2.3 Reciclado de metales presentes en el EAFD	14
1.2.3 Recirculación del polvo al EAF	17
1.2.4 Uso del polvo como oxidante dentro del EAF	19
1.3 Fundamentos teóricos de la investigación.....	20
1.3.1 Posibles reacciones que ocurren en el EAF al utilizar el polvo como oxidante	20
1.3.2 Disociación de los óxidos en el baño metálico durante la producción de acero	23
1.3.3 Oxidación de las impurezas en el baño	23
Conclusiones Parciales	24
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
2.1 Toma y selección de la muestra.....	26
2.2 Análisis térmico.....	28
2.3 Metodología de cálculo termodinámico	29
2.4 Balance de material	32
2.5 Procesamiento de datos	33
Conclusiones parciales	34

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
3.1 Análisis comparativo de las características químicas del polvo de horno de arco eléctrico	35
3.1.1 Características químicas del polvo de horno de arco eléctrico en acerías del ámbito internacional	35
3.1.2 Características químicas del polvo de horno de arco eléctrico en Acinox- Las Tunas	38
3.2 Análisis de los resultados del análisis termogravimétrico.....	40
3.3 Análisis de los resultados del cálculo termodinámico del proceso de disociación	42
3.4 Termodinámica de las reacciones del Fe_2O_3 y el carbono.....	45
3.5 Termodinámica de las reacciones de los óxidos en el baño metálico	48
3.6 Balance de masas realizado al polvo de horno de arco eléctrico.....	51
Conclusiones parciales	52
CONCLUSIONES GENERALES	54
RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXOS	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Generación y reciclado de EAFD por tipo de horno en diferentes regiones. ...	16
Tabla 2	Parámetros de operación del equipo de análisis térmico STA 449 F3.	29
Tabla 3	Composición porcentual del polvo en diversas acerías europeas.....	36
Tabla 4	Composición típica del EAFD en España.	36
Tabla 5	Composición química y mineralógica del polvo en Ecuador.	37
Tabla 6	Composición química del polvo en Latinoamérica.	37
Tabla 7	Composición promedio del polvo en Acinox- Las Tunas.	38
Tabla 8	Composición racional del polvo de horno de arco eléctrico.	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Mecanismos de formación del polvo en el horno de arco eléctrico.....	9
Figura 2 Destino de los EAFD en plantas de la Unión Europea.	10
Figura 3 Reducción del polvo de acería generado.....	19
Figura 4 Mecanismo de oxidación con la utilización de los minerales de hierro.....	21
Figura 5 Planta de depuración de gases en la Empresa Acinox– Las Tunas, compuesta por filtros de manga y transportadores sinfines.....	26
Figura 6 Representación esquemática del método del cono y anillo.....	27
Figura 7 Esquema de homogeneización y cuarteo empleado.....	27
Figura 8 Pesaje de las muestras obtenidas.....	28
Figura 9 Equipo empleado para el análisis térmico de la muestra.	28
Figura 10 Composición química promedio del EAFD en Acinox- Las Tunas.	39
Figura 11 Comparación de las composiciones químicas de los principales compuestos en el EAFD en Acinox y en el mundo.....	39
Figura 12 Termograma de la muestra de polvo tomada en Acinox- Las Tunas.....	40
Figura 13 Variación de entalpía en función de la temperatura de las reacciones de disociación del MnO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, Cr ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃	42
Figura 14 Variación de entalpía en función de la temperatura de las reacciones de disociación del Na ₂ O, P ₂ O ₅ , MgO, PbO y CaO.	42
Figura 15 Variación de energía libre en función de la temperatura de las reacciones de disociación del MnO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , ZnO, Cr ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃	43
Figura 16 Variación de energía libre en función de la temperatura de las reacciones de disociación del Na ₂ O, P ₂ O ₅ , MgO, PbO y CaO.	44
Figura 17 Variación de energía libre en función de la temperatura de la reacción del hierro y el carbono.....	45
Figura 18 Variación de entalpía en función de la temperatura en la reacción de disociación de Fe ₂ O ₃	46
Figura 19 Variación de entalpía en función de la temperatura en la reacción de oxidación del carbono.....	46
Figura 20 Comportamiento del log k _e en función de 1/T de la reacción de disociación de Fe ₂ O ₃	47
Figura 21 Comportamiento del log k _e en función de 1/T de la reacción de oxidación del carbono.	47

Figura 22 Variación de energía libre en función de la temperatura del MnO, ZnO, MgO, PbO, CaO y SO ₃	48
Figura 23 Variación de energía libre en función de la temperatura del SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O y P ₂ O ₅	49
Figura 24 Variación de entalpía en función de la temperatura del MnO, SiO ₂ , ZnO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, MgO y CaO.	50
Figura 25 Variación de entalpía en función de la temperatura de los óxidos de fósforo y plomo.	50
Figura 26 Variación de entalpía en función de la temperatura del SO ₃	51

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes retos a los que la sociedad se enfrenta hoy en día es el de combatir el gran deterioro que la actividad humana ocasiona en el medioambiente, entre otras razones, por los residuos generados. Una creciente sensibilidad, relativa a este tema, se está generando en todo el mundo. Este hecho ha conllevado a la realización de varios estudios encaminados al desarrollo de nuevas tecnologías para procesar los mismos, y por tanto, la adquisición de un mayor conocimiento de los efectos nocivos ocasionados por los residuos, tanto urbanos como industriales. La idea es alcanzar un equilibrio entre el desarrollo sostenible y los intereses ambientales. No obstante, alcanzar dicho equilibrio aún está muy lejos, debido en parte, al volumen tan elevado de residuos que se siguen generando.

Durante las operaciones siderúrgicas de fusión y afino de acero, que se realizan a temperaturas superiores a 1 500 °C en hornos de arco eléctrico, se generan cenizas volantes y residuos sólidos, los cuales salen del horno arrastrados por la corriente gaseosa y se acumulan en los filtros del sistema de tratamiento de gases, a estos residuos se los denomina polvos de acería, y constituyen cerca de un 2 % por cada tonelada de acero producido (Altadill *et al.*, 2009), que extrapolado a la elaboración de acero en hornos de arco eléctrico durante el primer trimestre de 2018 (62,3 millones de toneladas, según datos de la *World Steel Association* (2018)) constituye 1,246 millones de toneladas, representando un valor considerable de pérdidas económicas y alarmante en cuanto a medio ambiente.

Los países desarrollados cuentan con una legislación ambiental estricta, por ejemplo, en los países del viejo continente según el Catálogo Europeo de Residuos con el código 10 02 01, a los polvos de acería se los considera como residuos peligrosos (Comisión Europea De Residuos, 2006), igualmente, en EEUU, la EPA los considera como residuos peligrosos de Clase I, Código K061, siendo el Pb y Cd las especies consideradas más peligrosas, mientras que el Zn, debido a su contenido relativamente grande, es el compuesto de mayor interés (United States Environmental Protection Agency (EPA), 1991). Esto contrasta con los países subdesarrollados, en los cuales, los polvos son dispuestos en vertederos o escombreras, alguna de las veces en condiciones poco controladas, lo cual causa que estos residuos entren en contacto directo con el

suelo y los seres vivos, causando impactos ambientales negativos (De La Torre, Guevara y Espinoza, 2013).

Estos requisitos legales, en América Latina, han ido creciendo con el transcurso de los años. Se han implantado medidas que limitan la disposición de estos residuos solo a lugares autorizados por diversas agencias medioambientales, por ejemplo en Brasil se exige que el piso esté impermeabilizado con arcilla, que haya una red de drenaje de agua pluvial y una unidad de tratamiento de efluentes (Gorceix & IAS, 2012).

Los usos dados al polvo a nivel mundial son varios y van desde su uso como materia prima para la obtención del zinc contenido en el mismo (para lo cual el proceso Waelz es el más utilizado (Madías, 2009)), hasta su uso como sustituto parcial del cemento en la industria de la construcción (Guevara, 2017).

Otra forma de usar los polvos generados en los hornos de arco eléctrico es mediante la inyección neumática directa del polvo sobre el acero líquido o haciendo previamente una pelletización en frío. Un ejemplo actual del primer caso es la planta de *Edelstahlwerke Südwestfalen*, del grupo *Swiss Steel*, en Siegen, Alemania, que posee un horno eléctrico de arco de 120 t y produce aceros para construcciones mecánicas e inoxidable. El polvo es transportado neumáticamente a la lanza de inyección, montada en un manipulador de lanzas. La salida de la lanza se posiciona preferentemente sobre la interface escoria-acero. Se recicla todo el polvo que se produce (1,5 t por colada), comenzando con la inyección cuando está fundida la chatarra correspondiente a la primera colada del día (Drissen, Kühn, Jung, Tavernier y Grisverd, 2002).

En América Latina, si bien predomina ampliamente el depósito sin tratamiento en terrenos preparados a ese efecto, se están dando pasos importantes en el reciclado de los polvos. Sin embargo, una característica común en los polvos de horno de arco eléctrico, la constituye el bajo contenido de zinc. Esto sucede debido a la práctica de cargar un porcentaje importante de arrabio sólido y chatarra en menor cantidad.

Aceros Arequipa, de Perú, realiza, cuando la planificación de la producción lo permite, el reciclado del polvo en el horno eléctrico de arco, mediante los llamados «perdigones». Se producen micropéllets en un tambor rotativo, utilizando polvos de horno eléctrico, laminilla, carbón y melaza como aglomerante. En su experiencia, la fusión de los pélets retrasa el proceso, pero contribuye al espumado de la escoria. Se prefiere la carga en continuo, para no recargar el sistema de extracción de humos. Se ha

cargado hasta el 10 %. El proceso a puerta cerrada ayuda a que se extraiga el mayor rendimiento de este material (Martín, 2016).

En Cuba la producción de aceros se encuentra dominada por Antillana de Aceros en La Habana y por Acinox en Las Tunas. A pesar de los diversos estudios y esfuerzos realizados, ninguna de estas empresas ha encontrado un uso que sea económicamente factible y sostenible para el medio ambiente del polvo generado en los hornos de arco eléctrico. En ambas instituciones los residuos son depositados en lugares autorizados por el Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente (CITMA).

Debido al alto contenido de oxígeno que este polvo presenta en los residuos de Acinox-Las Tunas, se hace necesario darle utilidad inyectándolo al horno para que sea empleado como oxidante. Para ello es necesario realizar los estudios pertinentes que valoren la factibilidad de este pasivo ambiental.

Lo anterior indica la siguiente **situación problemática**: La existencia en la Empresa Acinox- Las Tunas de grandes volúmenes de polvo generado en el horno de arco eléctrico, como consecuencia del proceso de producción de aceros e insuficiente grado de conocimiento, que imposibilita su reutilización en el proceso productivo conllevando a la formulación del **problema científico**: El insuficiente conocimiento de parámetros termodinámicos y características térmicas, que fundamenten el uso del polvo como oxidante en la producción de aceros, en el horno de arco eléctrico de la Empresa Acinox- Las Tunas.

Para dar solución al problema se plantea la siguiente **hipótesis**: Si se realiza el análisis termodinámico del polvo generado por el horno de arco eléctrico, se podrá fundamentar el uso del mismo en los procesos de oxidación durante la elaboración de aceros.

El **objeto de estudio** lo constituye la termodinámica del proceso de oxidación del polvo en el Horno de Arco Eléctrico.

El **campo de acción**: Las transformaciones físico – químicas del proceso de oxidación del acero en el Horno de Arco Eléctrico al añadir el polvo.

Se establece como **objetivo general**: Determinar los parámetros termodinámicos y características térmicas, que fundamenten el uso como oxidante de los polvos de horno de arco eléctrico, generados por la Empresa siderúrgica Acinox- Las Tunas, a partir de su caracterización química.



Para contribuir al cumplimiento del objetivo general, se plantean los siguientes

Objetivos específicos:

1. Comparar las caracterizaciones químicas realizadas mundialmente al polvo de horno de arco eléctrico, con las realizadas en la Empresa siderúrgica Acinox- Las Tunas.
2. Caracterizar térmicamente los polvos de horno de arco eléctrico, generados por los procesos de elaboración de aceros de la Empresa siderúrgica Acinox- Las Tunas.
3. Determinar los parámetros termodinámicos, que caracterizan el comportamiento de los polvos de horno de arco eléctrico, durante su reutilización en el proceso de elaboración de aceros en la Empresa siderúrgica Acinox- Las Tunas.

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo, con el propósito de adquirir los elementos claves y las tendencias actuales para el desarrollo del trabajo, se exponen: los términos fundamentales que facilitarán la comprensión de la presente investigación, generalidades de la obtención del acero en hornos de arco eléctrico, las principales reacciones físico-químicas que ocurren al añadir el polvo al horno de arco eléctrico y la caracterización del polvo de horno de arco eléctrico. Además, se realiza un análisis de los trabajos relacionados con la temática.

1.1 Generalidades

La comprensión de los términos utilizados conlleva a un mayor entendimiento, así como la historia de las producciones de acero en el mundo, hasta llegar al uso del Horno de Arco Eléctrico y así el tema que ocupa este trabajo.

1.1.1 Definición de términos fundamentales

Acero: Los aceros son aleaciones hierro-carbono con concentraciones apreciables de otros elementos aleantes. La cantidad de carbono puede variar entre un 0,03 % y un 2,14 %. La proporción de carbono tiene una gran influencia en las propiedades del acero, pero generalmente a la aleación se le añaden otros elementos, como manganeso y silicio, para conseguir ciertas propiedades físicas como dureza, deformación y resistencia (Callister, 2007).

Horno de arco eléctrico: En el horno de arco eléctrico (EAF, por sus siglas en inglés *Electric Arc Furnace*), se elabora acero a partir de las chatarras. Este es un recipiente refractario con una cubierta replegable, a través de la cual son depositados electrodos de grafito tras la carga de las chatarras, a lo que sigue el cierre de la cubierta del horno. Con frecuencia se emplean hornos con 60 t-150 t de capacidad por fundido, pero en ocasiones pueden ser mayores. Sin embargo, generalmente son menores que los convertidores de soplado con oxígeno (Platts, 2014).

Pasivo Ambiental: Un pasivo ambiental podría definirse como aquella situación ambiental que, generada por el hombre en el pasado y con deterioro progresivo en el tiempo, representa actualmente un riesgo al ambiente y la calidad de vida de las personas. Un pasivo ambiental puede afectar la calidad del agua, el suelo, el aire y los ecosistemas. Estos han sido generalmente producidos por las actividades del hombre, ya

sea por desconocimiento, negligencia o por accidentes, a lo largo de su historia (Sociedad Nacional de minería, petróleo y energía, 2004).

Pasivo Ambiental Metalúrgico (PAM): Se define como los pasivos ambientales que se originan como resultado de las emisiones tóxicas (cromo, dioxinas, aguas ácidas, materia orgánica, entre otros) y la disposición de material residual industrial de manera inadecuada (Sociedad Nacional de minería, petróleo y energía, 2004).

Termodinámica: La termodinámica estudia las leyes del equilibrio térmico y la transición de una forma de energía a otra; permite determinar los efectos térmicos que acompañan diversos procesos; permite establecer la posibilidad, dirección y límites del transcurso espontáneo de los procesos (Linchevski, Sobolevski y Kalmenev, 1983).

1.1.2 Obtención del acero en hornos de arco eléctrico

La fabricación del acero en horno eléctrico se basa en la fusión de las chatarras por medio de una corriente eléctrica, y el afino posterior del baño fundido. El horno eléctrico consiste en un gran recipiente cilíndrico de chapa gruesa, (15 mm a 30 mm de espesor), forrado de material refractario que forma la solera y alberga el baño de acero líquido y escoria. El resto del horno está formado por paneles refrigerados por agua. La bóveda es desplazable para permitir la carga de la chatarra a través de unas cestas adecuadas.

La bóveda está dotada de una serie de orificios por los que se introducen los electrodos, generalmente tres, que son gruesas barras de grafito de hasta 700 mm de diámetro. Los electrodos se desplazan de forma que se puede regular su distancia a la carga a medida que se van consumiendo. Los electrodos están conectados a un transformador que proporciona unas condiciones de voltaje e intensidad adecuadas, para hacer saltar el arco en función de la fase de operación del horno. Otro orificio practicado en la bóveda permite la captación de los gases de combustión, que son depurados convenientemente para evitar contaminar la atmósfera. El horno va acoplado sobre una estructura oscilante, que le permite bascular para proceder al sangrado de la escoria y el vaciado del baño.

El proceso de fabricación se divide básicamente en dos fases: la fase de fusión y la fase de afino.

- Fase de fusión: Una vez introducida la chatarra en el horno y los agentes reactivos y escorificantes, principalmente cal, se desplaza la bóveda hasta cerrar el horno y se bajan los electrodos hasta la distancia apropiada, haciéndose saltar el arco hasta fundir completamente los materiales cargados. El proceso se repite hasta completar la capacidad del horno, constituyendo este acero una colada.

- Fase de afino: El afino se lleva a cabo en dos etapas. La primera en el propio horno y la segunda en un horno cuchara. En el primer afino se analiza la composición del baño fundido y se procede a la eliminación de impurezas y elementos indeseables (silicio, manganeso, fósforo, etc.) y realizar un primer ajuste de la composición química por medio de la adición de ferroaleaciones, que contienen los elementos necesarios (cromo, níquel, molibdeno, vanadio o titanio). El acero obtenido se vacía en una cuchara de colada, revestida de material refractario, que hace la función de cuba de un segundo horno de afino, en el que termina de ajustarse la composición del acero y de dársele la temperatura adecuada para la siguiente fase en el proceso de fabricación.

- La colada continua: Finalizado el afino, la cuchara de colada se lleva hasta la artesa receptora de la colada continua donde vacía su contenido. La colada continua es un procedimiento siderúrgico, en el que el acero se vierte directamente en un molde de fondo desplazable, cuya sección transversal tiene la forma geométrica del semiproducto que se desea fabricar; en este caso la palanquilla. La artesa receptora tiene un orificio de fondo, o buza, por el que distribuye el acero líquido en varias líneas de colada, cada una de las cuales disponen de su lingotera o molde, generalmente de cobre y paredes huecas para permitir su refrigeración con agua, que sirve para dar forma al producto. Durante el proceso la lingotera se mueve alternativamente hacia arriba y hacia abajo, con el fin de despegar la costra sólida que se va formando durante el enfriamiento. Posteriormente se aplica un sistema de enfriamiento controlado por medio de duchas de agua fría primero, y al aire después, cortándose el semiproducto en las longitudes deseadas mediante sopletes que se desplazan durante el corte. En todo momento el semiproducto se encuentra en movimiento continuo gracias a los rodillos de arrastre dispuestos a lo largo de todo el sistema.

Finalmente, se identifican todas las palanquillas con el número de referencia de la colada a la que pertenecen, como parte del sistema implantado para determinar la

trazabilidad del producto, vigilándose la cuadratura de su sección, la sanidad interna, la ausencia de defectos externos y la longitud obtenida (Estévez, 2009).

Este proceso de manera general se puede considerar el más rentable, en cuanto a términos medioambientales se refiere, para la obtención de acero. A escala mundial se producen cerca del 35 % del acero en EAF y se prevé que para el 2050 sea del 51 % si continúan las regulaciones acerca de las emisiones del CO₂ (International Energy Agency, 2012). Si bien este pronóstico ha generado controversias (Mendes de Paula, 2013), refleja las expectativas existentes en el futuro crecimiento de esta ruta de proceso. Para dar una idea más regional se puede decir que América Latina produjo en 2011 un total de 31 515 000 t de acero en hornos eléctricos de arco, equivalente al 47,5 % de la producción regional total. Este es un porcentaje que está por encima del promedio mundial, lo que subraya la importancia que esta ruta de proceso tiene para la región. Los tres principales productores por esta vía son Brasil, México y Venezuela (Madías, 2013).

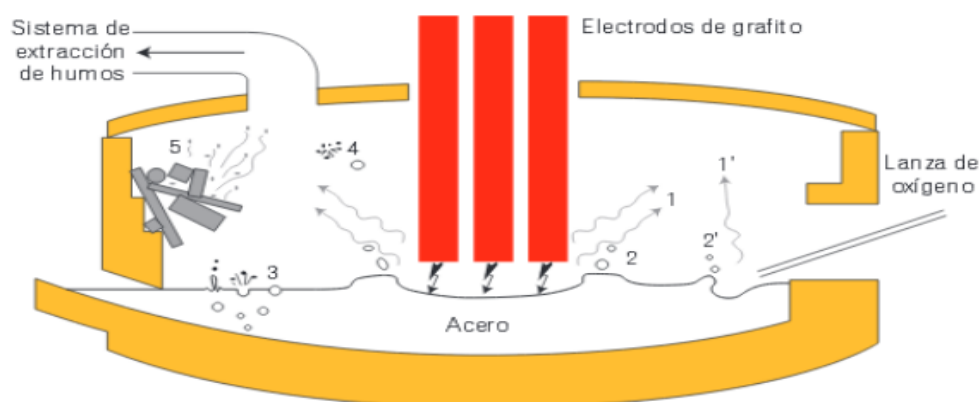
Esto plantea un desafío al desarrollo de tecnologías en este campo, para aumentar la eficiencia energética del horno eléctrico, incrementar su productividad, disminuir su costo operativo y mejorar su *performance* ambiental.

1.1.3 Caracterización del polvo de horno de arco eléctrico

El polvo de horno de arco eléctrico (EAFD, por sus siglas en inglés *Electric Arc Furnace Dust*), es un conjunto de partículas sólidas que son recogidas en las instalaciones de filtración de los humos, que se producen durante las operaciones de fusión de chatarra y soplado del baño metálico dentro del proceso de obtención del acero, en horno de arco eléctrico, siendo aproximadamente un 2 % de la cantidad del acero producido de esta forma (Madías, 2009).

Varias son las investigaciones realizadas en cuanto a la caracterización química, física y mineralógica del polvo. Llegándose a la conclusión de que la composición del mismo depende fundamentalmente del tipo de chatarra utilizada para la obtención del acero. Sin embargo, independientemente del porcentaje en que se encuentren, los EAFD poseen en su composición metales, algunos valiosos como el zinc, y otros potencialmente peligrosos como el cadmio y el plomo.

Estas partículas de polvo son el resultado de una serie de fenómenos: emisiones del baño, transporte por el flujo de gas en el sistema de extracción de humos y transformaciones físicas y químicas que ocurren durante ese transporte (figura 1).



Volatilización: 1) en el arco eléctrico; 1') en la zona de impacto del chorro de oxígeno; proyección de gotas: 2) en el arco eléctrico; 2') en la zona de impacto del chorro de oxígeno; 3) proyección de gotas en atmósfera oxidante, sufriendo una rápida descarburación; desprendimiento directo de partículas sólidas provenientes de adiciones en el horno (4) o de la chatarra (5).

Figura 1 Mecanismos de formación del polvo en el horno de arco eléctrico.

Fuente: Madías (2009).

1.2 Antecedentes de la investigación

Los daños ambientales provocados por la industria del acero son cuantiosos y han venido aumentando exponencialmente a lo largo de los últimos años. El EAFD, que específicamente ocupa este trabajo de diploma, constituye no solo un importante daño ambiental, también un desperdicio de materia prima reutilizable tanto en el proceso como en otros diversos campos de aplicaciones.

En aras de reducir los daños ambientales, desde hace más de medio siglo, la industria del acero ha sufrido revoluciones en cuanto al tratamiento de residuos, emisiones de polvos, gases contaminantes y consumo energético. Para ello se han tomado acuerdos e implementado leyes que regulan la industria. Muchas empresas siderúrgicas han tomado como guía los principios que en su momento anunció la Organización Mundial de Comercio (OMC) y tienen, además, sistemas de gerenciamiento del tema ambiental que buscan satisfacer normativas internacionales, tales como las normas ISO de la serie 14 000 (ISO, 2004).

La industria siderúrgica produce aproximadamente de 15 kg a 20 kg de polvos de acería por tonelada de acero fabricado, esto supone que anualmente en el mundo se generan unas seis millones de toneladas de polvos de acería (Moreno, 2012).

De manera general, el daño producido por el polvo obliga a buscar alternativas para asegurar su uso sostenible. Luego de consultar varias fuentes que tratan el tema del procesamiento de este PAM, se encuentran variadas diferencias, dadas fundamentalmente por el nivel de desarrollo del país, y la composición del polvo saliente del horno.

En la antigüedad estos polvos se expulsaban a la atmósfera a través de la chimenea, perjudicando el ambiente laboral y geográfico, ahora se recuperan en los sistemas de purificación de gases y captación de polvo presentes en las empresas. Una vez recuperados surge la interrogante de qué hacer con ellos. Inicialmente, los polvos se depositaban en terrenos propios o en depósitos de terceros. Esto resulta cada vez más difícil, debido, de una parte a la protección del medio ambiente, a los costes cada vez mayores, y a las capacidades cada vez más reducidas de los depósitos para vertidos especiales. Además, en el vertido se pierden cantidades considerables de hierro, zinc y plomo inutilizadas (figura 2).

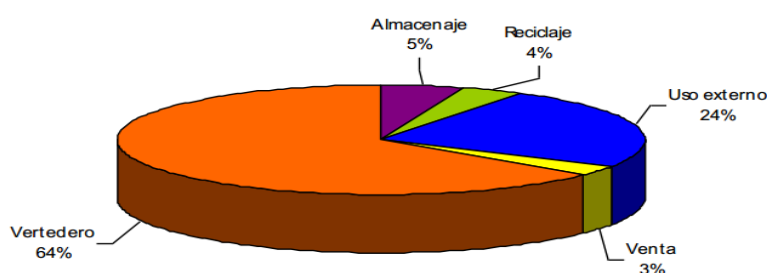


Figura 2 Destino de los EAFD en plantas de la Unión Europea.

Fuente: Elaborado a partir de datos tomados de Gutiérrez Pérez (2014).

La figura 2 muestra lo que falta por avanzar en el reciclado del EAFD, específicamente en la Unión Europea (UE). Se observa que más de la mitad del polvo generado sigue siendo enviado a vertederos, lo cual no es rentable económicamente, ni viable en cuanto a daños ambientales.

Según López (2013), las técnicas de tratamiento y reciclado de polvo siguen cuatro líneas de investigación fundamentales:

- 1- Estabilización/inertización física o química: Destino vertedero.
- 2- Vitrificación: Destino árido y/o material cerámico.

- 3- Reciclado a través del horno que lo produce: Tiene como objetivo reducir la cantidad de polvo de acería, recuperar parte de los metales y aumentar el contenido de ZnO en el nuevo polvo.
- 4- Reducción con carbón de los óxidos de zinc y plomo presentes en el polvo de acería, a una temperatura de 1 300 °C, en un horno tubular rotatorio, trabajando en continuo, y, posterior oxidación en el horno, del vapor de zinc, y del CO, con el aire aspirado dando calor a la carga, lo cual constituye el proceso Waelz.

Este último, es el procedimiento más utilizado en los países desarrollados, pues a pesar de que requiere una gran inversión, genera un gran cúmulo de ganancias pues permite recuperar un metal valioso (Zn) y evita daños ambientales. Esto deja como principales alternativas para los países subdesarrollados las vías 2 y 3, pues la primera vía, pese a ser la generalmente empleada, amenaza con causar daños ambientales y desecha el polvo que puede ser utilizado en otros procedimientos.

1.2.1 Deposición en vertederos tras tratamiento previo

La estabilización/solidificación (E/S), es una de las técnicas más usadas comúnmente para tratar diferentes tipos de residuos peligrosos, debido a su fácil uso y procesado y su relativamente bajo coste, para residuos peligrosos en los cuales no sea económicamente viable la reutilización o reciclado. La técnica E/S fue usada primeramente en EEUU para tratar residuos nucleares, y ahora es ampliamente usada para el tratamiento de residuos inorgánicos peligrosos previa deposición. La tecnología E/S comprende las operaciones unitarias, para transformar un residuo peligroso en una forma residual apropiada para depositar en vertederos. El proceso E/S se basa en la adición de formulaciones químicamente reactivas, con uno o más aglomerantes, que con el agua y otros componentes en el residuo peligroso, forma un sólido con integridad estructural que evita la migración de contaminantes al medio ambiente por inmovilización física o química de los constituyentes del mismo.

Fernández Pereira, Galiano, Rodríguez-Pinero, Vale y Querol (2001) (2002) describen la estabilización de polvo mediante un proceso de E/S usando cenizas volantes de carbón como principal aglutinante. La eficacia del proceso se evalúa a través de test de lixiviación, para productos solidificados y de cumplimiento con los límites de lixiviados impuestos. La concentración de metales lixiviados de los productos E/S, tienen una fuerte dependencia del pH, por tanto el pH del lixiviado es el factor más importante en

alcanzar el cumplimiento de los límites que garantizan la inmovilización de contaminantes en los sólidos E/S. Definen los límites en el pH de lixiviado para asegurar que las concentraciones de Pb, Zn, Cr, Cd en los lixiviados no exceden la norma DIN (Instituto Alemán para la Normalización). Las solubilidades mínimas están en el intervalo 9,4-10,3 según la norma. También analizaron la dependencia entre la concentración de metales en el residuo lixiviado y el pH de lixiviación, para comprender mejor el mecanismo responsable de la estabilización y el grado de estabilización alcanzado.

Fernández-Olmo, Lasa y Irabien, (2007), realizan el modelado de las concentraciones de equilibrio de Zn lixiviado de polvo de acería estabilizado/solidificado con cemento Portland en función del pH, usando datos experimentales obtenidos de test de lixiviación dependiente del pH. El comportamiento anfotérico del zinc fue descrito por el modelo geoquímico Visual MINTEQ y por un modelo empírico desarrollado para este metal, siendo bien descrito por ambos modelos.

Salihoglu, Pinarli, Salihoglu y Karaca (2007) estudian la estabilización de EAFD con cal, cemento Portland y con mezcla de ambos ligantes en proporción 1:1. La cal, cuando es usada como el único aglutinante estabiliza el Zn, pero no el Pb conforme a las regulaciones para vertido. Cuando se usa una mezcla de cal y cemento Portland (1:1) como aglutinantes, se producen resultados buenos en la estabilización de Zn y Pb. Los valores lixiviados para zinc y plomo son más bajos que los obtenidos usando sólo cal o sólo cemento como aglutinante. Hasta un 30 % de EAFD podría estabilizarse con esta mezcla diseñada. La composición óptima encontrada para la estabilización de polvo puede formularse como: 30 % EAFD + 35 % Cal + 35 % Cemento Portland. Cuando el pH final del sólido estabilizado esta entre 8,2 y 9,4, el Zn y el Pb son estabilizados para fines de vertido.

1.2.2 Uso del polvo en materiales de la construcción

Novedosos métodos de valorización del EAFD incluye su estabilización en materiales que puedan ser usados en la industria de la construcción. Este es un método muy prometedor debido a los bajos costes y reducción de residuos.

Guevara (2017), plantea la sustitución parcial del cemento P-35 por el polvo obtenido en el EAF, en la fabricación de bloques huecos de hormigón y morteros. Para lo cual, mediante ensayos físico-mecánicos, se obtienen resultados favorables para una

sustitución de un 8 % a un 15 %. Tampoco se hace alusión al uso del polvo como oxidante dentro del horno.

Maslehuddin, Awan, Shameem, Ibrahim y Ali (2011), estudian el efecto del EAFD sobre las propiedades mecánicas y de durabilidad de hormigones de cemento Portland ordinario (OPC) y cemento mezclado (humo de sílice y cenizas volantes). La incorporación de EAFD mejora las propiedades mecánicas y la durabilidad tanto de hormigones de OPC como del cemento mezclado. La manejabilidad de las pastas y la retención de agua, aumentó con la incorporación de polvos así como el tiempo de fraguado inicial y final. El uso de EAFD en los hormigones con cemento, cenizas volantes y humo de sílice, se traduce en un ahorro de costes y beneficios técnicos.

De Vargas, Masuero y Vilela (2006), estudian el comportamiento del uso del EAFD en pastas de cemento Portland modificado con puzolana (MP). Para ello, añaden a la pasta de cemento-MP polvo de horno de arco eléctrico, variando los contenidos: 5 %, 15 % y 25 % por masa de MP-cemento. El tiempo de fraguado fue determinado siguiendo la Norma Brasileña (NBR). La determinación del test para la determinación de calor de hidratación verificó que la adición de más EAFD resulta en un tiempo mayor para el comienzo de la hidratación del cemento y que la fuerza compresiva en las pastas de cementos-MP con grandes cantidades de EAFD, es baja en las edades tempranas pero según avanzan las edades, crece la resistencia significativamente. Se verificó que la pasta de cemento MP con 5 % de EAFD, presenta la misma resistencia que la pasta de cemento-MP a los 28 días. Las pastas de cemento-MP con 15 % y 25 % de EAFD a la misma edad, presentan un 80 % de las pastas de referencia cemento-MP y las pastas de cemento conteniendo el 5 % de EAFD.

La Fundación Gorceix de Brasil, en conjunto con el Instituto Argentino de Siderurgia (IAS), centro de referencia en el segmento minero-metalúrgico, viene, desde 1960, desarrollando la implementación de soluciones técnicas y económicas de las principales empresas mundiales de este segmento. En Latinoamérica países como Argentina y Brasil, estudian su uso como aglomerante y sustituto del clínker para la fabricación de cemento, aunque los pasos en este sentido han sido lentos y en su mayoría este polvo sigue siendo vertido en localizaciones controladas (Gorceix & IAS, 2012). No se aborda el tema de la utilización de este PAM como oxidante en el horno.

Mariño (2014), evalúa la utilización de los polvos generados por los hornos de arco eléctrico, como agregado en las mezclas de morteros y hormigones. En sus estudios sustituyó el cemento en el rango del 10 % hasta el 50 %, por el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox- Las Tunas. Luego realizó ensayos de las propiedades físico- mecánicas de las mezclas de morteros y hormigón, antes y después de dicha sustitución. Obteniendo resultados que permiten el empleo integral del polvo como sustituto del cemento en un rango de un 10 % a un 15 %, lo cual permitiría un considerable ahorro económico.

Tápanes, Álvarez y Charles (2001), realizan un estudio del empleo del polvo generado en Cuba, en la producción de briquetas y pellets, y como material para la producción de asfalto. No hacen referencia ni lo estudian como oxidante.

1.2.3 Reciclado de metales presentes en el EAFD

La recuperación de los metales presentes en el EAFD es el proceso más usado actualmente, debido a que es posible obtener un cuantioso beneficio económico y reducir notablemente los daños ambientales, al quitar de los metales pesados como el Zn y el Pb de este pasivo ambiental. Para ello se han venido desarrollando diversos procesos, tanto pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos, que permiten, en mayor o menor medida, la recuperación de estos metales. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que estos procesos son rentables solo cuando el polvo cumple con una composición química específica. Esto reduce su campo de utilización, debido a que la composición del EAFD depende fundamentalmente de la chatarra utilizada.

Madías (2009) plantea un reciclado de polvo para su uso en la industria del zinc, para lo cual se necesita al menos un contenido del 18 % de este metal en el polvo. Además, se valora la posibilidad de aumentar el contenido de zinc mediante la inyección del polvo al horno. Esto aumentaría notablemente el contenido de zinc (hasta en un 30 %) en el polvo y junto al aumento del precio del zinc en el mercado internacional (véase Figura A I (anexos)), hacen de este proceso más que rentable. No obstante, no se realiza un análisis profundo en cuanto al enfoque del polvo como oxidante.

La Sociedad pública de Gestión Ambiental IHOBE, S.A. perteneciente al Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco publicó el Libro Blanco para la minimización de Residuos y Emisiones, dónde abordan el tratamiento y empleo de los polvos de horno de arco eléctrico; siendo cuatro las

tecnologías que encabezan las líneas de investigación actuales: recuperación electroquímica y separación por diámetro, en cuanto a reciclado de zinc se refiere; y el reciclado y la introducción al horno, como procesos alternativos económicamente (IHOBE, S.A., 2010).

Ricauerte *et al.* (2013), desarrollan su investigación sobre la recuperación del zinc presente en el polvo de horno de arco eléctrico, comparando dos agentes lixiviantes, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido clorhídrico (HCl), con sus respectivos procesos de purificación y electrodeposición. En ambos casos emplean una concentración de 150 g/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido clorhídrico (HCl) respectivamente, con lo que logran pasar a solución 75,6 % y 70,9 % de zinc a la solución, así como eliminar el 99 % del hierro (Fe), cadmio (Cd) y plomo (Pb) de las soluciones obtenidas de la lixiviación previa a la electrodeposición en la que se recuperó el 50,6 % de zinc a partir de la solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 44,3 % a partir de la solución de ácido clorhídrico (HCl).

Gutiérrez (2014), desarrolló una investigación sobre el empleo y recirculación del polvo de horno de arco eléctrico, dirigido en varias direcciones dentro de las que se encuentran su tratamiento por vía hidrometalúrgica, aglomeración para su inertización y pirometalúrgica a través de la tecnología Waelz.

Ruetten y Crittendon (2012), realizan una comparación entre los distintos métodos existentes para el procesamiento del polvo de EAF, teniendo en cuenta aspectos técnicos, ambientales y económicos. Además realiza un estudio de las principales vías empleadas para el procesamiento del polvo en distintas regiones (tabla 1). Sin embargo, solo se limitan a la recuperación de metales fundamentalmente, y no se hace referencia al empleo del mismo como oxidante en el horno.

Tabla 1 Generación y reciclado de EAFD por tipo de horno en diferentes regiones.

	NAFTA	SEAIISI	China	EU27	Otros	Total
Acero por HEA 2010 (Mt)	71	83,4	67	74,7	140,6	437
Polvo generado (Mt/año)	1,15	1,5	1,1	1,25	2,5	7,5
Polvo reciclado (Mt/año)	1,02	0,628	0	1,252	0,39	3,29
Waelz	0,975	0,386	0	1,012	0,35	2,723
Horno de solera rotativa	0,025	0,132	0	0	0,02	0,177
Otros tipos de hornos	0,02	0,11	0	0,24	0,02	0,39
Zinc recuperado (t/año)	235 000	144 000		288 000	90 000	757 000
(%)	(20,44)	(9,6)	0	(23,04)	(3,6)	(10,09)

Fuente: Elaborado a partir de Ruetten y Crittendon (2012).

A pesar de los estudios y normativas impuestas, el reciclado del polvo y particularmente de los metales valiosos (como el Zn) presentes en el mismo, sigue siendo un problema medioambiental mundial. También se observa como estos procesos de reciclado de Zn son mayores en los países más industrializados debido a la importante inversión necesaria para ponerlos en marcha.

Según Moreno (2012), la gestión de polvos de acería está condicionada por la concentración en el polvo a tratar en plomo y zinc, fundamentalmente de este último compuesto. Para polvos de alto contenido de zinc, mayor que el 15 %, y plomo resulta recomendable la recuperación de estos compuestos mediante procesos de reciclaje, con el fin de enriquecer sus contenidos en zinc y plomo y para posteriormente llevar a cabo un tratamiento metalúrgico, para obtener esos metales en una forma comercial. Además realiza una valoración de los procesos actuales para el procesamiento del zinc contenido en estos polvos, como los pirometalúrgicos (Waelz, Plasmadust, etc.), procedimientos hidrometalúrgicos (Zincex, Ezinex, etc.) y combinaciones de éstos. El denominado proceso de Waelz es el proceso más usado actualmente para el tratamiento de EAFD de acería, como se observa en la tabla 1. Dicho proceso se centra en la concentración de óxido de zinc de los polvos hasta obtener un nuevo óxido de zinc que se denomina óxido de Waelz. Sin embargo, resulta válido aclarar que si el contenido de zinc no cumple los requerimientos necesarios, en cuanto a concentración, se puede hacer recircular el polvo al horno para aprovechar su contenido de oxidantes y aumentar así la concentración de este metal, lo cual avala el proceso propuesto.

1.2.3 Recirculación del polvo al EAF

En la planta de *Edelstahlwerke Südwestfalen*, del grupo *Swiss Steel*, en Siegen, Alemania; se tiene un EAF de 120 t. Aquí se realiza la inyección neumática directa del polvo sobre el acero líquido o haciendo previamente una peletización en frío. El polvo es transportado neumáticamente a la lanza de inyección, montada en un manipulador de lanzas BSE. La salida de la lanza se posiciona preferentemente sobre la interface escoria–acero. Se recicla todo el polvo que se produce (1,5 t/colada), comenzando con la inyección cuando está fundida la chatarra correspondiente a la primera colada del día. Mediante la inyección del polvo, aumentan los contenidos de Zn y Pb en el nuevo polvo generado. Otro efecto ecológico y económico es una reducción en la cantidad de polvos que se envían a procesadores externos para la recuperación de Zn y Pb (Drissen *et al.*, 2002). Sin embargo tampoco se hace alusión al uso del polvo como oxidante.

Yang y Gustafsson (2003) estudiaron en planta piloto, la influencia del reciclado del polvo en la calidad del acero. El reciclado no tiene efectos negativos en los productos y procesos del horno de arco eléctrico. El contenido de zinc aumentó un 11 % y el peso del polvo de acería disminuyó un 40 %.

Det Danske Stålvalseværk (DDS), en Dinamarca, y *Feng Hsin Iron & Steel*, en Taiwán, realizan la inyección en equipos Velco, con la particularidad de que el mismo dispensador inyecta el polvo y el carbón (Jensen y Wolf, 1997). En la planta inglesa de *ASW Steel Sheerness* se utiliza desde 1999 el llamado proceso CARBOFER, desarrollado por *Heckett MultiServ* e instalado por Stein, para la inyección de laminilla aceitosa y polvos del horno eléctrico en el mismo horno (Cartwright y Clayton, 2000). Ambos se mezclan con aditivos, se transportan mediante un sistema neumático y se inyectan mediante una lanza refrigerada por agua, a través de la puerta de trabajo. No se han verificado efectos negativos sobre la calidad del metal y hay evidencias de un aumento en el rendimiento metálico, pero tampoco se hace alusión al uso del polvo como oxidante.

En los países subdesarrollados el procesamiento del zinc, al ser un proceso muy costoso, se ve limitado. Por lo cual se investigan métodos más rentables para la concentración de este metal. Es el caso de Fong (2014), este plantea el aumento del contenido de zinc mediante el uso de un hidrociclón para la clasificación previa del polvo y luego un separador magnético para aumentar el contenido de zinc en el reboso (el cual aumentó

hasta un 11,53 %) y aumentar el contenido de hierro hasta un 53 %. Como desventaja de este novedoso proceso se puede destacar que el contenido de zinc no llega a los límites requeridos para su procesamiento posterior, ya que, como se ha señalado anteriormente, el contenido de este metal en los polvos de EAF en los países subdesarrollados es pobre en este metal, fundamentalmente, por el bajo contenido de zinc presente en la chatarra.

Desde 1996, la acería danesa *Frederiksværk*, de la empresa DDS, ha instalado dos hornos de arco eléctrico de 110 t cada uno con una producción anual de acero de unas 750 000 t. Los gases emitidos en ambos hornos se mezclan después de pasar por las cámaras de combustión y se conducen a un filtro de mangas por el que circula un flujo de 150 000 Nm³/h y en el que se recogen unas 8 500 t/año de polvo de acería (con altos contenidos de zinc y plomo). Por otra parte, el polvo procedente de la ventilación del área de colada del acero y otros puntos de aspiración de polvo en la fábrica se transportan a otro filtro de mangas, por el que circula un flujo de 900 000 Nm³/h y en el que se recogen unas 2 000 t/año de polvo de acería, con concentraciones bajas en zinc y plomo y alto contenido en hierro, cal, sílice, etc. Estas dos fracciones de polvo captadas son mezcladas y peletizadas, para posteriormente enviarlas a instalaciones de recuperación de zinc y plomo (Ochoa Vallejo, Vergara y Mendizábal, 1998).

En enero de 1996 se puso en marcha un sistema de inyección de polvo de acería (la fracción con menor contenido en zinc) al horno de arco eléctrico. Para ello, este polvo es seleccionado y mezclado con finos de coque y posteriormente se inyecta dosificado en el interior del horno, utilizando lanzas recubiertas de material cerámico. Según los datos proporcionados por la propia acería, el 97 % del zinc inyectado retorna de nuevo al polvo de acería, mientras que el 3 % restante pasa a formar parte de la escoria junto con la mayoría del óxido de hierro que contiene el polvo de acería (Ochoa Vallejo, Vergara y Mendizábal, 1998). De esta manera la producción total de polvo de acería generado se reduce según la siguiente relación:

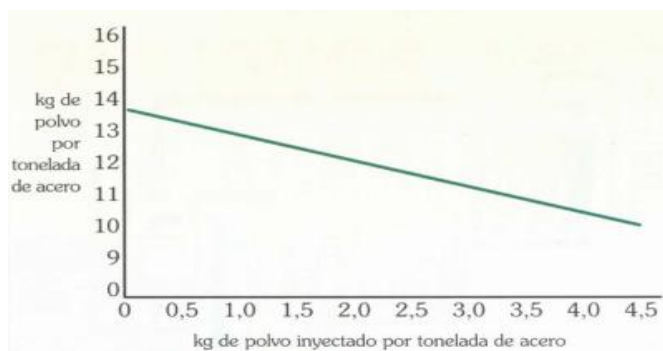


Figura 3 Reducción del polvo de acería generado.

Fuente: Pruebas realizadas en 01-1996 en la acería *Frederiksværk* (Ochoa *et al.*, 1998).

Como puede observarse en la figura 3 la cantidad de polvo generada por tonelada de acero producida, disminuye desde aproximadamente 14 kg hasta 10 kg. Estos datos reflejan unas disminuciones del polvo generado cercanas al 30 %. Extrapolando este valor a la producción mundial de polvo de acería en EAF, implicarían una reducción anual cercana a 250 000 t.

1.2.4 Uso del polvo como oxidante dentro del EAF

Velázquez (2014), realiza un análisis termodinámico, granulométrico y mineralógico para validar el uso del polvo como oxidante dentro del EAF en la empresa siderúrgica Acinox–Las Tunas. Al igual que este, Martín (2016), realiza un estudio basándose en los grandes volúmenes de polvos generados en Acinox- Las Tunas y evaluando su uso como oxidante dentro del EAF. Ambos obtienen resultados satisfactorios experimentalmente, evidenciándose una disminución en el consumo de oxígeno gaseoso, sin afectar gravemente el consumo energético del horno. Sin embargo, sus resultados termodinámicos no son concluyentes y no se realizó un análisis termogravimétrico en el mismo.

Por otra parte, se han realizado investigaciones (Ros Moreno, 2012) y (IHOBE, S.A., 2010)) que advierten sobre la reintroducción del polvo al horno de arco eléctrico:

Según Ross (2012), la primera solución probada fue la de recircular el polvo al mismo horno que lo produce. De esta manera, puede recuperarse hierro y pueden concentrarse gradualmente óxidos de metales no ferrosos en los humos, pero pronto se experimentaron mayores dificultades en las acerías, en la carga del horno y la recogida de humos, los consumos de energía resultaron ser superiores, y disminuyó la producción de los hornos, así que se considera que el procedimiento no es deseable por motivos

económicos y, sobre todo, medioambientales. Resumiendo, el polvo es inadecuado para ser reciclado debido al aumento del contenido no ferroso, que tiene un efecto perjudicial sobre el acero producido.

Luego, la Sociedad pública de Gestión Ambiental (IHOBE, S.A.), analiza la posibilidad de inyectar el polvo en el horno de arco eléctrico con el propósito de aumentar la concentración del óxido de zinc (ZnO), desde un 15 % a 25 % hasta un 40 % a 45 %, para emplearlo como materia prima en la obtención de un óxido de zinc (ZnO) más concentrado o zinc (Zn) metálico, empleando la tecnología Waelz o por vía hidrometalúrgica, tanto en medio ácido como básico. Sin embargo, encuentra dificultades en el consumo energético del horno y la calidad del producto obtenido.

1.3 Fundamentos teóricos de la investigación

Para sentar las bases del uso del polvo como oxidante dentro del EAF, es necesario definir las reacciones químicas que ocurrirán cuando se agregue el polvo a la temperatura, a la que se encuentra trabajando el EAF, lo cual dará una idea de las transformaciones que ocurren, para ello se realizará un análisis termodinámico que dará la certeza de las reacciones que ocurren.

1.3.1 Posibles reacciones que ocurren en el EAF al utilizar el polvo como oxidante

El uso del EAFD como oxidante dentro del EAF viene dado por el precedente uso de minerales de hierro como oxidante dentro del horno. A pesar de tener una composición con un alto contenido de hierro, el EAFD, tiene como limitación que para usar los minerales se necesita que los mismos no contengan más de un 10 % de polvo, pues el mineral en trozos, a causa de su peso específico, pasa a través de la escoria y se intercambia directamente con el metal (Smirnov, Fanjul y Cabezas, 1984). Sin embargo, el método de inyección de reactivos en forma de polvos no debe hacerse de manera normal, sino introducirse directamente al metal para garantizar el contacto máximo de los reactivos sólidos insuflados con el metal (Kudrin, 1989).

Los óxidos metálicos estables en condiciones normales, al ser expuestos a elevadas temperaturas, pueden experimentar transformaciones tales como: disociación o reacción con otros elementos metálicos o no metálicos.

El mecanismo de oxidación establecido, cuando se emplean minerales de hierro en calidad de oxidante de los aceros, se ilustra en la figura 4, el que se desarrolla en tres etapas.

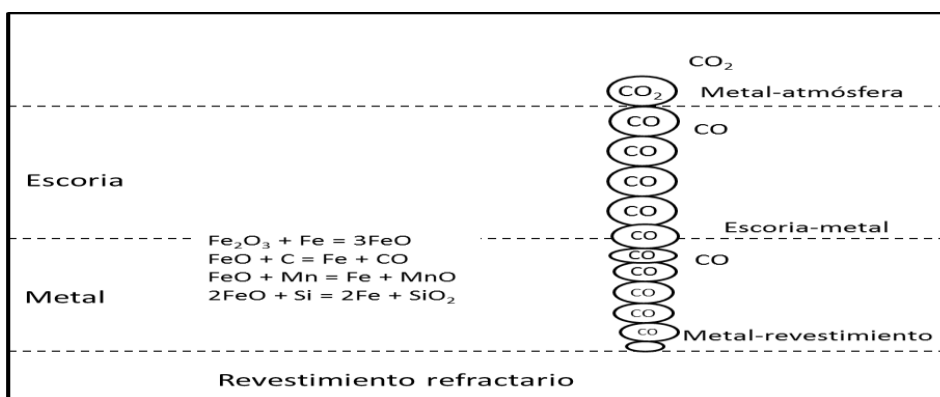


Figura 4 Mecanismo de oxidación con la utilización de los minerales de hierro.

Fuente: Elaborado a partir de Smirnov, Fanjul y Cabezas (1984).

En la primera etapa, los óxidos superiores de hierro contenidos en el mineral de hierro empleado, se difunden hacia la interface metal–escoria, donde se reducen hasta óxido de hierro (II) por la interacción con el hierro líquido, según la siguiente reacción:



Donde:

[...] y (...): Representan al elemento y su óxido contenidos en el baño metálico y en la escoria, respectivamente.

La segunda etapa, está representada por la oxidación del carbono y otras impurezas como silicio y manganeso, presentes en el baño metálico, con el óxido de hierro (II):



Se consideran también impurezas en el baño metálico, el azufre y el fósforo. La oxidación efectiva de estas impurezas, no depende solamente de la presencia de óxido de hierro (II), es preciso además temperaturas adecuadas y buena interacción con el óxido de calcio para garantizar el paso desde el baño metálico hasta la escoria (Smirnov, Fanjul y Cabezas, 1984).

Por último, la formación de la burbuja de monóxido de carbono, su ascenso y eliminación en la superficie del metal y el paso de los óxidos de las impurezas a la escoria, constituyen la tercera etapa del mecanismo de oxidación, con el empleo de minerales de hierro como oxidantes.

A partir del análisis de las fuentes bibliográficas consultadas, es posible plantear que el óxido de hierro presente en el polvo generado en los hornos de arco eléctrico, al ser expuestos a elevadas temperaturas, experimentan transformaciones en las que se obtiene como uno de los productos de la descomposición, el óxido de hierro (III) (ecuación 1.1).

La temperatura de descomposición de este óxido es 1 350 °C (Vaniukov, 1981), lo que condiciona sus propiedades oxidantes a altas temperaturas. Esto indica, que si se utiliza el polvo generado en los hornos de arco eléctrico durante la producción de aceros, en el proceso de oxidación, es posible asumir un mecanismo para esta materia prima, similar al representado en la figura 4.

La temperatura al final de la fusión en los hornos de arco eléctrico, durante la descarbonización, oscila entre 1 540 °C y 1 620 °C, más usualmente entre 1 560 °C y 1 600 °C. Este es el intervalo adecuado para que en el proceso de descarbonización, la oxidación del carbono contenido en el baño metálico se desarrolle en gran extensión (Smirnov, Fanjul y Cabezas, 1984). Si unido a esto, se considera que el perfil de temperatura para la producción de la mayoría de los aceros oscila entre 1 400 °C y 1 700 °C, se puede evaluar termodinámicamente la ocurrencia de las reacciones en el baño metálico, en el intervalo de temperaturas entre 1 300 °C y 1 700 °C según el mecanismo descrito.

Entre 1 500 °C y 1 600 °C, prácticamente todos los óxidos presentes en el polvo generado en los hornos de arco eléctrico, se encuentran en estado sólido, con excepción del óxido de hierro (III) que se encuentra por encima de su punto de fusión y el óxido de hierro (II), producto de la reacción 1.1, se encuentra en estado líquido. A temperaturas superiores a 1 500 °C, la afinidad por el oxígeno varía de un elemento a otro. De modo que, se podría considerar la posibilidad de interacción de los óxidos de silicio, manganeso, hierro, cobalto y níquel, en el proceso de oxidación del carbono.

1.3.2 Disociación de los óxidos en el baño metálico durante la producción de acero

Según Martin (2016) y Velázquez (2014), las reacciones de disociación, al reintroducir el polvo al baño metálico, son:



1.3.3 Oxidación de las impurezas en el baño

La oxidación del carbono y otras impurezas, dependerá de las condiciones que se creen en el horno. Entre ellas, la temperatura es un factor determinante en el desarrollo de las reacciones químicas (Glasstone, 1987). Las reacciones propuestas por Martin (2016) y Velázquez (2014), son:





Conclusiones Parciales

A partir de la búsqueda bibliográfica realizada se tiene que:

- No se han realizado esfuerzos suficientes en el procesamiento del polvo de manera práctica, a pesar de las diversas normativas impuestas y la cantidad de polvo que sigue siendo vertido ronda el 54 %.
- La composición química del polvo varía con el tipo de chatarra empleada, lo que la hace muy variable, pero se observa un claro predominio de Zn y Fe; sin embargo, esta regularidad no se cumple en la acería Acinox- Las Tunas, imposibilitando la extracción del Zn contenido en el mismo.
- El método más utilizado para el procesamiento de este metal es a través de la tecnología Waelz.
- No se reportan trabajos o investigaciones sobre el empleo del polvo como oxidante dentro del EAF, y no se ha realizado un análisis cinético y termodinámico que avale su uso.

A través del estudio teórico se tiene que:



- Las bases teóricas para el uso del polvo como oxidante, están dadas por el precedente de uso de minerales de hierro como oxidante, con un mecanismo de oxidación similar al del polvo.
- El óxido de hierro (II) producto de la reducción del óxido de hierro (III) contenido en el polvo, con el hierro líquido del baño metálico, actúa como oxidante en la producción de los aceros.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

La buena selección de la muestra y del equipamiento, es tan importante como los mismos resultados. En el presente capítulo se hace referencia a los métodos empleados para el análisis y procesamiento de la información, así como la selección y toma de la muestra para la realización de los análisis termogravimétricos y los cálculos termodinámicos realizados a la muestra de EAFD obtenida en la empresa Acinox- Las Tunas.

2.1 Toma y selección de la muestra

Se conformó una muestra compósito, representativa del polvo generado en el horno de arco eléctrico, perteneciente a la empresa Acinox– Las Tunas.

Las muestras analizadas se tomaron en la descarga del transportador sinfín de la planta depuradora de gases, truncando totalmente el flujo cada 5 minutos durante el proceso de evacuación del polvo, como se muestra en la figura 5, conformándose una muestra compósito de aproximadamente 5 kg por cada turno de trabajo.



Figura 5 Planta de depuración de gases en la Empresa Acinox– Las Tunas, compuesta por filtros de manga y transportadores sinfines.

El proceso se efectuó en tres días consecutivos en el horario comprendido entre las ocho y nueve de la noche correspondiente al horario pico y planta parada. Luego, con el objetivo de homogeneizar las muestras tomadas, se realizó el método del cono y el anillo o lanzamiento en cono descrito por Mitrofánov, Barski y Samygin (1982). Para su realización se dispuso la muestra en forma de cono y con ayuda de una pala se distribuyó uniformemente todo el polvo que quedó a los lados del cono. Luego se selecciona una tabla de madera delgada y se introduce de forma horizontal en el

material, aproximadamente a una profundidad equivalente al ancho de la tabla, se realizan dos cortes a todo lo largo hasta obtener una división de cuatro partes iguales. Enumerándose las partes, como se muestra en la figura 6, se escogen los cuadrantes opuestos (1 y 3) y se pesan. Luego, a los cuadrantes escogidos, se les realiza nuevamente el procedimiento del lanzamiento en cono, mientras que los otros pasan a formar parte de la reserva. Este procedimiento se repite hasta obtener una muestra de la masa requerida para los análisis a realizar (Se pensó inicialmente que 500 g, pero luego se le realizó nuevamente este método hasta llegar a aproximadamente 50 g).



Figura 6 Representación esquemática del método del cono y anillo.

Fuente: Mitrofánov, Barski y Samygin, 1982

El proceso de homogeneización se realizó según la figura 7, logrando una muestra con un alto grado de homogeneidad.

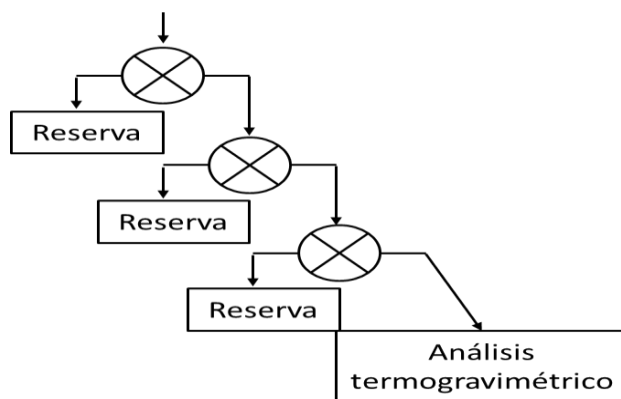


Figura 7 Esquema de homogeneización y cuarteo empleado.

De la muestra general se obtuvieron una muestra compósito, con el objetivo de realizarle el análisis termogravimétrico, la cual fue pesada, como se muestra en la figura 8.



Figura 8 Pesaje de las muestras obtenidas.

2.2 Análisis térmico

Bajo la denominación de Análisis Térmico (AT) se engloban un conjunto de técnicas analíticas, que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Entre las técnicas de análisis térmico se determinaron la:

- Termogravimetría (TG): la cual es una técnica analítica que permite medir la variación de peso de una muestra, frente a la temperatura o el tiempo, cuando se le aplica un programa de temperatura controlada y una atmósfera específica.
- Análisis térmico diferencial (DTA): en el mismo se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte), en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Es una técnica cualitativa, que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico.

Los termogramas, se obtuvieron en un equipo de la firma alemana *NETZSCH*, modelo *STA 449 F3*, el cual se muestra en la figura 9:



Figura 9 Equipo empleado para el análisis térmico de la muestra.

Para ello se emplearon los siguientes parámetros de operación (tabla 2).

Tabla 2 Parámetros de operación del equipo de análisis térmico STA 449 F3.

Régimen de calentamiento	Dinámico
Masa de muestras	42,70 mg
Masa del material de referencia	60,20 mg (Al ₂ O ₃)
Tipo de crisoles	Al ₂ O ₃ (tamaño estándar)
Material del horno	SiC (27 °C – 1 500 °C)
Gas utilizado en la cámara de calentamiento	Ar
Flujo del gas protector de la termobalanza	20,0 ml/min (Ar)
Velocidad de calentamiento	10,0 °C /min
Sensibilidad de la termobalanza	0,001 mg – 35,0 g
Sensibilidad de las curvas	-0,001 µV/mg - 5000 µV/mg
Tiempo total de medición	1 h : 37 min
Rango de temperatura de trabajo	27 °C -1 000 °C

Los datos de las curvas Termogravimétricas (TG) y su derivada (DTG) se convirtieron en termogramas continuos con el empleo del programa “*Proteus*” para el procesamiento de datos de Análisis Térmico, en su versión 5.2.1/07.04.2001, el cual suministra el fabricante del equipo, compatible a su vez con Windows para Office, obteniéndose además por esta misma vía los termogramas DTG de la primera velocidad de cambio de masa (dm/dt) y el DTA de la muestra.

Los resultados de por cientos de pérdidas de masa, así como los termogramas que se obtienen, se muestran en el correspondiente gráfico en el capítulo 3. El error del análisis cuantitativo TG que se reporta es del $\pm 2,00$ %.

2.3 Metodología de cálculo termodinámico

Para la realización de un análisis termodinámico eficiente, es necesario conocer el calor absorbido o liberado, mediante la variación de entalpía (ΔH_T^0), por cada una de las reacciones presentes, así como la variación de la energía libre (ΔG_T^0) expondrá la ocurrencia o no de las mismas (espontánea o no espontánea respectivamente). Además, el cálculo de la constante de equilibrio (k_e) que expresa la relación entre la

concentración de los productos y la de los reaccionantes, lo cual indica que al ser mayor la misma es porque más productos se forman.

Comenzando con la ecuación de Gibbs – Helmholtz, para el cálculo de la energía libre, de la siguiente forma:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad 2.1$$

$$[\Delta G_T^0] = J - K \cdot \frac{J}{K} = J$$

Donde,

$\Delta G_T^0 \rightarrow$ Variación de la energía libre de la reacción a una temperatura dada (T), J

$\Delta H_T^0 \rightarrow$ Variación de la entalpía a una temperatura dada (T), J

T $\rightarrow$ Temperatura a la que se trabaja, K

$\Delta S_T^0 \rightarrow$ Variación de la entropía a una temperatura dada (T), J/K

Luego, para el cálculo de la entalpía, se acude a la ecuación de Kirchhoff, la cual plantea:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad 2.2$$

Donde:

$\Delta H_{298}^0 \rightarrow$ Variación de entalpía a 25 °C (298 K), J

$\Delta c_p \rightarrow$ Capacidad calorífica de la reacción, J/K

La capacidad calorífica se calcula según la expresión:

$$\Delta c_p (\text{reacción}) = \sum \Delta c_p (\text{productos}) - \sum \Delta c_p (\text{reactivos}) \quad 2.3$$

La capacidad calorífica tiene la siguiente forma, la cual depende de la bibliografía en la que se encuentren los datos, en este caso según (Perry, 2003-2004):

$$\Delta c_p = \Delta a_{\text{reacción}} + \Delta b_{\text{reacción}} \cdot T - \Delta c_{\text{reacción}} \cdot T^{-2} \quad 2.4$$

Donde los valores de Δa , Δb , Δc de cada una de las reacciones estarían dados por las fórmulas:

$$\Delta a_{(\text{Reacc})} = \sum n_{\text{prod}} \cdot \Delta a_{\text{prod}} - \sum n_{\text{react}} \cdot \Delta a_{\text{react}} \quad 2.5$$

$$\Delta b_{(\text{Reacc})} = \sum n_{\text{prod}} \cdot \Delta b_{\text{prod}} - \sum n_{\text{react}} \cdot \Delta b_{\text{react}} \quad 2.6$$

$$\Delta c_{(\text{Reacc})} = \sum n_{\text{prod}} \cdot \Delta c_{\text{prod}} - \sum n_{\text{react}} \cdot \Delta c_{\text{react}} \quad 2.7$$

Sustituyendo 2.4 en la ecuación de Kirchhoff (2.2):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T [\Delta a + \Delta b \cdot T - \Delta c \cdot T^{-2}] dT \quad 2.8$$

Integrando la expresión:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \left[\Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \cdot \Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c \left(\frac{T - 298}{T \cdot 298} \right) \right] \quad 2.9$$

Para calcular la entropía de las reacciones se tiene la siguiente ecuación:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad 2.10$$

Donde,

$\Delta S_{298}^0 \rightarrow$ Variación de entropía a 25 °C (298 K), J/mol

Al sustituir la capacidad calorífica 2.4 en 2.10 se obtiene:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{[\Delta a + \Delta b \cdot T - \Delta c \cdot T^{-2}]}{T} dT \quad 2.11$$

Al simplificar se obtiene:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \left[\frac{\Delta a}{T} + \Delta b - \Delta c \cdot T^{-3} \right] dT \quad 2.12$$

Al integrar la ecuación 2.12 se llega a la expresión:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \left[\Delta a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta b \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot (T^{-2} - 298^{-2}) \right] \quad 2.13$$

Sustituyendo las expresiones 2.9 y 2.12 en la ecuación de Gibbs – Helmholtz planteada anteriormente (2.1) se tiene la siguiente fórmula, que expresa la variación de la energía libre en función de la temperatura:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \left[\Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \cdot \Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c \left(\frac{T - 298}{T \cdot 298} \right) \right] - T \cdot \left[\Delta S_{298}^0 + \left[\Delta a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta b \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot (T^{-2} - 298^{-2}) \right] \right] \quad 2.14$$

Ya con el dato de la energía libre en función de la temperatura se procede a calcular la constante de equilibrio (k_e):

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln k_e \quad 2.15$$

Despejando el logaritmo natural de la constante de equilibrio de la ecuación anterior se tiene que:

$$\ln k_e = -\frac{\Delta G_T^0}{R \cdot T} \quad 2.16$$

Llevando a logaritmo en base 10 se tiene:

$$\log k_e = -\frac{\Delta G_T^0}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad 2.17$$

Donde:

$R \rightarrow$ Constante universal de los gases ideales, $8,314472 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

2.4 Balance de material

El balance de masa o de material se realiza con el objetivo de calcular la masa de oxígeno presente en cada uno de los compuestos presentes en el polvo. Ya con esta se puede calcular el porcentaje de oxígeno en el polvo y, utilizando la termodinámica realizada a las reacciones anteriores, se puede tener el porcentaje de oxígeno que servirá como oxidante dentro del EAF.

Teniendo la ecuación de la ley de contenido se puede calcular la masa de cada compuesto en cualquier masa de polvo:

$$\%_{\text{MeO}} = \frac{m_{\text{MeO}}}{m_{\text{polvo}}} \cdot 100 \quad 2.18$$

Despejando la masa del óxido:

$$m_{\text{MeO}} = \frac{\%_{\text{MeO}} \cdot m_{\text{polvo}}}{100} \quad 2.19$$

Donde,

$m_{\text{polvo}} \rightarrow$ Masa de polvo total a la que se realiza el balance, kg

$\%_{\text{MeO}} \rightarrow$ Ley de contenido del compuesto en el polvo

$m_{\text{MeO}} \rightarrow$ Masa del óxido en el polvo, kg

Con las masas totales de los óxidos presentes se puede calcular, utilizando la ley de Richter, la masa de cada uno de los componentes de los óxidos:

$$\frac{n_{\text{MeO}}}{n_{\text{Me}}} = \frac{m_{\text{MeO}} \cdot (M_{\text{MeO}})^{-1}}{m_{\text{Me}} \cdot (M_{\text{Me}})^{-1}} \quad 2.20$$

Donde,

n_{MeO} y $n_{\text{Me}} \rightarrow$ Cantidades de sustancia del óxido y del metal respectivamente, mol

M_{MeO} y $M_{\text{Me}} \rightarrow$ Masas molares del óxido y del metal respectivamente, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (estos valores se tomaron del *Handbook of Chemistry and Physics* (2003-2004) y se encuentran plasmados en la tabla A II (anexos))

Despejando la masa del metal a calcular se tiene:

$$m_{\text{Me}} = \frac{n_{\text{Me}} \cdot m_{\text{MeO}} \cdot M_{\text{Me}}}{n_{\text{MeO}} \cdot M_{\text{MeO}}} \quad 2.21$$

$$[m_{\text{Me}}] = \frac{\text{kmol} \cdot \text{kg} \cdot \text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}}{\text{kmol} \cdot \text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}} = \text{kg}$$

Luego, por la ley de diferencia de masas, se puede calcular la masa del otro componente (oxígeno) presente en el óxido:

$$m_{\text{O}} = m_{\text{MeO}} - m_{\text{Me}} \quad 2.22$$

$$[m_{\text{O}}] = \text{kg} - \text{kg} = \text{kg}$$

2.5 Procesamiento de datos

Debido al gran volumen de datos que ocupa la realización del análisis termodinámico a cada una de las reacciones presentes al reintroducir el EAFD al EAF, se necesitó utilizar el software Microsoft Excel de la suite ofimática Office de la compañía Microsoft. En el mismo se introdujeron los datos de las capacidades caloríficas, las entalpías y entropías de formación a 298 K, los cuales se encuentran plasmados en la tabla A III (anexos) y fueron obtenidos del *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (2003-2004) y



del Manual de Magnitudes Termodinámicas (1971); así como las ecuaciones planteadas anteriormente. Luego, utilizando el mismo software, se realizaron varios gráficos explicativos de los resultados obtenidos.

Conclusiones parciales

- El método de muestreo y preparación de la muestra de polvo, garantizan la representatividad y homogeneidad de la misma.
- Los métodos analíticos empleados garantizan la fiabilidad de los resultados termogravimétricos y del análisis térmico diferencial.
- La metodología de cálculo termodinámico y del balance de material planteada, garantiza la fiabilidad y exactitud de los resultados.

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente capítulo tiene como objetivo analizar los resultados obtenidos de las diversas comparaciones realizadas a la composición química al EAFD, tomado de la empresa Acinox– Las Tunas, con las composiciones planteadas en las bibliografías consultadas, para hallar diferencias y afinidades que validen el uso del polvo como oxidante dentro del EAF. Además, se realiza un análisis termogravimétrico del polvo para evaluar su comportamiento al ser reintroducido al horno. Luego, con el análisis térmico, se pretende analizar el impacto que tendría el polvo en el proceso de oxidación del acero dentro del horno.

3.1 Análisis comparativo de las características químicas del polvo de horno de arco eléctrico

La composición química del EAFD da una idea de las diversas especies químicas presentes en el mismo. Esto permitirá analizar el uso del polvo en diversas partes del mundo, compararlos con Cuba, y así valorar como esta utilización, depende fundamentalmente, de la composición química y por supuesto, del nivel de desarrollo del país. A continuación se analizan estas características en el mundo y en Cuba.

3.1.1 Características químicas del polvo de horno de arco eléctrico en acerías del ámbito internacional

Como se explicó anteriormente, la tendencia mundial en el procesamiento del EAFD es la extracción de metales valiosos del mismo (fundamentalmente el zinc). Analizar el porqué de esta tendencia y no del uso del polvo como oxidante, siendo este último un proceso más económico, resulta de suma importancia para el desarrollo de esta tecnología.

Según el Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoeléctrica, del Instituto Técnico Geominero de España (1998), la composición típica del polvo en diversas acerías europeas se muestra en la tabla 3.

Tabla 3 Composición porcentual del polvo en diversas acerías europeas.

Elemento o Compuesto	Composición química (%)				
	Media española	Francia	Suecia	Reino Unido	Media europea
Zn	29,5	25,5	5-23	7,1-23,7	20-30
Pb	6	8,2	2-4	1-4,2	5-10
Fe	19,5	8,9	19-39	12-16	14-15,4
CaO	2,6	5,2	4-30	1,3-10	4-5
MgO	0,7	0,16	-	1,1-4,9	2-3
SiO ₂	4,9	5,9	3-7	2-4,2	1-2
Al ₂ O ₃	0,8	3,5	-	0,5-1,9	0,2-0,4
P	-	0,5	-	0,1-0,3	-
S	-	-	-	0,5-0,9	0,8-1,4

Fuente: Instituto Técnico Geominero de España (1998).

En la tabla 3 se observa un predominio de Zn e Fe, en la composición química del polvo, además de otros metales como el plomo, que constituyen una de las principales motivaciones para el uso de este material.

De manera general, se puede decir que el polvo entra dentro de la clasificación de residuos peligrosos, por lo cual se hace necesario su procesamiento, además, su alto contenido de Zn (mayor del 18 %), valida la posibilidad de extraer este metal del mismo; sin embargo, el bajo contenido de Fe no permite el uso del mismo como oxidante dentro del horno.

Según Ochoa, Vergara y Mendizábal (1998), la composición típica del EAFD, para el caso específico de España, se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Composición típica del EAFD en España.

Elemento	% en el EAFD
Zn	22-38
Pb	3-5
Cd	0,03-0,1
C	1-2
FeO	25-35
CaO	5-7
SiO ₂	3-5

Fuente: Ochoa, Vergara y Mendizábal (1998).

Al igual que en el resto de Europa, la composición típica del polvo en España, posee un alto contenido de Zn e Fe, que valida su extracción del mismo, sin embargo, solo se utiliza para la recuperación del Zn, principalmente, sin emplearlo como oxidante en los procesos de elaboración de aleaciones ferrosas.

Aún más cerca de Cuba, se tiene que en Ecuador, según estudios realizados por De La Torre, Guevara y Espinoza (2013), la composición típica el polvo es la siguiente.

Tabla 5 Composición química y mineralógica del polvo en Ecuador.

Compuesto	Composición (%)	Compuesto	Composición (%)
ZnO (Zincita)	39,0	NaCl (Halita)	8,5
Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	33,5	ZnFe ₂ O ₄ (Franklinita)	5,5
Fe ₂ O ₃ (Maghemita)	11,0	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	1,0

Fuente: De La Torre, Guevara y Espinoza (2013).

En la tabla 5 se puede apreciar un alto contenido de Zn, lo cual posibilitaría su extracción, además de un alto contenido de Fe (aproximadamente un 45 %, tomando en cuenta el oxígeno contenido en el mismo). Aclarar que, según diversas fuentes bibliográficas ((Madías, 2013) (Madías, 2009) (Martín, 2016)), este contenido de Zn es bastante elevado con respecto a otros países con similar nivel de desarrollo.

Madías en 2009 realizó también un análisis químico, efectuando un resumen de la composición del polvo en Latinoamérica en general, la misma se muestra en la tabla 6.

Tabla 6 Composición química del polvo en Latinoamérica.

Elemento o Compuesto	Contenido en el polvo (%)	Elemento o Compuesto	Contenido en el polvo (%)
Zn	14 – 35	Na ₂ O	1,5 - 2,0
Pb	0 – 2	C	1 – 5
Cd	0,1 - 0,2	FeO	20 - 45
Cl	1 - 5	SiO ₂	3 – 6
F	0,2 - 0,5	CaO	3 – 10

Fuente: Madías (2009).

Como se observa, las composiciones de Zn y Fe siguen siendo las más significativas, teniendo un amplio margen de variación al ser un compendio latinoamericano, además se observa un considerable contenido de óxido de calcio; sin embargo, se sigue tratando el Zn como el producto principal a recuperar de este pasivo ambiental en las acerías

latinoamericanas, sin tener en cuenta el posible uso del polvo como oxidante dentro del EAF.

A manera de resumen se comprobó, que a nivel mundial, en el polvo existe un predominio en los contenidos de Zn, Pb y Fe y los principales usos dados al mismo están relacionados con la recuperación de estos metales, aunque enfocándose principalmente en el Zn. Su reintroducción al horno y uso como oxidante no son una práctica frecuente en las acerías internacionalmente.

3.1.2 Características químicas del polvo de horno de arco eléctrico en Acinox- Las Tunas

En la Empresa siderúrgica Acinox- Las Tunas se han realizado diversos proyectos enfocados a la composición del polvo, generado en el horno de arco eléctrico. De los trabajos desarrollados por Mariño (2014), Fong (2014), Martín (2016) y Guevara (2017) se conformó una composición química promedio del polvo, la cual se muestra en la tabla 7.

Tabla 7 Composición promedio del polvo en Acinox- Las Tunas.

Compuesto	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO
Composición (%)	3,3	2,7	0,4	0,5	0,9	5,4	9,4
Compuesto	CaO	ZnO	PbO	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Otros
Composición (%)	7,3	5,6	0,23	3,2	1,4	52,5	5,7

Fuentes: Elaborado a partir de datos tomados de Mariño (2014), Martín (2016), Guevara (2017), Fong (2014) y Velázquez (2014).

Con el objetivo de analizar mejor los resultados obtenidos se grafica la tabla 7, obteniéndose el siguiente gráfico de columnas, que representa el contenido de cada uno de los compuestos contenidos en el polvo de horno de arco eléctrico (figura 10).

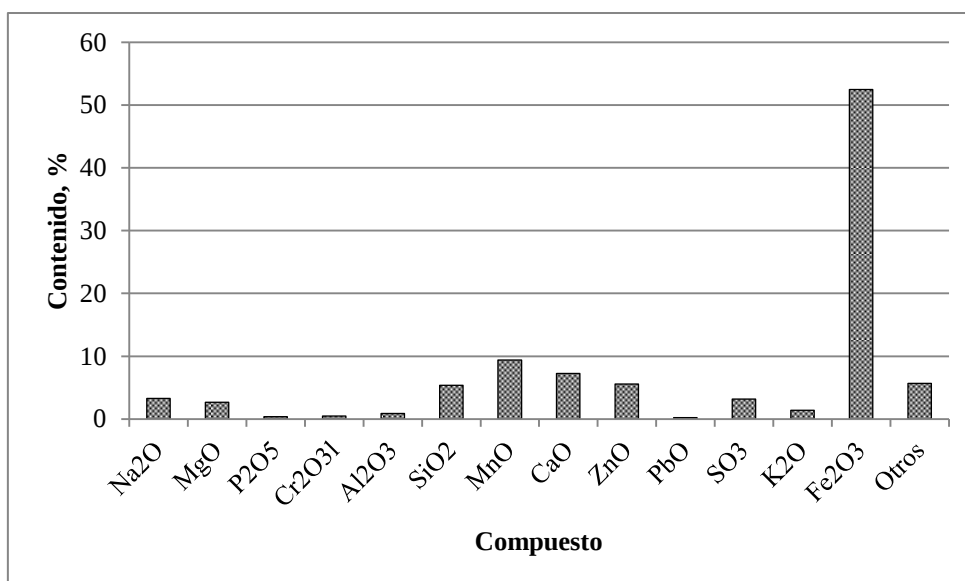


Figura 10 Composición química promedio del EAFD en Acinox- Las Tunas.

En la figura se observa un alto contenido de Fe_2O_3 (52,5 %), que valida su uso como oxidante, debido al alto contenido de oxígeno en el mismo y el hierro que pasaría a formar parte del baño metálico. Sin embargo, el bajo contenido de ZnO presente en el mismo (5,6 %), impide que su extracción del polvo sea factible, pues se necesita un contenido del mismo mayor del 18 %.

Luego, comparando ambas composiciones (la del polvo mundial y la del polvo en Acinox- Las Tunas), se tiene el gráfico siguiente:

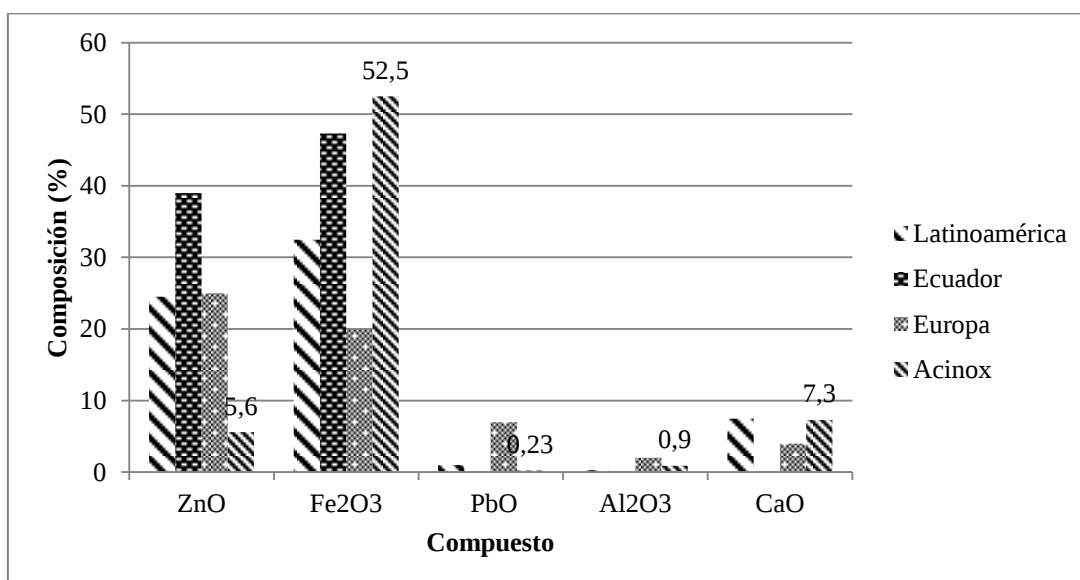


Figura 11 Comparación de las composiciones químicas de los principales compuestos en el EAFD en Acinox y en el mundo.

En la figura 11 se puede observar, por qué no es posible utilizar el EAFD generado en Acinox- Las Tunas para la extracción de metales valiosos. Se observa en el mismo una diferencia en el contenido de ZnO (19,4 % con respecto a Europa, 33,4 % con respecto a Ecuador y 18,9 % con respecto a Latinoamérica). Esta diferencia explica lo planteado anteriormente, pues no se puede extraer Zn del polvo con tan bajo contenido del mismo. Sin embargo, el contenido de Fe_2O_3 es alto en comparación con los demás contenidos (32,5 % con respecto a Europa, 5,17 % con respecto a Ecuador y 20 % con respecto a Latinoamérica), el cual valida su uso como oxidante, al ser aprovechable su elevado contenido de Fe. Este comportamiento se explica, debido a la composición de la chatarra, ya que en Acinox existe un bajo contenido de galvanizado presente en los materiales de carga, lo cual justifica el bajo contenido de Zn en el polvo y por tanto, la dificultad para utilizarlo en la extracción de metales, sin antes pasar por un proceso de enriquecimiento previo.

3.2 Análisis de los resultados del análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico tuvo como objetivo analizar el comportamiento térmico del polvo con el incremento de la temperatura hasta 1000 °C, como se muestra en la figura 12.

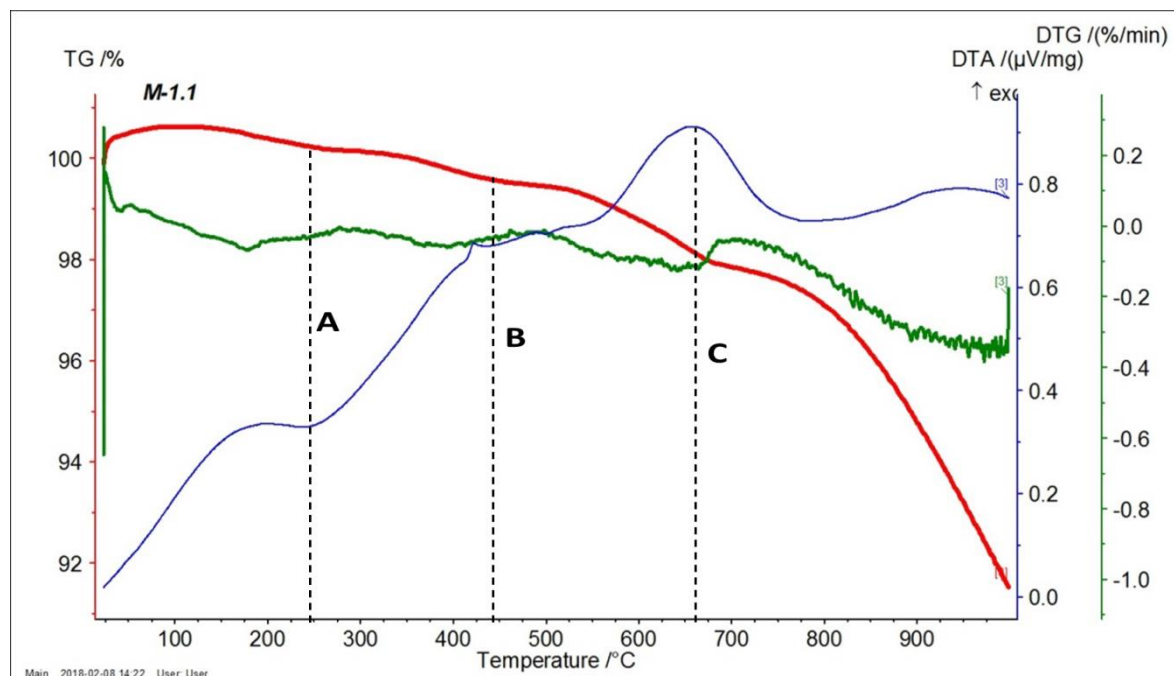


Figura 12 Termograma de la muestra de polvo tomada en Acinox- Las Tunas.

Como se muestra en la figura 12 el Termograma se compone de tres curvas fundamentales: la curva de la termogravimetría (TG) que indica la variación de la masa, en % (roja); la curva de la derivada de la termogravimetría (DTG), en %/min, que indica la velocidad de variación de la masa (verde); y por último, la curva que representa el análisis térmico diferencial (DTA) que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético, en $\mu\text{V}/\text{mg}$ (azul); todas las curvas en función de la temperatura que va desde 0 hasta 1000 °C.

Luego, se encuentran representados en la figura, las etapas o escalones principales por los que transita el polvo en el termograma los cuales se explicarán a continuación:

Etapas A: Entre 195 °C y 290 °C, con un pico máximo en 250 °C; se observa un efecto endotérmico, asociado a la pérdida del agua externa o higroscópica, la cual va relacionada a una pérdida de masa, indicando la desaparición de la humedad, cuyo valor varía aproximadamente entre 0,5 % y 1,0 %.

Etapas B: Entre 410 °C y 475 °C con un pico máximo en 455 °C; se observa un segundo efecto endotérmico, el mismo está asociado al comienzo de la reestructuración cristalina del polvo y, según la curva DTG, aparecería un aumento en la velocidad de pérdida de masa, lo cual es significativo, pues también indica el inicio de reacciones de disociación de algunos óxidos (se asume que son reacciones de disociación, pues el proceso tiene lugar en una atmósfera inerte, argón, siendo solo afectado el polvo por el aumento de temperatura).

Etapas C: Entre 575 °C y 725 °C con un pico máximo de 650 °C; se encuentra el escalón más prolongado e importante del polvo, con una liberación de energía (exotérmico) el cual indica la presencia de reacciones de disociación. En un primer momento la disociación de la magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) en wustita (FeO), que aunque en pequeñas proporciones, comienza a ocurrir en este rango de temperatura (según el diagrama Fe-O presentado en la figura A IV (anexos)); luego se tiene un aumento de la velocidad de la reacción en 690 °C según indica la curva de DTG.

De manera general, se comprobó la baja humedad polvo (aproximadamente 0,5 % a 1,0 %) la cual es favorable en caso de su inyección neumática al horno pues evitaría que se aglomere y sea inyectado más fácilmente. Luego, la ocurrencia de reacciones exotérmicas a partir de 575 °C y sus productos que indicarían la composición del polvo

a partir de 1000 °C, imprescindible a la hora de plantear las reacciones que ocurrirán a la temperatura de trabajo (1813 K a 1893 K).

3.3 Análisis de los resultados del cálculo termodinámico del proceso de disociación

En la figuras 13 y 14 se presentan los resultados de la variación de entalpía de cada una de las reacciones de disociación de los óxidos presentes en el polvo de horno de arco eléctrico, en función de la temperatura (cuyo rango varía de 1813 K a 1893 K).

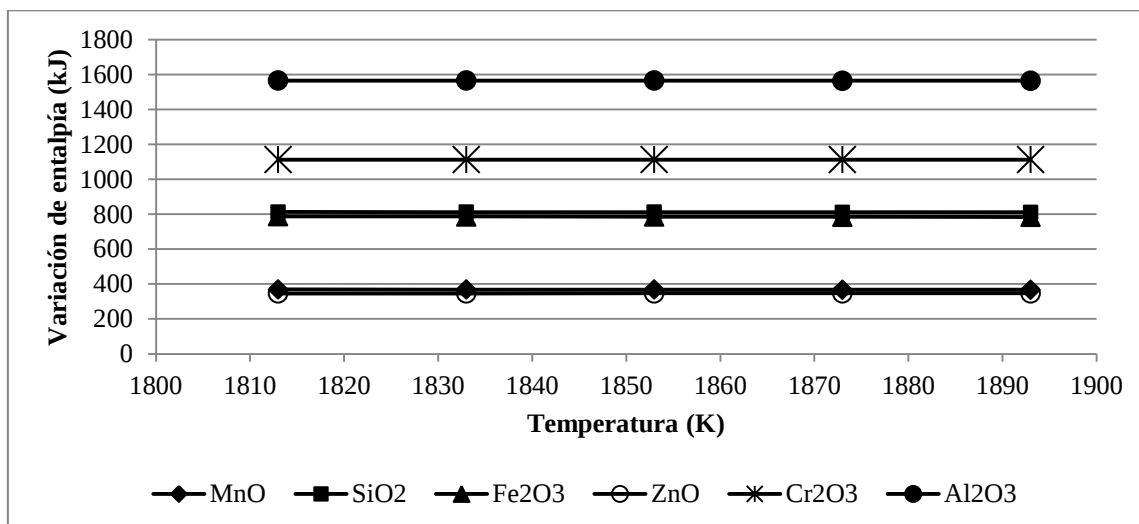


Figura 13 Variación de entalpía en función de la temperatura de las reacciones de disociación del MnO, SiO₂, Fe₂O₃, ZnO, Cr₂O₃ y Al₂O₃.

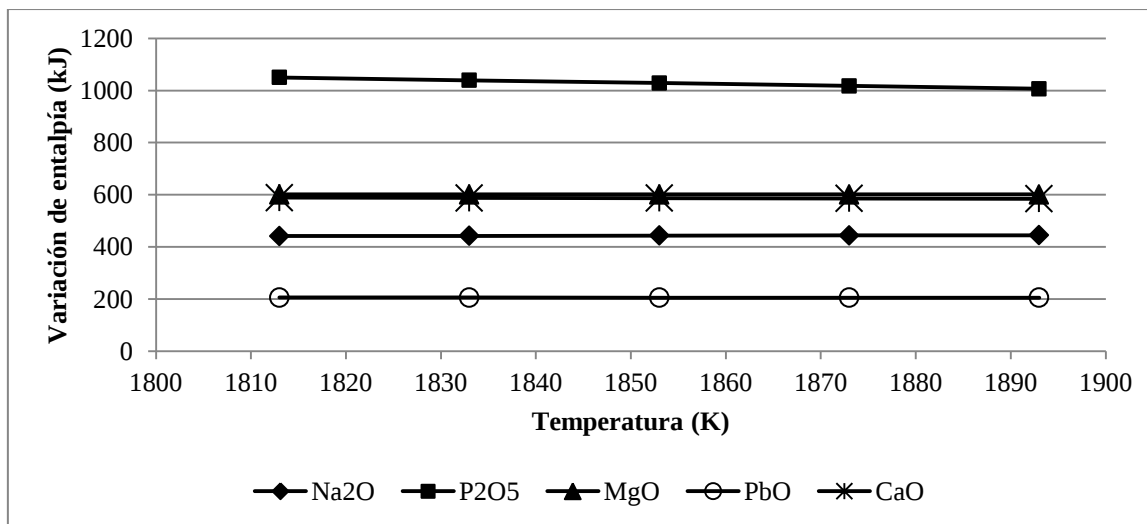


Figura 14 Variación de entalpía en función de la temperatura de las reacciones de disociación del Na₂O, P₂O₅, MgO, PbO y CaO.

En ambas figuras es posible observar que, en todas las reacciones de disociación los valores de la variación de entalpía no tienen un grado de variación considerable en este rango de temperatura; sin embargo, excepto en el caso del P_2O_5 , la misma aumenta en función de la temperatura. Además, se evidencia que todas las reacciones de disociación son endotérmicas ($\Delta H > 0$), lo cual indica que tienen un consumo energético dentro del horno.

Los resultados de los cálculos termodinámicos de la variación de energía libre para las reacciones de disociación, se presentan a continuación (figuras 15 y 16):

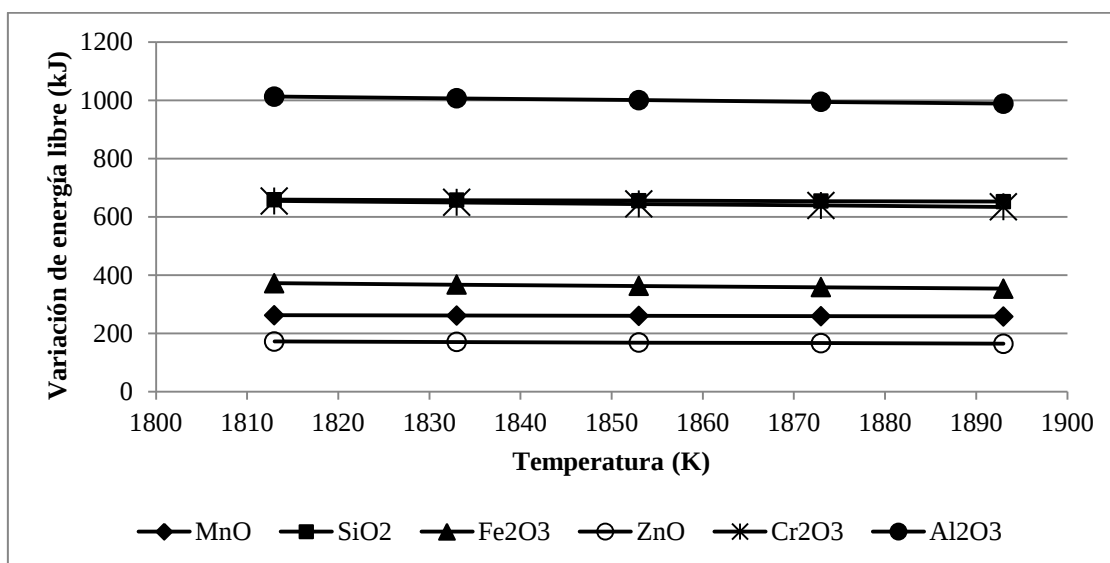


Figura 15 Variación de energía libre en función de la temperatura de las reacciones de disociación del MnO, SiO₂, Fe₂O₃, ZnO, Cr₂O₃ y Al₂O₃.

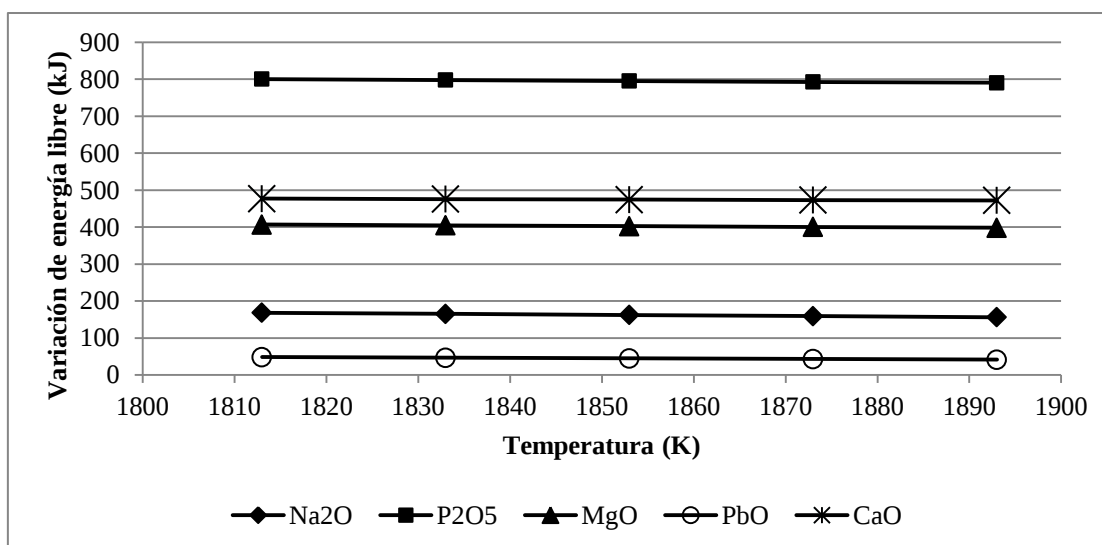


Figura 16 Variación de energía libre en función de la temperatura de las reacciones de disociación del Na₂O, P₂O₅, MgO, PbO y CaO.

En las figuras 15 y 16 se observa una disminución de la variación de energía libre en función del aumento de la temperatura, donde se puede observar que al aumentar la temperatura las reacciones tendrían más probabilidad de ocurrir. Sin embargo, se aprecia que todas las reacciones de disociación son no espontáneas ($\Delta G > 0$); lo cual indica que las mismas no ocurrirán en el rango de temperatura evaluado.

La no ocurrencia de las reacciones de disociación indica, en un primer momento, la imposibilidad del uso del polvo de horno de arco eléctrico como oxidante dentro del horno; no obstante, esto solo revela la no ocurrencia de las reacciones evaluadas.

Luego, utilizando las reacciones planteadas por Smirnov, Fanjul y Cabezas (1984), se tiene que el óxido de hierro (III), presente en el polvo reaccionará con el hierro líquido presente en el baño, dando como resultado óxido de hierro (II), (reacción 1.1). Además, se plantea que al añadir minerales de Fe, se tendría la oxidación del C presente en el baño líquido, mediante la reacción 1.2. Luego, también deberían ocurrir las reacciones de la siguiente forma:



Las mismas serían la reacción de los óxidos contenidos en el polvo con el hierro líquido, presente en el baño, dando como resultado el metal líquido y el óxido de hierro (II) que luego reaccionará con el carbono contenido en el baño.

3.4 Termodinámica de las reacciones del Fe_2O_3 y el carbono

Los resultados del análisis termodinámico de las reacciones de hierro y carbono, se muestran en la figura 17, con las dependencias de la variación de energía libre en función de la temperatura, la cual mantiene el rango descrito anteriormente (1813 K a 1893 K).

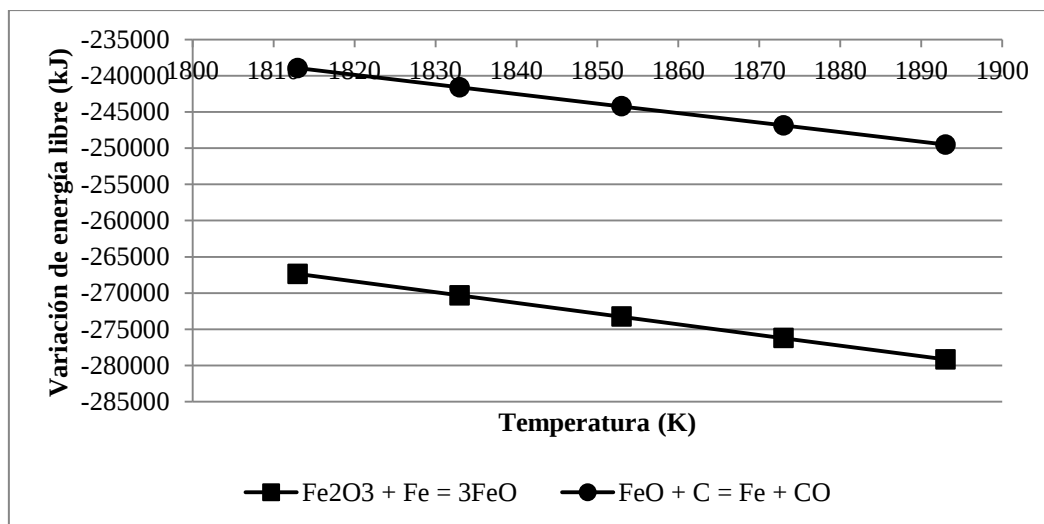


Figura 17 Variación de energía libre en función de la temperatura de la reacción del hierro y el carbono.

Como se observa en la figura 17, ambas reacciones (1.1 y 1.2), ocurren en el rango de temperatura evaluado y se favorecen al aumentar la temperatura. La espontaneidad de estas reacciones ($\Delta G < 0$) valida el uso del polvo como oxidante, ya que el Fe contenido en el Fe_2O_3 se disociará en FeO y este último se disociará, oxidando al carbono presente en el baño y el Fe líquido se pasaría a formar parte del metal en el proceso de elaboración del acero.

En las figuras 18 y 19, se muestra el comportamiento de la variación de entalpía de las reacciones de disociación de Fe_2O_3 y de la oxidación del carbono, respectivamente.

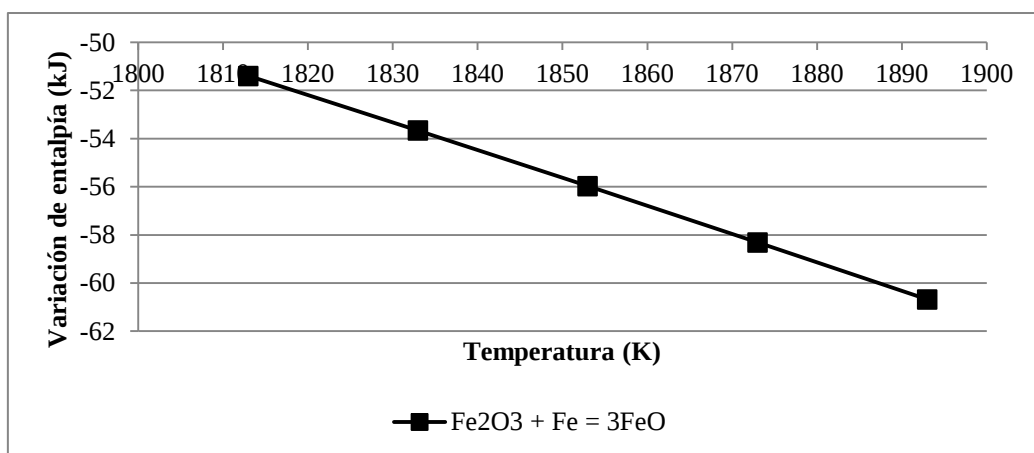


Figura 18 Variación de entalpía en función de la temperatura en la reacción de disociación de Fe_2O_3 .

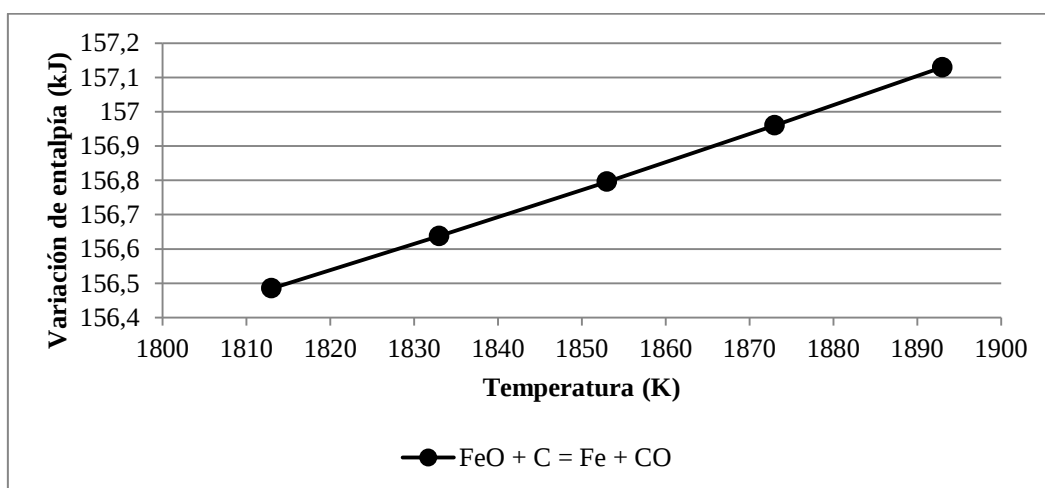


Figura 19 Variación de entalpía en función de la temperatura en la reacción de oxidación del carbono.

En la figura 18 se puede apreciar que los valores de variación de entalpía disminuyen con el aumento de temperatura, por lo cual la reacción del Fe sería más exotérmica ($\Delta H < 0$) y aportaría un mayor grado de energía al horno. Esto es favorable a la hora de reintroducir el polvo en el horno de arco eléctrico, ya que disminuiría el consumo energético del horno. Sin embargo, en el caso del carbono (figura 19), se observa un aumento de la variación de entalpía al aumentar la temperatura; además la reacción consume energía ($\Delta H > 0$) lo cual devengaría en un mayor consumo energético dentro del horno.

El valor del logaritmo de la constante de equilibrio (k_e) da una idea de en qué grado ocurren las reacciones planteadas, por lo cual se grafica el mismo en función del inverso

de la temperatura ($1/T$), con el objetivo de observar el comportamiento de manera lineal. Estas gráficas se encuentran planteadas en las figuras 20 y 21.

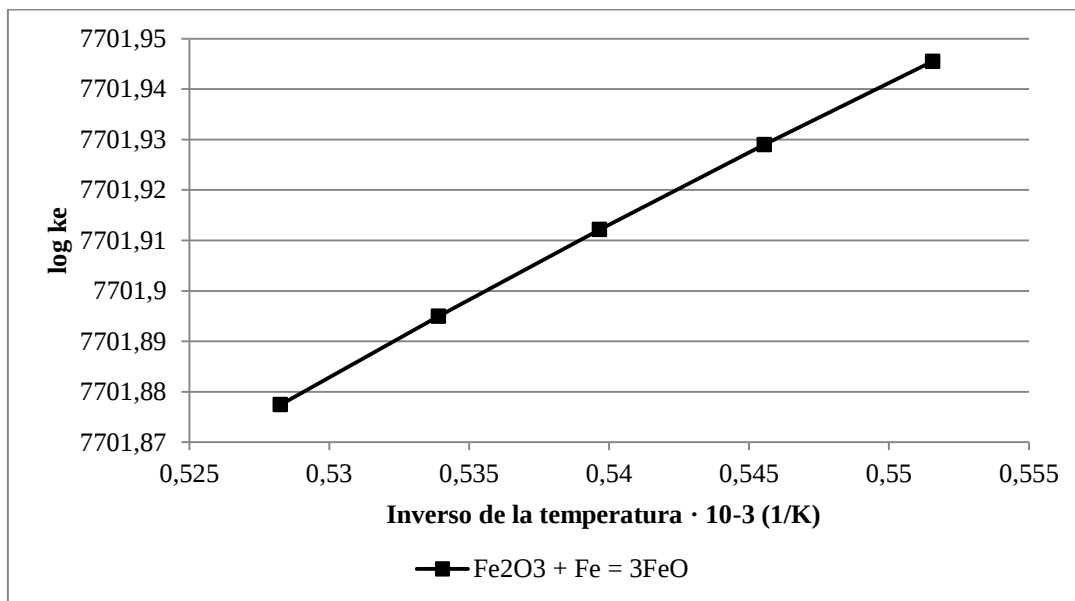


Figura 20 Comportamiento del $\log k_e$ en función de $1/T$ de la reacción de disociación de Fe_2O_3 .

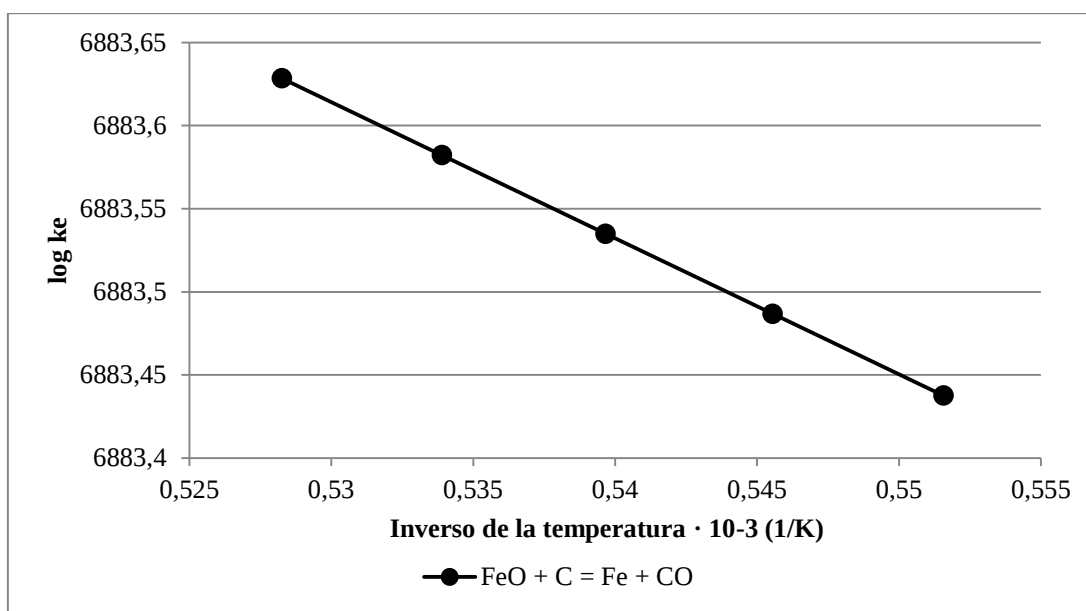


Figura 21 Comportamiento del $\log k_e$ en función de $1/T$ de la reacción de oxidación del carbono.

El comportamiento observado en la figura 20 evidencia que al aumentar la temperatura (disminuir $1/T$) disminuiría el valor de la k_e , o sea que aumentaría la posibilidad de que ocurra la reacción inversa. Esto se entiende debido a que la reacción de disociación del

Fe es exotérmica, que libera energía y teniendo en cuenta el principio de Le Chatelier, un aumento de temperatura vendría a favorecer la reacción que absorbe calor (la reacción inversa), para alcanzar el equilibrio. Por tanto, es necesario mantener la temperatura en el rango requerido (1813 K a 1893 K), pues no se favorecería la reacción de disociación del Fe. Por otro lado, en la figura 21, se tiene que con un aumento de la temperatura ocurrirá un aumento en el valor de la constante de equilibrio. Esto, inversamente a la reacción anterior, se entiende por ser la reacción endotérmica.

3.5 Termodinámica de las reacciones de los óxidos en el baño metálico

Aplicando la metodología descrita en el Capítulo 2, a los óxidos presentes en el polvo, se tienen las figuras 22 y 23 que describen el comportamiento de la energía libre en función de la temperatura en el rango evaluado.

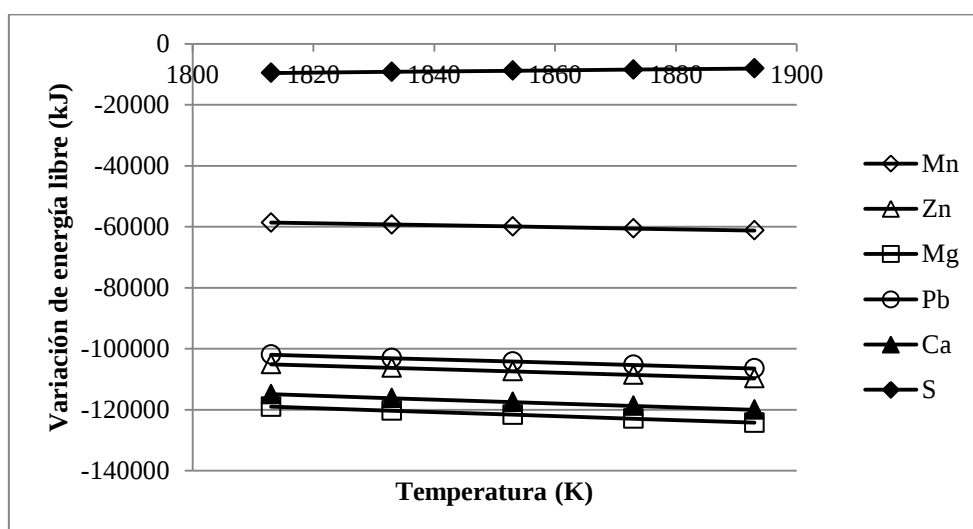


Figura 22 Variación de energía libre en función de la temperatura del MnO, ZnO, MgO, PbO, CaO y SO₃.

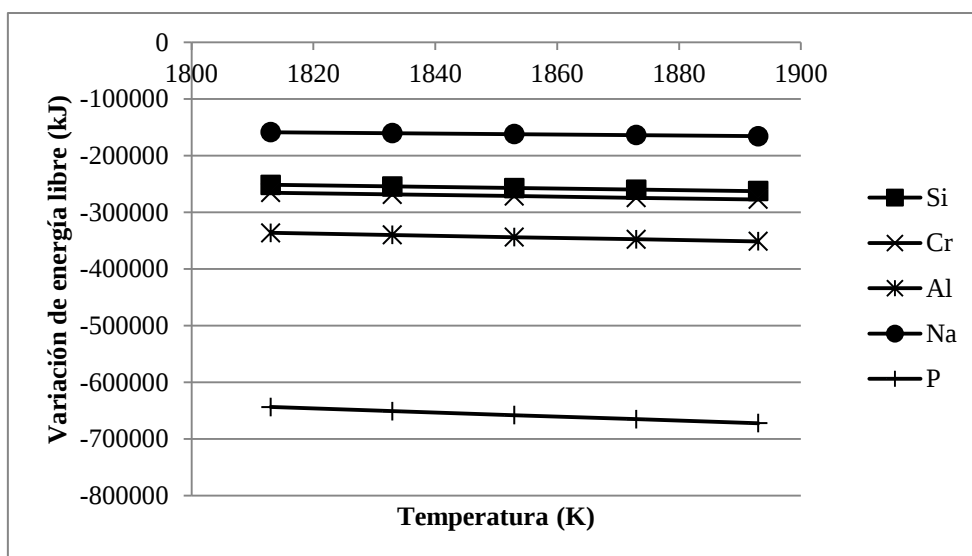


Figura 23 Variación de energía libre en función de la temperatura del SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O y P_2O_5 .

En la figura 22 primeramente se aprecia que las reacciones evaluadas en la misma son espontáneas ($\Delta G < 0$) lo cual indica su ocurrencia en el rango de temperatura evaluado. Además de esto, se observa el aumento de la energía libre en función de un aumento de temperatura en el caso del azufre, lo cual indica que la reacción no se favorecería con un aumento de la temperatura, no siendo así en los demás casos presentes donde todas las reacciones se favorecerían con un aumento de la temperatura. Luego, en el caso de la figura 23, todas las reacciones son espontáneas y su ocurrencia se favorece con un aumento de la temperatura. Por otro lado, la ocurrencia de las reacciones evaluadas en las figuras 22 y 23, no favorecerían el uso del polvo como oxidante dentro del horno, pues las mismas significarían un aumento de las impurezas como Si, Mn, S, entre otras que serían desprendidas de sus óxidos respectivos contenidos en el polvo. Eliminar estas impurezas presentes en el polvo es necesario y podría ser objetivo de investigaciones futuras. Además este resultado valida lo planteado por Ros (2012) y la Sociedad pública de Gestión Ambiental (IHOBE, S.A.), pues una reintroducción al horno afectaría la calidad del producto final.

Luego para las reacciones de los demás óxidos presentes en el polvo se tienen las figuras 24, 25 y 26, donde se expresa el comportamiento de la variación de entalpía en función de la temperatura:

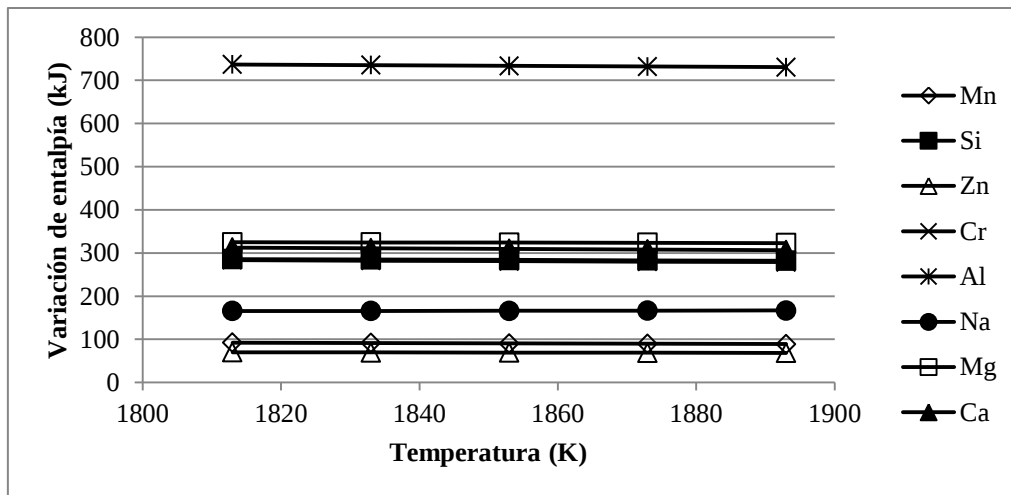


Figura 24 Variación de entalpía en función de la temperatura del MnO, SiO₂, ZnO, Cr₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, MgO y CaO.

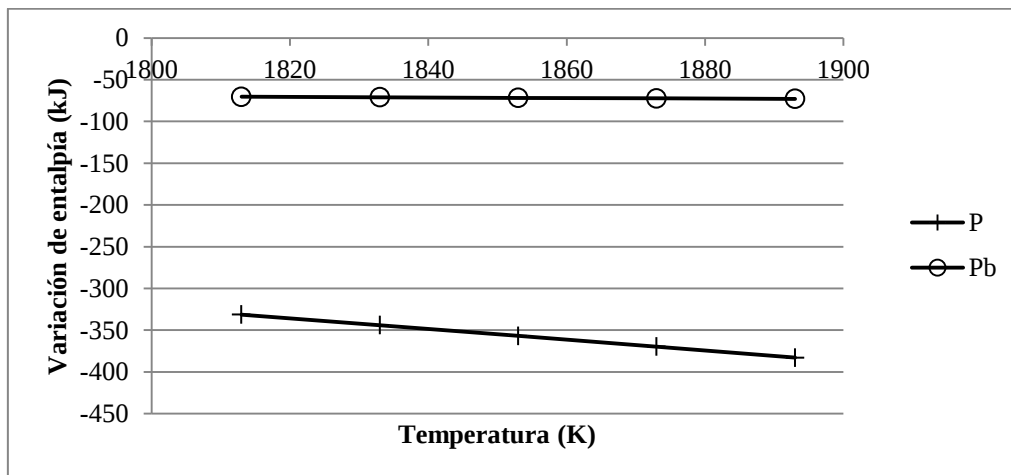


Figura 25 Variación de entalpía en función de la temperatura de los óxidos de fósforo y plomo.

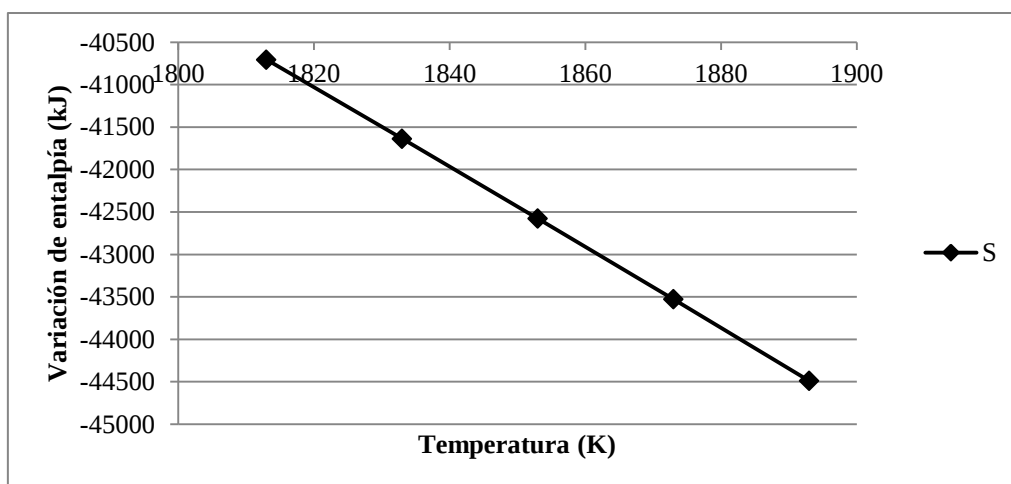


Figura 26 Variación de entalpía en función de la temperatura del SO_3 .

Al analizar la figura 24 se tiene que las reacciones de los óxidos analizados son endotérmicas ($\Delta H > 0$) en la totalidad del rango de temperatura evaluado; esto indicaría un mayor consumo energético dentro del horno por lo cual sería una traba en el uso del polvo como oxidante. Luego, en las figuras 25 y 26, se tiene que las reacciones evaluadas son exotérmicas ($\Delta H < 0$) lo cual significaría un ahorro energético dentro del horno y favorecería la reintroducción del polvo al horno como oxidante.

3.6 Balance de masas realizado al polvo de horno de arco eléctrico

El balance de masa (tabla 8) se realiza tomando en cuenta el compendio de composiciones realizado para el polvo de horno de arco eléctrico en Acinox- Las Tunas (tabla 7). Se realiza con el objetivo de determinar la composición de oxígeno y hierro contenida en la masa de polvo.

Tabla 8 Composición racional del polvo de horno de arco eléctrico.

Elemento Compuesto	Masa (kg) en 100 kg de polvo															Total (kg)
	O	Na	Mg	P	Cr	Al	Si	Ca	Zn	Pb	S	K	Mn	Fe	Otros	
Na ₂ O	0,85	2,45														3,30
MgO	1,07		1,63													2,70
P ₂ O ₅	0,23			0,17												0,40
Cr ₂ O ₃	0,16				0,34											0,50
Al ₂ O ₃	0,42					0,48										0,90
SiO ₂	2,88						2,52									5,40
CaO	2,08							5,22								7,30
ZnO	1,10								4,50							5,60
PbO	0,02									0,21						0,23
SO ₃	1,92										1,28					3,20
K ₂ O	0,24											1,16				1,40
MnO	2,12												7,28			9,40
Fe ₂ O ₃	15,78													36,72		52,50
Otros															7,17	7,17
Total (kg)	28,86	2,45	1,63	0,17	0,34	0,48	2,52	5,22	4,50	0,21	1,28	1,16	7,28	36,72	7,17	100,00

Según los resultados, plasmados en la tabla 8, se tiene que por cada 100 kg de polvo existe un contenido de 36,72 kg de hierro lo cual puede ser recuperado al ser usado el polvo como oxidante, esto al ser extrapolado a la producción anual aproximada de polvo en Acinox- Las Tunas (2 000 t) significaría una cantidad de hierro de 734,4 t, considerable cuando se trata de ahorro de recursos, de igual forma, no se aprovecha 315,6 t de oxígeno enlazado al hierro que pudiera ser usado en el proceso de descarburización.

Conclusiones parciales

- Se determinó la imposibilidad de usar el polvo para extraer metales valiosos del mismo debido a su contenido (5,3 % de ZnO), sin embargo se validó su uso como oxidante por el elevado contenido de Fe₂O₃ (52,5 %).
- Se demostró que el polvo tiene un contenido de humedad de 0,5 % a 1 %, el cual es debido al almacenamiento prolongado en los sistemas de captación de polvo y purificación de gases, la cual es favorable en el proceso de inyección neumática del polvo.
- Se comprobó la ocurrencia de la reacción de reducción del Fe₂O₃ y de la reacción de oxidación del carbono, la primera exotérmica y la segunda endotérmica; ambas validan la posibilidad del uso del polvo como oxidante.



- Se comprobó la ocurrencia de las reacciones de los óxidos de los distintos metales presentes en el polvo al entrar en contacto con el hierro líquido presente en el baño las cuales tendrían como producto el metal presente en el óxido en el baño metálico y afectaría la calidad del acero.
- Se calculó la cantidad de hierro que se ahorraría al año presente en el polvo (734,4 t), y 315,6 t de oxígeno enlazado al hierro.

CONCLUSIONES GENERALES

- Se determinó que el contenido de ZnO en el polvo de horno de arco eléctrico generado en Acinox- Las Tunas varía entre 20 % y 35 % menor con respecto al resto del mundo, lo cual imposibilita su extracción del mismo; por otro lado el contenido de Fe_2O_3 es de un 5 % a un 32 % mayor que en el resto de países lo que valida su empleo como oxidante en la producción de aceros.
- Se comprobó la presencia de una baja humedad en el polvo (0,5 % a 1 %), como consecuencia del almacenamiento prolongado en los sistemas de captación de polvo y purificación de gases, la cual es favorable en el proceso de inyección neumática del polvo y la presencia de reacciones exotérmicas a partir de 575 °C, que indican la ocurrencia de reacciones de disociación de magnetita en wustita, el cual favorece el proceso de descarburización.
- Se comprobó la ocurrencia de la reacción del Fe_2O_3 al entrar en contacto con el hierro líquido presente en el baño, dando como resultado FeO que luego oxida al carbono presente en el mismo. En el caso de los demás óxidos presentes estos se reducirán al entrar en contacto con el hierro líquido, lo que acaecería en un mayor número de impurezas al baño metálico afectando la calidad del acero.

Se demostró que el uso del polvo de horno de arco eléctrico constituye un ahorro de recursos (734,4 t/año de Fe y 315,6 t/año de O), sin embargo, su uso solo se limita a la descarburización del acero, pues no elimina las impurezas presentes en el baño metálico.



RECOMENDACIONES

- Determinar los parámetros y el modelo cinético que caracteriza el proceso de descarburización del acero, al emplear el polvo de horno de arco eléctrico como oxidante en Acinox- Las Tunas.
- Evaluar variantes tecnológicas para la recuperación de metales valiosos del mismo, que contribuyan a aumentar el contenido de hierro.
- Realizar estudios que evalúen la calidad del acero al utilizar el polvo como oxidante dentro del horno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Aceros Arequipa. (2000). *El acero, lo que hay que saber*. Lima: Grupo S.R.L.
2. Altadill, R., Andrés, A., Bruno, A., Bruno, J., Cortés, A., Díez, G., y otros. (2009). *Reciclaje de Residuos Industriales*. Madrid: Díaz de Santos.
3. Callister, W. D. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona: Reverté, S.A.
4. Cartwright, D., & Clayton, J. (Marzo de 2000). Recycling oily mill scale and dust by injection into the EAF. *Steel Times International (UK)*, 24(2), 42-43.
5. Comisión Europea De Residuos. (2006). *Residuos de la prospección, extracción de minas y canteras y tratamientos físicos y químicos de minerales*. Recuperado el 24 de Febrero de 2018, de Lista Europea De Residuos: http://www.cma.gva.es/areas/residuos/res/CER2002a.htm#_01_RESIDUOS_DE
6. De La Torre, E., Guevara, A., & Espinoza, C. (Julio de 2013). Valorización de polvos de acería, mediante recuperación de zinc por lixiviación y electrólisis. *Revista Politécnica*, 32(1), 51-56.
7. De Vargas, A. S., Masuero, Â. B., & Vilela, A. C. (2006). Investigations of the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in pozzolan-modified portland cement I (MP) pastes. En *Cement and Concrete Research* (págs. 1833-1841).
8. Drissen, P., Kühn, M., Jung, H., Tavernier, H., & Grisverd, C. (2002). Recycling of EAF dust into the EAF especially from high alloy steelmaking. *La Réve de Métallurgie - CIT*, 341-347.
9. Estévez, G. O. (2009). *Estudio de las causas y condiciones que propician la formación de sopladuras en el producto final en la empresa Acinox Tunas*. Tesis, ISMMM Antonio Núñez Jiménez, Metalurgia y electromecánica, Moa.
10. Fernández Pereira, C., Galiano, Y. L., Rodríguez-Pinero, M. A., Vale, J., & Querol, X. (2002). Utilisation of zeolitised coal fly ash as immobilising agent of a metallurgical waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 305-310.

11. Fernández Pereira, C., Rodríguez-Pinero, M. A., & Vale, J. (2001). Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash: Analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials*, 82, 183-195.
12. Fernández-Olmo, I., Lasa, C., & Irabien, A. (2007). Modeling of zinc solubility in stabilized/solidified electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 720-724.
13. Fong, D. A. (2014). *Recuperación de hierro y cinc de los polvos de acería de ACINOX Las Tunas*. Tesis en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales, ISMM Antonio Núñez Jiménez, Metalurgia y Electromecánica, Moa.
14. G.Juleff. (1996). *An ancient wind powered iron smelting technology in Sri Lanka*. New York: Nature.
15. Glasstone, S. (1987). *Termodinámica para químicos* (Tercera ed.). Editorial Aguilar.
16. Gorceix & IAS. (2012). *El uso de coproductos de la industria siderúrgica*. Brasil.
17. Guevara, Y. H. (2017). *Empleo de polvo de humo de horno de arco eléctrico como material alternativo de construcción*. Tesis en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y materiales, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Química y electromecánica, Moa.
18. Guliáev, A. P. (1983). *Metalografía* (Segunda ed., Vol. II). Moscú: Mir.
19. Gutiérrez Pérez, L. (2014). *Modelado Geo-Químico en la gestión de polvo de acería*. Tesis en opción al título de Ingeniería Química, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación, Cantabria.
20. IHOBE, S.A. (2010). *Libro Blanco de Minimización de Residuos y Emisiones de Escorias de Acerías*. Comunidad Autónoma del País Vasco.

21. Instituto Técnico Geominero de España. (1998). *Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoeléctrica*. Barcelona: Instituto Técnico Geominero.
22. International Energy Agency. (2012). *Energy Technologic Perspectives 2012 - Pathways to a clean energy system*.
23. ISO. (2004). *ISO 14001 Essentials*. Recuperado el Febrero de 2018, de sitio web de ISO: http://www.iso.org/iso/iso_14000_essentials
24. Jensen, J., & Wolf, K. (1997). Reduction of EAF dust emissions by injecting into the furnace. *MPI International*, 58-62.
25. Krestóvnikov, A. N., & Vigdoróvich, V. N. (1980). *Termodinámica Química*. (M. N. Alegría, Trad.) Moscú, URSS: Mir.
26. Kudrin, V. A. (1989). *Metalurgia del acero*. Moscú: Mir.
27. Lide, D. R. (2003-2004). *Handbook of Chemistry and Physics* (84th ed.). California: CRC Press.
28. Linchevski, B. V., Sobolevski, A. L., & Kalmenev, A. A. (1983). *Metalurgia de metales no ferrosos*. Moscú: Mir.
29. López, D. M. (2013). *Procedimiento de reciclado de polvos de acería del CSIC*. Vizcaya.
30. Madías, J. (Marzo-Abril de 2009). Reciclado de polvos de horno eléctrico. *Acero Latinoamericano*(513), 38-47.
31. Madías, J. (2013). El impacto de las recientes innovaciones en los hornos eléctricos de arco. *ResearchGate*, 29-43.
32. Mariño, A. G. (2014). *Polvo generado por los hornos de arco eléctrico como sustituyente parcial del cemento*. Tesis en opción al título de ingeniero en Metalurgia y Materiales, ISMM Dr. Antonio Núñez Jiménez, Departamento de Ingeniería Metalurgia-Química, Moa.
33. Martín, G. R. (2016). *Utilización del polvo generad en Hornos de Arco Eléctrico como oxidante en la prducción de aceros*. Tesis en opción al título de Máster en Metalurgia y Materiales, ISMMM Dr. Antonio Núñez Jiménez, Moa.

34. Maslehuudin, M., Awan, F. R., Shameem, M., Ibrahim, M., & Ali, M. R. (2011). Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. *Construction and Building Materials*, 308-312.
35. Mendes de Paula, G. (Enero de 2013). Previsão controversa - Conclusão da IEA de que aciaria eléctrica responderá por mais de 50 % da produção de aço gera polémica. *ABM - Metalurgia, Materiais e Mineração*, 21.
36. Mitrofánov, S. I., Barski, L. A., & Samygin, V. D. (1982). *Investigación de la capacidad de enriquecimiento de minerales*. Moscú: Mir.
37. Moreno, A. R. (2012). *Polvos de Acerías*. Cartagena.
38. Naum, G. B., Rizhenko, B. R., & Jodakovsky, I. L. (1971). *Manual de Magnitudes Termodinámicas (Para Geólogos)*. Moscú: MOCKBA.
39. Needham, J. (1986). *Science and Civilization in China*. Taipei: Caves Book.
40. Ochoa Vallejo, J., Vergara, B. G., & Mendizábal, B. V. (Diciembre de 1998). Minimización de residuos. Un caso real: Polvo de acería de horno de arco eléctrico. *DYNA*(9), 60-63.
41. Perry, R. H. (2003-2004). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Séptima ed.). (D. W. Green, Ed.) New York, United States: McGraw-Hill.
42. Platts, M. (4 de Febrero de 2014). *Glosario del acero*. Recuperado el 2017 de Diciembre de 19, de <https://www.steelbb.com>
43. Rengifo, H. R. (1971). *Metalurgia*. La Habana, La Habana, Cuba: Ciencia y técnica.
44. Ricauerte. (2013). Recuperación de Zn presente en el polvo de horno de arco eléctrico.
45. Ros Moreno, A. (2012). *Polvos de acería*. Cartagena: Universidad de Cartagena.
46. Ruetten, J., & Crittendon, R. (2012). Sustainable recycling of EAF steel mill dust – Waelz process vs. other technologies. *SEASI Quarterly Journal* , 41(2), 10-18.



47. Salihoglu, G., Pinarli, V., Salihoglu, N. K., & Karaca, G. (2007). Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with portland cement. *Journal of Environmental Management*, 190-197.
48. Sanderson, K. (2006). *Sharpest cut from nanotube sword: Carbon nanotech may have given swords of Damascus their edge*. New York: Nature.
49. Smirnov, N., Fanjul, A., & Cabezas, G. (1984). *Producción de aceros*. La Habana: Pueblo y Educación.
50. Sociedad Nacional de minería, petróleo y energía. (2004). *Pasivos Ambientales*. Lima: Publicaciones Mineras.
51. Tápanes Robau, D., Álvarez Palacios, T., & Charles Senguden, T. A. (2001). *Utilización del polvo de acería en Hornos de Arco Eléctrico*. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Ingeniería mecánica. La Habana: CUJAE.
52. United States Environmental Protection Agency (EPA). (1991). *Land disposal restrictions for electric arc furnace dust (K061)*. Recuperado el 12 de Febrero de 2018, de sitio web de EPA: <http://www.epa.gov/osw/laws-regs/state/revision/frs/fr95.pdf>
53. Vaniukov, M. (1981). *Teoría de los procesos pirometalúrgicos*. Moscú: Mir.
54. Velázquez, E. V. (2014). *Oxidación del Acero Líquido con Polvo de Horno de Arco Eléctrico*. Tesis en opción al título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales, ISMMM "Dr. Antonio Núñez Jiménez", Metalurgia Química, Moa.
55. World Steel Association. (Abril de 2018). *Producción de acero en el primer trimestre de 2018 aumenta en un 4,1 % respecto al pasado año*. Recuperado el 29 de Abril de 2018, de Sitio Web Oficial de la WSA: <http://www.worldsteel.org>
56. Yang, Q., & Gustafsson, B. (2003). Studies on dust recycling in the electric arc furnace at Uddeholm Tooling AB. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 147-156.



ANEXOS

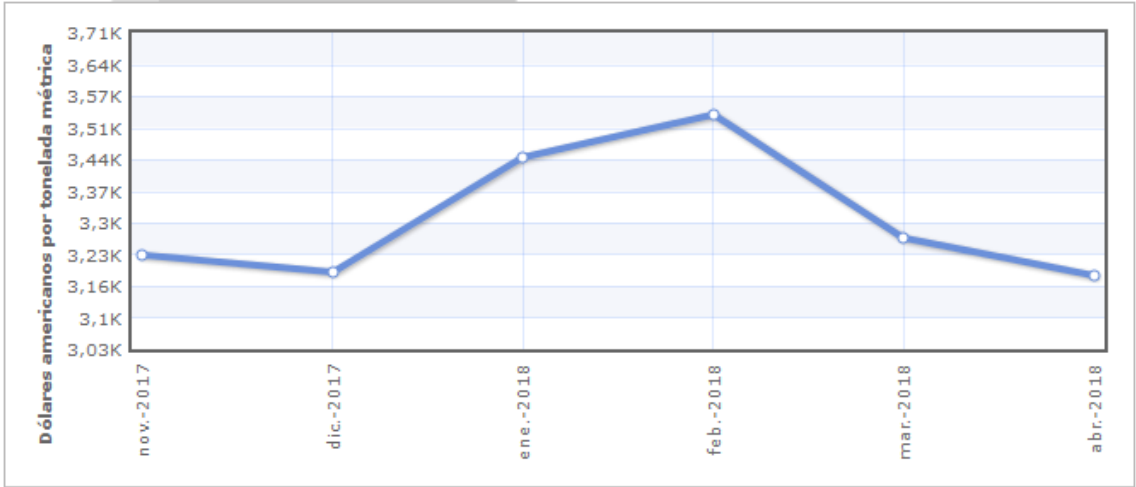


Figura A I Evolución de los precios del zinc.

Tabla A II Masas molares de los elementos y compuestos presentes en el polvo.

Elemento	M(g/mol)	Compuesto	M(g/mol)
O	15,999	O ₂	31,998
Mn	54,938	MnO	70,937
Si	28,085	SiO ₂	60,083
Fe	55,845	Fe ₂ O ₃	159,687
Zn	65,38	ZnO	81,379
Cr	51,996	Cr ₂ O ₃	151,989
Al	26,982	Al ₂ O ₃	101,961
Na	22,99	Na ₂ O	61,979
P	30,974	P ₂ O ₅	141,943
Mg	24,305	MgO	40,304
Pb	207,2	PbO	223,199
Ca	40,078	CaO	56,077
K	39,098	K ₂ O	94,195
S	32,06	SO ₃	80,057

Tabla A III Valores de capacidades caloríficas, entropías y entalpías de formación de compuestos y elementos presentes en el polvo.

Elemento o Compuesto	ΔC_p (cal/(°mol))			ΔH°_{298} (kcal/mol)	ΔS°_{298} (J/(mol·K))
	Δa	Δb	Δc		
O	-	-	-	-	-
Mn	3,76	0,00747	0	0	32
Si	5,74	0,000617	101000	0	18,8
Fe	4,13	0,00638	0	0	27,3
Zn	5,25	0,0027	0	0	41,6
Cr	4,84	0,00295	0	0	23,8
Al	4,8	0,00322	0	0	28,3
Na	5,01	0,00536	0	0	51,3
P	0,21	0,018	0	0	41,1
Mg	6,2	0,00133	67800	0	32,7
Pb	5,77	0,00202	0	0	64,8
Ca	5,31	0,00333	0	0	41,6
C	2,673	0,002617	116900	0	5,7
S	3,63	0,0064	0	0	32,1
FeO	12,62	0,001492	76200	-64,62	87,4
MnO	7,43	0,01038	0	-92,04	59,7
SiO ₂	17,09	0,000454	897200	-202,62	0
Fe ₂ O ₃	23,49	0,0186	355000	-198,5	87,4
ZnO	11,4	0,00145	182400	-83,36	43,7
Cr ₂ O ₃	26	0,004	0	-268,8	81,2
Al ₂ O ₃	22,08	0,008971	522500	-376,87	50,9
Na ₂ O	15,7	0,0054	0	-99,45	75,1
P ₂ O ₅	15,72	0,1092	0	-360	27,33
MgO	10,86	0,001197	208700	-143,84	27
PbO	10,33	0,00318	0	-51,72	68,7
CaO	10	0,00984	108000	-151,7	38,1
CO	6,6	0,0012	0	-26,416	197,7
SO ₃	13,9	6,1	322000	-94,39	70,7

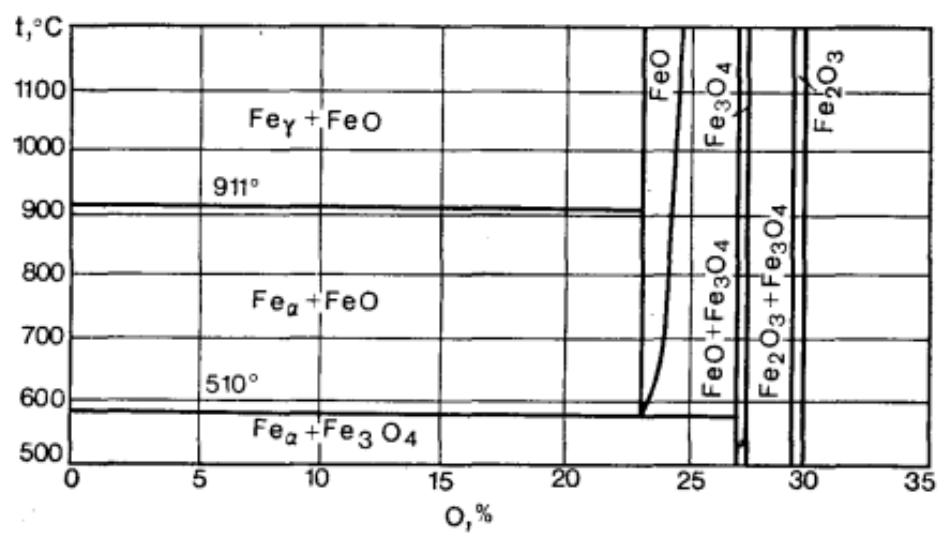


Figura A IV Diagrama Fe-O (Guliáev, 1983).