

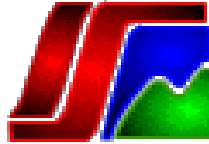
República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
Dr. Antonio Núñez Jiménez
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento Metalurgia-Química

**UTILIZACIÓN DEL POLVO GENERADO EN HORNOS DE ARCO ELECTRICO
COMO OXIDANTE EN LA PRODUCCIÓN DE ACEROS**

**TESIS PRESENTADA EN OPCION AL GRADO DE MASTER EN
METALURGIA**

GUALBERTO ROSALES MARTÍN.

**Moa
2015**



República de Cuba
Ministerio de Educación Superior
Instituto Superior Minero Metalúrgico
Dr. Antonio Núñez Jiménez
Facultad Metalurgia y Electromecánica
Departamento Metalurgia-Química

**UTILIZACIÓN DEL POLVO GENERADO EN HORNOS DE ARCO ELECTRICO
COMO OXIDANTE EN LA PRODUCCIÓN DE ACEROS**

**TESIS PRESENTADA EN OPCION AL GRADO DE MASTER EN
METALURGIA**

AUTOR: Ing. Gualberto Rosales Martín.

**TUTOR: Prof. Titular, José Alberto Pons Herrera, Dr. C.
Prof. Aux. Lic. Carlos Izaguirre Bonilla, Dr. C.
Prof. Titular, Eulicer Fernández Maresma, Dr. C.**

**Moa
2015**

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

En la empresa ACINOX Las Tunas, se generan grandes volúmenes de polvo durante el proceso de fusión en el horno de arco eléctrico, el cual constituye un pasivo ambiental, sin una utilización actual definida. El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del flujo, tiempo y presión de insuflado del polvo reciclado durante el proceso de oxidación en la producción de aceros, con lo que se mitiga la contaminación ambiental. Se determinaron sus propiedades físicas y químicas, se presenta una metodología de cálculo para determinar la composición racional y se exponen los resultados de los cálculos termodinámicos, en el proceso de disociación y oxidación. Se expone la metodología experimental empleada, se evalúa y controla estadísticamente el efecto de las variables de salida en función de las de entrada. Se identificó que el polvo de horno de arco eléctrico está constituido por óxidos, donde prevalece el óxido de hierro. La caracterización termodinámica demostró, que se verifica la disociación de los óxidos contenidos en el polvo, donde el oxígeno liberado se incorporó al proceso de oxidación. El efecto de las variables de entrada sobre el proceso de oxidación se mostraron positivamente, al obtenerse una disminución del oxígeno gaseoso inyectado con el aumento del flujo, el tiempo y la presión de insuflado. Se demuestra que al inyectar 850 kg de polvo promedio, se ahorran 0,11 m³ de oxígeno por kg de carbón oxidado o 0,98 a 1,97 CUC/t de acero líquido producido.

Palabras Claves: Polvos, hornos de arco eléctrico, aceros, termodinámica, oxidación.

SUMMARY

ACINOX company in Las Tunas, large volumes of dust generated during the melting process in the electric arc furnace, which is an environmental liability, without a defined current use. The aim of this study was to evaluate the effect of flow, time and pressure blowing dust recycling during the oxidation process in the production of steel, so that environmental pollution is mitigated. Their physical and chemical properties were determined, a calculation methodology is presented to determine the rational composition and the results of thermodynamic calculations are set forth in the dissociation process and oxidation. The experimental methodology set forth, is evaluated statistically and controls the effect of the output variables based on the input. Identified the powder electric arc furnace consists of oxides, where the iron oxide prevails. The thermodynamic characterization showed that the dissociation of the oxides contained in the dust, where the liberated oxygen joined the oxidation process takes place. The effect of the input variables on the oxidation process were positive, by obtaining a reduction of oxygen gas injected with the increased flow, time and pressure of insufflation. We show that by injecting average 850 kg of powder, 0.11 m³ of oxygen per kg saves oxidized coal or from 0.98 to 1.97 CUC / t liquid steel produced.

Keywords : Powder, electric arc furnaces, steel, thermodynamics, oxidation.

ÍNDICE	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
1 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	8
1.1. Generalidades	8
1.1.1. Evolución histórica del proceso de elaboración de aceros	11
1.1.2. Proceso de elaboración de aceros en Hornos de Arco Eléctrico	13
1.2. Estado del arte	14
1.2.1. Antecedentes y estado actual del tratamiento del polvo generado en los hornos de arco eléctrico	14
1.2.2. Tratamiento de Polvos con Procesos Pirometalúrgicos	19
1.2.2.1. Procesos pirometalúrgicos sin la recuperación de metales	19
1.2.2.2. Procesos pirometalúrgicos con la recuperación de metales	20
1.2.3. Tratamiento de Polvos con Procesos Hidrometalúrgicos	22
1.3. Perspectivas de utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas.....	26
1.4. Estudio teórico de la investigación	27
1.4.1. Fundamentos teóricos de la utilización del polvo generado en los hornos de arco eléctrico.....	28
1.4.2. Termodinámica de las posibles reacciones en el baño metálico	28
1.4.3. Disociación de los óxidos en el baño metálico durante la producción de acero	31
1.4.4. Oxidación de las impurezas en el baño.....	32
Conclusiones parciales	34
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	35
2.1. Toma, selección y preparación de la muestra de polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas	35
2.2. Caracterización física, química y mineralógica del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas	37
2.2.1. Equipos y técnicas utilizados para la caracterización física, química y mineralógica	37
2.2.1.1. Determinación de la composición granulométrica	37
2.2.1.2. Determinación del contenido de humedad.....	38
2.2.1.3. Determinación de la densidad volumétrica	39

2.2.1.4. Determinación del ángulo de reposo natural	40
2.2.1.5. Determinación de la composición química.....	40
2.2.1.6. Análisis mineralógico por Difracción de rayos X.....	42
2.3. Composición racional	43
2.4. Metodología de cálculo termodinámico	45
2.5. Equipamiento empleado en la realización del experimento	46
2.6. Diseño experimental y tratamiento estadístico de los resultados	47
2.7. Metodología experimental	50
2.7.1. Calculo del polvo generado en el horno de arco eléctrico a insuflar en el baño metálico durante el proceso de oxidación del acero.....	52
Conclusiones parciales	56
3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	57
3.1. Caracterización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas	57
3.1.1. Caracterización física (granulometría, densidad volumétrica, ángulo de reposo natural y humedad).....	57
3.1.2. Caracterización química del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas	59
3.1.3. Caracterización mineralógica del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas	61
3.2 Composición racional del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas.....	63
3.3. Cálculos termodinámicos	64
3.3.1. Termodinámica de la disociación de los óxidos que componen el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas.....	66
3.3.2. Termodinámica de las reacciones de oxidación durante la inyección al baño metálico del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas...	68
3.3.3. Constante de equilibrio de las reacciones de oxidación que ocurren en el baño metálico durante el proceso de oxidación con el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas	70
3.4. Cálculos relacionados con el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas.....	72

3.4.1. Masa total de oxígeno contenido en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas en función de la cantidad de polvo inyectado al acero líquido.....	72
3.4.2. Oxígeno utilizado en el proceso de oxidación	72
3.4.3. Resultados experimentales.....	74
3.4.3.1. Influencia de las variables de entrada sobre las variables de salida en el proceso de oxidación en el horno de arco eléctrico	75
3.4.3.1.1. Efecto del flujo de inyección del polvo	75
3.4.3.1.2. Efecto del tiempo de inyección del polvo.....	77
3.4.3.1.3. Efecto de la presión de inyección	80
3.5. Tratamiento estadístico a la base de datos del horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas del año 2015	82
3.5.1. Resultados estadísticos y experimentales	84
3.5.2. Resultados gráficos obtenidos	85
3.5.3. Cálculo del ahorro de oxígeno gaseoso	87
3.6. Interpretación estadísticos de los resultados de las variables de salida	88
3.7. Procedimiento para la utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en la producción de aceros al carbono	93
3.8. Valoración económica	94
3.9. Valoración ecológica	96
Conclusiones parciales	96
CONCLUSIONES GENERALES	98
RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFÍA	100

INTRODUCCIÓN

Las necesidades del mundo en que vivimos exigen al hombre en el transcurrir de los años, la búsqueda del perfeccionamiento de las tecnologías de producción de metales y aleaciones que en su mayoría son procesos continuos que no cesan de contaminar y destruir nuestra madre naturaleza. El hombre lucha por minimizar estos cambios que afectan al medio ambiente, quedando claro que este necesita de condiciones favorables para ejercer los cambios a los que estamos expuestos, sin correr el mayor riesgo posible de agotar o destruir la vida de sus habitantes.

La siderurgia es una de las ramas de la metalurgia más contaminante cuando de producción de metales y aleaciones se trata. La industria del acero, por muchos la más representativa de la siderurgia, genera como proceso tecnológico una cantidad considerable de residuos sólidos y gaseosos que afectan al medio ambiente, siendo los más significativos los volúmenes de escoria y polvos, los que se generan fundamentalmente durante el período de fusión en los hornos de arco eléctrico, pues sin duda alguna, esta vía de producción de acero ha demostrado por muchos ser la más eficiente hasta nuestros días.

Los hornos de arco eléctricos generan gases de escape que al salir arrastran numerosas partículas finas, denominadas usualmente polvo de horno de arco eléctrico, están compuestas por elementos provenientes de los que conforman la carga, encontrándose en los porcentajes mayores el hierro, calcio, silicio, manganeso, cinc y metales pesados como el plomo y el cadmio, que se volatilizan durante el proceso.

La presencia de los metales implica que el polvo se clasifique como residuo peligroso. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), lo hizo así

en 1980 y diversos países y regiones se sumaron posteriormente. La cantidad de partículas generada varía de planta a planta, pero se estima un mínimo de 15 kg/t y un máximo de 25 kg/t. Internacionalmente el polvo, que se arrojaba a la atmósfera a través de las chimeneas perjudicando el ambiente laboral y geográfico, ahora se recupera en las casas de humos. Una vez recuperados surge la interrogante de ¿qué hacer con ellos? Inicialmente, los polvos se depositaron en terrenos propios o en depósitos de terceros. Luego surgió la posibilidad de reciclarlos externamente, a partir del aprovechamiento de su contenido de óxido de cinc. El reciclado interno también ha sido motivo de desarrollos. Es más atractivo en las plantas que producen aceros inoxidables donde se recuperan cromo y níquel.

Países desarrollados siderúrgica e industrialmente como Estados Unidos, Alemania, Gran Bretaña, Japón, Italia, Francia, Noruega y México, son ejemplos a seguir para la búsqueda de vías y métodos que permitan minimizar la carga contaminante de estos procesos y construir una cultura que comience desde el reciclaje de estos productos secundarios hasta su aprovechamiento y transformación en nuestro país.

Los polvos de horno de arco eléctrico generados en las acerías de los países antes mencionados son utilizados principalmente para la obtención de óxido de cinc por métodos pirometalúrgicos en los que se destaca el proceso Waelz, obteniendo un concentrado entre el 54 % y 60 % de cinc. Este producto conocido como óxido Waelz en bruto es expuesto al mercado mundial para ser vendido a las industrias productoras de cinc.

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 peletización 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 inoxidables. 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 tonelada por colada), comenzando con la inyección cuando está fundida la chatarra correspondiente a la primera colada del día.

Mediante la inyección del polvo, aumentan los tenores de cinc y plomo 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 cinc y plomo. Esta reducción en la cantidad de polvos es el beneficio económico más importante para los aceros de construcción mecánica.

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. Se estima que la mayor parte de las plantas recurren a la acumulación de los polvos en depósitos. La legislación, por ejemplo en Brasil, exige que el piso esté impermeabilizado con arcilla, que haya una red de drenaje de agua pluvial y una unidad de tratamiento de efluentes. Una particularidad de algunos países latinoamericanos es el bajo contenido de cinc en el polvo. Esto sucede en las acerías de Brasil, por la práctica de cargar un porcentaje importante de arrabio sólido, pero es aún más importante en acerías de Argentina, Venezuela, Trinidad y Tobago y México, con plantas cautivas de hierro esponja y cargas aún menores de chatarra.

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 micropélets en un tambor rotativo, utilizando polvos de horno eléctrico, laminilla, carbón y melaza como aglomerante. En su experiencia, la fusión de los pallets 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.

Antillana de Acero en La Habana y Acinox en Las Tunas, son las empresas que se dedican a la producción de acero en nuestro país, presentan un sistema de extracción y purificación de polvos y gases con el fin de reducir la carga contaminante al medio ambiente, pero no han sido capaces de darle utilidad a estos

polvos generados en la fusión de la chatarra en el horno de arco eléctrico, generando grandes volúmenes que son depositados en lugares autorizados por el CITMA.

En la empresa Acinox - Las Tunas, se pretende darle utilidad al polvo de horno de arco eléctrico inyectándolo en el baño líquido de acero para emplearlo como oxidante, debido al alto contenido de oxígeno que este presenta, además de recuperar los metales de interés que contiene, así como la disminución de la carga contaminante al medio ambiente. Se hace necesario para la empresa conocer si es posible su empleo como oxidante

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 procesos de producción de aceros y su insuficiente grado de conocimiento que imposibilita su reutilización en el proceso productivo conllevando a la formulación del **problema científico** en relación a: El insuficiente conocimiento del efecto que genera el flujo, tiempo y presión de insuflado del polvo reciclado durante el proceso de oxidación en la producción de aceros en el horno de arco eléctrico en la empresa Acinox – Las Tunas.

El **objeto de estudio** lo constituye el proceso de oxidación en el horno de arco electrico durante la producción de aceros.

El **campo de acción**: Las transformaciones físico – químicas del proceso de oxidación del acero en el horno de arco eléctrico.

Se establece como **objetivo general**: Evaluar el efecto del flujo, tiempo y presión de insuflado del polvo reciclado durante el proceso de oxidación en la producción de aceros en el horno de arco eléctrico en la empresa Acinox – Las Tunas.

Para contribuir al cumplimiento del objetivo general, se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

1. Fundamentar científicamente el empleo del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, como oxidante durante el proceso de producción de aceros, a través del estudio de las variables de entrada al proceso.

2. Establecer un procedimiento tecnológico para el uso como oxidante del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox-Las Tunas en la producción de aceros.

En cumplimiento a los objetivos específicos fue necesario realizar las siguientes **tareas:**

1. Fundamentar el problema científico del tema, mediante la búsqueda y análisis de la bibliografía e información.
2. Elaborar la hipótesis científica para demostrar experimentalmente la posibilidad del uso del polvo generado en el horno de arco eléctrico, como oxidante durante el proceso de producción de aceros.
3. Determinar las características físicas, químicas y mineralógicas del polvo generado en el horno de arco eléctrico, para su utilización industrial como oxidante durante el proceso de producción de aceros.
4. Determinar los parámetros termodinámicos que caracterizan el comportamiento del polvo generado en el horno de arco eléctrico en el rango de temperatura de 1540 °C y 1620 °C.
5. Desarrollar pruebas experimentales a escala industrial en el horno de arco eléctrico, para comprobar la hipótesis científica y fijar las normas y formas de alimentación del polvo, con el propósito de establecer el procedimiento tecnológico para su uso en la producción de aceros.
6. Realizar los cálculos económicos básicos para demostrar la viabilidad técnico – económica del uso del polvo generado en el horno de arco eléctrico como oxidante durante el proceso de producción de aceros y su posible extensión a otras empresas del país.

Sobre la base de lo analizado se plantea la siguiente **hipótesis:** La determinación de los efectos del flujo, tiempo y presión de insuflado del polvo reciclado, sobre el rendimiento de la carga, el tiempo de colada, el consumo de oxígeno y energía eléctrica durante el proceso de oxidación en la producción de aceros en el horno de arco eléctrico en la empresa Acinox – Las Tunas, se puede sustituir parte de oxígeno gaseoso empleado.

Aportes que se esperan de la investigación:

En el aspecto tecnológico:

1. El uso del polvo generado en el horno de arco eléctrico como oxidante en el proceso de producción de aceros.

En lo metodológico:

1. Establecer modelos termodinámicos que permitan conocer el comportamiento de la disociación del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas durante el proceso de producción de aceros.
2. Establecer un procedimiento tecnológico que le permita a las acerías del país (Acinox en Las Tunas y Antillana de Acero en La Habana) el empleo de este desecho como oxidante en la producción de aceros.

En lo social:

1. La posibilidad real de la industria de utilizar un material de desecho, para perfeccionar nuestra tecnología de producción de aceros al carbono.

En lo económico:

1. Ahorrar parte del oxígeno insuflado al horno de arco eléctrico al aprovechar el que está contenido en el polvo generado durante el proceso de producción de aceros.
2. Recuperar los elementos útiles contenidos en el polvo al ser inyectado al horno de arco eléctrico durante el proceso de producción de aceros.

En el aspecto ambiental:

1. El empleo a escala industrial del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas, permitirá eliminar, en un tiempo relativamente corto, un contaminante que por décadas ha afectado el ecosistema de la provincia de Las Tunas.
2. La contribución a la disminución del impacto ambiental en el ecosistema de la ciudad de Las Tunas, enclavado en la provincia Las Tunas, provocado por las acumulaciones de estos residuos al ser extraídos del horno de arco eléctrico y depositados en un espacio reservado para ellos, los cuales hasta la fecha no tienen ningún uso práctico en ninguna esfera de la economía ni social.

Métodos teóricos:

Inducción – Deducción: Permite reflexionar y generalizar, acerca de los principales problemas que trae el polvo generado por los hornos de arco eléctrico y su utilización como oxidante en la producción de aceros o en otras ramas de la economía como en la construcción.

Análisis y síntesis: Para analizar los fundamentos teóricos de los procesos que se estudiaron.

Histórico lógico: para precisar la evolución histórica de la producción de aceros y la utilización del polvo generado por los hornos de arco eléctrico.

Estadístico porcentual: Se utilizó para determinar los porcentajes de los resultados obtenidos.

Métodos empíricos:

Observación participante: Fue necesario para corroborar las necesidades de eliminar el depósito del polvo generado por los hornos de arco eléctrico.

1 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En este capítulo se realiza una búsqueda de información actualizada con respecto a la producción de aceros por vía eléctrica y en especial el empleo del polvo generado durante la fusión como necesidad ambiental e industrial para la sociedad, dada su caracterización como residuo sólido peligroso. Se expone el estado del arte, conceptos y consideraciones teóricas sobre el polvo de horno de arco eléctrico.

La literatura recoge importantes resultados en el campo de la caracterización y la aplicación de métodos para el aprovechamiento del polvo generado en hornos de arco eléctrico. La búsqueda de alternativas que posibiliten la utilización de este desecho, considerado un residuo de la producción de aceros, mediante procesos tecnológicos sin afectar la calidad de los productos, debe significar un reto a los investigadores, para lo cual es necesario fundamentar el problema científico existente, a partir de las contribuciones de la bibliografía consultada.

Se establece el estado del arte en el tratamiento del polvo generado en hornos de arco eléctricos y las perspectivas para su utilización. Se fundamenta el problema científico.

1.1. Generalidades

Se considera oportuno definir los términos empleados en la realización del trabajo para establecer los elementos básicos que se relacionan según el vocabulario que se recogen en la bibliografía consultada.

Acero: es la denominación que comúnmente se le da en ingeniería metalúrgica a una aleación de hierro con una cantidad de carbono variable, entre 0,1 y 2,1 % en peso de su composición, aunque normalmente estos valores se encuentran entre el 0,2 y el 0,3 %, (wikipedia, 2012).

Polvo de horno de arco eléctrico: residuo sólido peligroso generado durante la fusión de la chatarra en el horno de arco eléctrico, contenido principalmente por óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de calcio, óxido de silicio, óxido de plomo y óxido de cinc. La granulometría mayoritaria se encuentra por debajo de un milímetro, (Rosales, 2014).

Residuo peligroso: se refiere a un desecho considerado peligroso por tener propiedades intrínsecas que presentan riesgos a la salud. Las propiedades peligrosas son, toxicidad, inflamabilidad, reactividad química, corrosividad, explosividad, reactividad, radioactividad o de cualquier otra naturaleza que provoque daño a la salud humana y al medio ambiente, (wikipedia, 2012).

Termodinámica: constituye una de las ramas de la química física de más utilidad. Proporciona relaciones exactas entre la energía y las propiedades de los sistemas sin tener en cuenta la información referente a las moléculas o a los mecanismos de los procesos. La termodinámica se aplica a los sistemas en equilibrio y se interesa solo por el estado inicial y el estado final de los procesos, sin tener en cuenta el tiempo (Matos, R. 1986).

Termoquímica: su fin es determinar las cantidades de energía desprendidas o absorbidas como calor durante una transformación, así como desarrollar métodos de cálculo de dichos movimientos de calor sin necesidad de recurrir a la experimentación. Las cantidades de calor producidas al quemarse los combustibles o el valor calorífico de los alimentos son ejemplos muy conocidos de datos termoquímicos (www.clasesdeapoyo.com).

Funciones de estado: Variables que tienen valores definidos para cada estado de un sistema, sin depender de los procesos intermedios por los que haya pasado, solo dependen de los estados inicial y final del sistema (www.clasesdeapoyo.com).

Sistema: Es una porción delimitada del mundo físico (y especificado) que contiene cantidades definidas de sustancia que se consideran bajo estudio (www.clasesdeapoyo.com).

Entalpía (H): Es la energía necesaria para formar un mol de un determinado compuesto a partir de sus elementos, medida, normalmente, en unas condiciones de referencia estándar, 1 atm de presión y una temperatura de 298 K (25 C) (www.clasesdeapoyo.com).

Entropía (S): Es una función de estado que estudia el desorden de los sistemas o dicho de otra forma, la energía degradada, es decir, la energía que no puede transformarse (www.clasesdeapoyo.com).

Energía Libre (G): Es una función de estado que mide la tendencia de un sistema a evolucionar libremente o expresado de otra forma, la variación de energía que un sistema está dispuesto a intercambiar (www.clasesdeapoyo.com).

Ley de Kirchhoff: Se refiere al efecto de la temperatura sobre el calor de reacción. El calor de reacción es la diferencia entre la suma de entalpías de los reactivos y de los productos de la reacción, pero como unos y otros difieren en el calor que absorben al variar la temperatura, por ser distinta su capacidad calorífica, el calor de reacción varía con la temperatura. Si la capacidad calorífica de los reactivos es mayor que la de los productos, el calor de reacción será mayor a temperatura más elevada y, a la inversa, si es mayor la de los productos, el calor de reacción disminuirá al elevar la temperatura. La ley de Kirchhoff dice que: la variación de la cantidad de calor producida en una reacción química, por cada grado que se eleva la temperatura, es igual a la diferencia entre la suma de las capacidades caloríficas molares de los reactivos y de los productos de la reacción (www.clasesdeapoyo.com).

Capacidad calorífica (Cp): es la cantidad de calor requerido para elevar en un grado Celsius la temperatura de una cantidad dada de la sustancia. Se expresa en J/K. La capacidad calorífica de 1 mol de una sustancia se denomina **capacidad calorífica molar** y se expresa en J/mol·K (www.clasesdeapoyo.com).

1.1.1. Evolución histórica del proceso de elaboración de aceros

Aunque no se tienen datos precisos de la fecha en la que se descubrió la técnica de fundir mineral de hierro para producir un metal susceptible de ser utilizado, los primeros utensilios de este metal descubiertos por los arqueólogos en Egipto datan del año 3000 a.C. La China antigua bajo la dinastía Han, entre el 202 a.C. y el 220 d.C., creó acero al derretir hierro forjado junto con hierro fundido, obteniendo así el mejor producto de carbón intermedio, el acero, en torno al siglo I a.c. Junto con sus métodos originales de forjar acero, los chinos también adoptaron los métodos de producción para la creación de acero Wootz, producido en India y en Sri Lanka desde aproximadamente el año 300 a.C. (Joa, 2009).

El hierro para uso industrial fue descubierto hacia el año 1500 a.C., en Medzamor, cerca de Ereván, capital de Armenia. La tecnología del hierro se mantuvo mucho tiempo en secreto, difundándose extensamente hacia el año 1200 a.C. Los artesanos del hierro aprendieron a fabricar acero calentando hierro forjado y carbón vegetal en recipientes de arcilla durante varios días, con lo que el hierro absorbía suficiente carbono para convertirse en acero auténtico. Las características conferidas por la templabilidad no consta que fueran conocidas hasta la Edad Media, y hasta el año 1740 no se produjo lo que hoy día se denomina acero. Los métodos antiguos para la fabricación del acero consistían en obtener hierro en el horno, con carbón vegetal y tiro de aire.

Luego fue Benjamín Huntsman el que desarrolló un procedimiento para fundir hierro forjado con carbono, obteniendo de esta forma el primer acero conocido. El proceso de refinado del arrabio mediante chorros de aire se debe al inventor británico Henry Bessemer, que en 1855 desarrolló el horno o convertidor que lleva su nombre. Esto hizo posible la fabricación de acero en grandes cantidades, pero su procedimiento ha caído en desuso, porque solo podía utilizar hierro que contuviese fósforo y azufre en pequeñas proporciones. En 1857, William Siemens ideó otro procedimiento de fabricación industrial del acero, que es el que ha perdurado hasta la actualidad: descarbonización de la fundición de hierro dulce y óxido de hierro. Siemens había

experimentado en 1878 con la electricidad para calentar los hornos de acero, pero fue el metalúrgico francés Paul Héroult, quien inició en 1902 la producción comercial del acero en hornos eléctricos, método que consistía en introducir en el horno chatarra de acero de composición conocida haciendo saltar un arco eléctrico entre la chatarra y unos grandes electrodos de carbono situados en el techo del horno (Joa, 2009).

Tras la segunda guerra mundial se iniciaron experimentos en varios países con oxígeno puro en lugar de aire para los procesos de refinado del acero. El éxito se logró en Austria en 1948, cuando una fábrica de acero situada cerca de la ciudad de Linz, Donawitz desarrolló el proceso del oxígeno básico o L-D. En 1950 se inventa el proceso de colada continua que se usa cuando se requiere producir perfiles laminados de acero de sección constante y en grandes cantidades (Lawrence, 2009).

Hornos artesanales de pequeño tamaño: utilizados hasta el siglo XIV d.C. Usados para producir aleaciones a partir del calentamiento de una masa de mineral de hierro y carbón vegetal (Lawrence, 2009).

Altos Hornos: utilizados posteriormente al siglo XIV d.C. Hornos de mayor tamaño donde el mineral de hierro de la parte superior se reduce a hierro metálico y absorbe más carbono como resultado de los gases que lo atraviesan. Se obtiene arrabio, el cual se refina para fabricar acero (Lawrence, 2009).

Hornos Bessemer: Se comenzó a utilizar en el año 1855. Emplea un horno de gran altura en forma de pera, que podía inclinarse en sentido lateral para la carga y el vertido. Al hacer pasar grandes cantidades de aire a través del metal fundido, el oxígeno del aire se combinaba químicamente con las impurezas y las eliminaba. El oxígeno se combina con el carbono y otros elementos no deseados e inicia una reacción de agitación que quema con rapidez las impurezas del arrabio y lo transforma en acero (Lawrence, 2009).

Hornos de Crisol Abierto: Su utilización comenzó en 1950. Funcionan a altas temperaturas gracias al precalentado regenerativo del combustible gaseoso y el aire empleados para la combustión. En el precalentado regenerativo los gases que

escapan del horno se hacen pasar por una serie de cámaras llenas de ladrillos, a los que ceden la mayor parte de su calor (Lawrence, 2009).

Hornos de Arco Eléctrico: Se comenzaron a utilizar desde 1902. En algunos hornos el calor para fundir y refinar el acero procede de la electricidad y no de la combustión de gas. Como las condiciones de refinado de estos hornos se pueden regular más estrictamente que las de los hornos de crisol abierto o los hornos básicos de oxígeno, los hornos eléctricos son sobre todo útiles para producir acero inoxidable y aceros aleados que deben ser fabricados según unas especificaciones muy exigentes. El refinado se produce en una cámara hermética, donde la temperatura y otras condiciones se controlan de forma rigurosa mediante dispositivos automáticos. En las primeras fases de este proceso de refinado se inyecta oxígeno de alta pureza a través de una lanza, lo que aumenta la temperatura del horno y disminuye el tiempo necesario para producir el acero. La cantidad de oxígeno que entra en el horno puede regularse con precisión en todo momento, lo que evita reacciones de oxidación no deseadas (Lawrence, 2009).

1.1.2. Proceso de elaboración de aceros en Hornos de Arco Eléctrico

Enríquez, et al, (2009) plantea que la fabricación del acero en horno eléctrico se basa en la fusión de la chatarra 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, entre 15 y 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. El proceso de fabricación se divide básicamente en los siguientes procesos:

Fase de fusión: Una vez introducida la chatarra en el horno, los agentes reactivos y los formadores de escoria (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 oxidación: La misma se verifica empleando un agente oxidante, que puede ser sólido o gaseoso, con el fin de realizar la combustión del carbón hasta los valores deseados según el tipo de acero a producir. El oxidante más utilizado debido a su alta disponibilidad, alta pureza y fácil empleo es el oxígeno en estado gaseoso.

Fase de afino: En esta se analiza la composición del baño fundido y se procede a la eliminación de impurezas y elementos indeseables (silicio, manganeso, fósforo, etc.).

Fase de calentamiento: Tiene como propósito lograr la temperatura adecuada del acero para el vertido a la cazuela o cuchara y darle el tratamiento en el agregado metalúrgico siguiente.

1.2. Estado del arte

1.2.1. Antecedentes y estado actual del tratamiento del polvo generado en los hornos de arco eléctrico

Los polvos generados en la industria del acero a nivel mundial representan entre el 1 y el 3 % del acero producido, lo que constituye un grave problema de contaminación ambiental, al clasificar como desecho peligroso por su composición química, fundamentalmente entorno al cinc, plomo y cadmio presentes en su composición química. El peligro contaminante alcanza su mayor expresión en los países subdesarrollados, precisamente por los costos de tratamiento que requieren para su estabilización, aislamiento o tratamiento en su reutilización.

Durante el desarrollo de la búsqueda y consulta bibliográfica se conoció la evolución y tendencias en el tratamiento de los polvos de horno de arco eléctrico en las distintas regiones del mundo, observándose que las mismas poseen alto grado de coincidencia en lo referente a la necesidad de su tratamiento para evitar la contaminación ambiental y recuperar los elementos útiles presente.

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 refiriéndose a las tecnologías empleadas para evitar que los elementos contaminantes lleguen al horno siendo el deszincado químico la que mejores perspectivas presenta, desarrollada por la American Iron Steel Institute y Argonne National Laboratories (ANL). En otra dirección la investigación enfoca el tema en relación a inyectar el polvo en el horno de arco eléctrico con el propósito de aumentar la concentración del óxido de cinc (ZnO) desde un 15 a 25 % hasta un 40 a 45 % para emplearlo como materia prima en la obtención de un óxido de cinc (ZnO) más concentrado o cinc (Zn) metálico empleando la tecnología Waels o por vía hidrometalúrgica tanto en medio ácido como básico. No hacen referencia ni lo estudian como oxidante.

En el artículo referente a la utilización del polvo de acería en hornos de arco eléctrico de Tápanes et al, 2001, se hace un estudio del empleo del polvo en la producción de briquetas para su posterior empleo como material de carga de los hornos y como material para la producción de asfalto. No hacen referencia ni lo estudian como oxidante.

Estudios hidrometalúrgicos del polvo de horno de arco eléctrico desarrollados por Penso (2009), revelaron la capacidad de lixiviación del óxido de cinc (ZnO) y el óxido de cinc (PbO) con el empleo de ácido tartárico, alcanzando 85 % de cinc (Zn) lixiviado y un 9,8 % de plomo (Pb) lixiviado después de 4 h. No se aborda el tema con el enfoque de oxidante en la producción de acero.

Gutiérrez, en el 2014, desarrolla un estudio investigativo 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 Waels.

Existen otras tecnologías para tratar el residual polvo de horno de arco eléctrico como es la patentada por Fernández (2010), la cual consiste en adicionar residuo a

un horno de inducción con electrodo de fusión acoplado al mismo, permitiendo la obtención de un concentrado de óxido de cinc (ZnO) con más de 85 % a costos competitivos y con eficacia, además de permitir recuperar los metales presentes.

En Mexicana de Cobre se han desarrollado trabajos para la reutilización de los polvos generados en los hornos de arco eléctrico de la misma por la vía pirometalúrgica reinyectándolos al horno eléctrico para recuperar los elementos metálicos y concentrar el cinc en el polvo saliente así como por la vía hidrometalúrgica, obteniendo resultados similares a los relacionados con la producción de acero. No abordan su empleo como oxidante

El cinc puede utilizarse como suplemento de fertilizantes y micronutrientes para animales en forma líquida. Las leyes ambientales en los Estados Unidos de América (EUA) permiten el uso de los polvos de arco eléctrico directamente como fertilizante dadas las altas concentraciones de cinc, más del 25 %, el cual se considera un nutriente esencial y que además ayuda en el control de ciertas enfermedades en las plantas. Sin embargo, es necesario tratar previamente el polvo con ácido sulfúrico para producir sulfato de cinc monohidratado, el cual es soluble en agua, filtrar la solución enviando los residuos sólidos compuestos de hierro, plomo, cadmio y cinc en forma de ferrita para ser dispuestos apropiadamente como residuos peligrosos. El cinc soluble puede entonces utilizarse en su forma líquida o sólida al ser precipitado, como suplemento en los fertilizantes. Cuando se utiliza en su forma líquida también puede usarse como micronutriente para animales. Por supuesto que este tipo de mercado está en función de la concentración de zinc en los polvos y los elementos tóxicos que se disuelven (US EPA, 1991; US EPA RCRA).

Durante un estudio por Delvasto et al. (2011), se concluye que los polvos de acería estudiados (generados en operaciones de hornos de arco eléctrico cuyos patrones de carga se basan en la fusión de mineral de hierro sometido a reducción directa o conocido por DRI), presentan un contenido en metales pesados (específicamente cinc y plomo), que puede llegar a ser hasta seis veces menor que el que presentan polvos de acería producidos en operaciones convencionales de fusión de chatarra.

Sin embargo, en lo referente a la morfología del material y fases mineralógicas presentes, el carácter general de los polvos provenientes de la fusión de DRI no difiere en demasía de los polvos provenientes de la fusión de chatarra, ya que los procesos térmicos, termodinámicos y cinéticos son, en ambos casos, básicamente los mismos. Referente a la capacidad de lixiviación del cinc y del plomo presente en los polvos de hornos de arco eléctricos venezolanos, bajo condiciones similares a las existentes en suelos, se encontró que varía entre 80 y 16 mg de metales pesados por kilogramo de residuo, determinándose que el agua, por sí sola, es capaz de movilizar estos metales durante su percolación a través del residuo. Finalmente, el ácido cítrico, se mostró capaz de frenar la lixiviación de estos metales, lo que lo convierte en un agente interesante a adicionar en el sistema de deposición del residuo, para disminuir la velocidad de lixiviación del Zn y del Pb.

En la Escuela Politécnica Nacional de Quito Ecuador se utilizó polvos de acerías en la producción de bloque y adoquines (Nicolalde, 2008), obteniéndose resultados de resistencia similares o superiores a los obtenidos empleando solamente cemento. Esto valida a este residual como un material alternativo en la producción de elementos estructurales para la construcción y los viales.

Caballeros en el 2011, estudió los residuales de la producción de aceros eléctricos, polvo y escorias, y determinó que el tratamiento previo a la disposición final sugerido para la escoria de fusión es la reducción de volumen y cribado que ayuda en la búsqueda de otros usos o en la disminución de los requerimientos de espacio para su disposición final. En el caso de la escoria de afino se sugiere el método de solidificación, el cual consiste en un proceso de encapsulado, que puede también incluir a la escoria de fusión posterior al tratamiento de reducción de volumen. Por último, la sugerencia para el tratamiento de polvos de hornos es la extracción del cinc para la posterior utilización en otros procesos de la planta.

El trabajo realizado por Ros (2012) establece la relación del cinc con la industria del acero donde refleja que el 47 % del que se produce a nivel mundial se emplea en la galvanización propiciando esto la existencia de altas concentraciones del mismo en

el polvo de horno de arco eléctrico sobre los que refiere que su tratamiento para la extracción del cinc es sobre la base de los procesos pirometalúrgicos, fundamentalmente el Waels, e hidrometalúrgicos, los cuales resultan los más eficientes. Finalmente sugiere que las tendencias tecnológicas se encaminen a la búsqueda de procesos de mayor eficiencia y rentabilidad para el tratamiento de los residuos.

El aumento de la producción de acero por la vía hornos eléctricos de arco, la tendencia a revestir las chapas de acero con cinc para prevenir su corrosión, aumentando así la proporción de chatarra galvanizada a disponer en el futuro, más las exigencias ambientales crecientes, son factores que permiten prever que el reciclado de los polvos de hornos eléctricos de arco seguirá creciendo más allá de la coyuntura actual. Refiere las variadas alternativas disponibles, las cuales tienen un costo, reflejando datos a nivel mundial y por países referentes a la cantidad de polvo de horno eléctrico generado, que cantidad se trata y que tecnología emplean dónde se destaca la Waels, adamas aborda el tema de la colaboración entre las industrias del cinc y del acero, los desarrolladores de tecnología y los proveedores de equipamiento con el fin de aliviar la carga y aportar soluciones sustentables con beneficio para las empresas y la comunidad (Madías, 2013).

Ricauerte et al. (2013) desarrollan su investigación sobre la recuperación del cinc 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 cinc 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 cinc a partir de la solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 44,3 % a partir de la solución de ácido clorhídrico (HCl).

Pons y Hernández en 1997, demostraron la posibilidad del empleo de los escombros lateríticos del yacimiento Atlántico como material oxidante del carbono en la elaboración de aleaciones ferrosas. Los resultados obtenidos en el proceso de descarburización fueron mejores en el horno de arco eléctrico que en el de inducción, con un rango de oxidación del carbono entre 0,04 y 0,19 % para la clase de tamaño – 4 + 2 mm. En la investigación no se establece el procedimiento para la utilización de esta materia prima en calidad de oxidante, lo que limita la propuesta de uso.

Ramírez et al (2002; 2006) demostraron que con las partículas mayores de 0,83 mm de los escombros de Zona A, se alcanzan mejores resultados en la descarburización del acero ACI HK-40. Los autores refieren que no es necesario incluir una etapa de lavado en el esquema de preparación mecánica, lo que elevaría los costos de las operaciones del beneficio de esta materia prima. No se estableció el mecanismo de oxidación con el uso de estos escombros, lo que evidencia la necesidad de profundizar en el estudio de los fenómenos físico - químicos (termodinámicos y cinéticos), que pueden tener lugar cuando estos escombros interactúan con el baño líquido.

Esto confirma que para la reutilización industrial de los polvos residuales generados en los hornos de arco eléctrico durante la producción de acero, existen actualmente en el mundo dos tendencias básicas para el tratamiento, por la vía pirometalúrgica y por la vía hidrometalúrgica.

1.2.2. Tratamiento de Polvos con Procesos Pirometalúrgicos

Los tratamientos pueden clasificarse en dos grupos principales: Uno sin la recuperación de metales y el otro con la recuperación de metales.

1.2.2.1. Procesos pirometalúrgicos sin la recuperación de metales

Tal es el caso de la técnica de vitrificación, que consiste en la incorporación del polvo generado en los hornos de arco eléctrico en una estructura silicosa (Docstoc, 2011)

con la finalidad de generar un residuo estable no lixiviable y fácil de disponer al medio ambiente.

Desventajas de estos procesos

- a) Existe una pérdida neta de metales valiosos.
- b) La cantidad de polvos que se adicionan a la estructura es pequeña, debido a la existencia de algunos compuestos en los polvos como son los óxidos de hierro y zinc que actúan como modificadores de estructura eliminando así su carácter estable.
- c) Los hornos donde se lleva a cabo la adición de polvos carecen de un dispositivo para el mezclado, afectando la vitrificación al existir una composición química muy variable al ser adicionados.

A nivel comercial ha sido probado por dos grupos, uno de ellos es *Glassification International* (GI) de la compañía *Oregón Steel* ubicada en Portland, Oregón y, la otra por Inorganic Recycling (IR) de Nucor Steel en Hickman, Arkansas y quienes ya no se encuentran en operación (Ruetten, 2006).

En el 2008 inició en operaciones bajo el mismo concepto de la vitrificación la empresa *International Melting and Manufacturing* en La Porte Indiana utilizando un nuevo diseño de horno donde se ha mejorado el mezclado, del polvo generado durante la producción de aceros en hornos de arco eléctrico, en el baño fundido de estructura silicosa. Sin embargo, dado que existe muy poca información publicada el éxito de esta permanece desconocido. (Southwick, 2010).

1.2.2.2. Procesos pirometalúrgicos con la recuperación de metales

Los procesos pirometalúrgicos básicamente consisten de tres etapas principales:

- 1) La recepción, mezclado y poleitización de los polvos para ser alimentados al horno,

2) La separación de los óxidos de cinc, plomo, cadmio y halógenos del hierro al ser volatilizados por acción del calor en presencia de agentes reductores como son el carbón sólido o monóxido de carbono.

3) En dos etapas complejas, que son: la condensación de los diferentes compuestos volatilizados y separación-purificación de los metales pesados para la obtención del cinc y enriquecimiento del residuo de hierro. (Donald, 1996).

La tecnología de recuperación de metales por alta temperatura (HTMR) ha sido la más utilizada históricamente (Downey, 1991) comercializada desde hace 80 años y en la que su pieza fundamental es el horno rotatorio WAELZ, por supuesto esta opción también ha sido favorecida gracias a que la Agencia de Protección al Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) en 1991 estableció que es la mejor para el tratamiento de polvos de arco eléctrico que contienen más del 15 % de cinc. (US EPA, 1991). Siendo así que durante el periodo 1992-1996 alrededor del 64 % de los polvos de arco eléctrico generados en los Estados Unidos, fueron procesados con esta tecnología. (Southwick, 2010), y en la actualidad son procesados el 80 % de los polvos generados en el mundo. En los Estados Unidos de América la compañía Horsehead Industries tiene tres plantas operando y una más en el proceso de construcción mientras que en México esta Cinc Nacional quien además recientemente adquirió a la compañía Steel Dust Recycling.(Southwick, 2010).

A consecuencia de que la cantidad de polvos generados en la industria del acero se ha ido incrementando con los años, de la misma manera que su contenido de cinc, en Estados Unidos de América la Agencia de Protección al Medio Ambiente (EPA) ha convocado a la comunidad metalurgista a generar nuevos procesos de tratamiento de estos residuos. Algunos de los nuevos procesos pirometalúrgicos son: Horno Rotatorio (RHF), Horno Plasma y Horno Shaft. Básicamente las diferentes tecnologías de este tipo de procesos difieren en dos aspectos, primero, en el método empleado para la generación del calor, y segundo en el tipo de compuesto de cinc formado. Los principales inconvenientes son: altos costos de producción, consumo elevado de energía dado que trabajan a temperaturas por encima de los 1473 K y

como utilizan tecnología de horno rotatorio, su economía depende de la cantidad de polvos procesada; asimismo, como la cantidad generada en cada fundición es pequeña, ya que sólo entre el 1 y el 3 % de la carga del horno eléctrico se convierte en polvo, deben de recolectarse residuos de diferentes fuentes para luego ser transportadas hacia el lugar de tratamiento lo que equivale a costos adicionales de 80 a 125 USD/t, asimismo, a la existencia de problemas derivados por transportación dado que se trata de un residuo peligroso (Barret, 1992).

1.2.3. Tratamiento de Polvos con Procesos Hidrometalúrgicos

Los procesos hidrometalúrgicos tienen como principal ventaja que pueden desarrollarse en el sitio de la generación de los polvos. Algunos de los agentes lixiviantes que han sido utilizados son:

1) Ácido acético

Este método disuelve el óxido de calcio formando un acetato de calcio y enseguida es lixiviado con una solución de amonio a fin de remover el cinc del residuo. (Golab, Z., Iowska, M., 1988). El cinc es precipitado con dióxido de carbono formando así carbonato de cinc básico, mientras que el residuo final es lixiviado con ácido acético caliente a fin de extraer el plomo. La solución de acetato de calcio se hace reaccionar con ácido sulfúrico a fin de producir sulfato de calcio y regenerar la solución de ácido acético. El plomo y los metales pesados en solución son precipitados con ácido sulfhídrico generándose un residuo sulfuroso (Barret, 1992).

2) Ácido Clorhídrico

El proceso Terra Gaia tiene la posibilidad de disolver tanto el óxido de cinc (ZnO) como la ferrita de cinc ($ZnFe_2O_4$) al utilizar como medio de lixiviación el ácido clorhídrico férrico ($HCl-FeCl_3$) a 448 K. Para este estudio se utilizaron polvos de arco eléctrico que contenían 18,5 % de cinc y 8,84 % de plomo. El polvo es mezclado y agitado con una solución de cloruro ferroso producido mediante la reacción de chatarra de fierro con cloro gaseoso, enseguida la pulpa se inyecta a una autoclave a una temperatura de 448 K, en la que además se adiciona oxígeno a fin de oxidar el

cloruro ferroso a férrico, el cual se hidroliza mayormente a esta temperatura para también producir ácido clorhídrico. Este ácido ataca tanto al óxido de cinc como a la ferrita; así también cualquier agente de cloruro férrico residual reacciona rápidamente con el óxido de cinc. Pruebas preliminares mostraron haber logrado extracciones de cinc y plomo hasta el 98 %, por lo que en el Proceso Terra Gaia se propuso purificar las soluciones lixiviantes con sulfuros formando así precipitados de sulfuro de cinc y plomo. Presumiblemente, el hierro presente en los polvos como óxido férrico pasan a través de la autoclave inalterado siendo posible reciclarlo a las plantas de acero. (Kamali, M., Gibb, B., 2004).

3) Ácido Sulfúrico

Por la facilidad que tiene este agente para disolver al cinc, el cual se encuentra en forma de óxido de cinc, en Mexicana de Cobre se realizaron algunas pruebas con este reactivo, logrando al lixiviar los polvos con soluciones de 200 g/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) hasta un 98 % de extracción del cinc, con la inconveniencia de que además se disolvían en gran proporción otros metales como: arsénico, cobre, cadmio, hierro, antimonio y en muy baja proporción bismuto. Esta alta concentración de metales en la solución lixiviante provocó serios problemas de separación sólido-líquido y la necesidad además de considerar en la etapa de purificación algún reactivo que precipitara selectivamente al metal de interés (Havlik, T. et al., 2006).

Así también una muestra de polvos de arco eléctrico que contenía 22 % cinc y 3 % de plomo se trató por lixiviación con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, desde 0.1 mol/L a 2 mol/L, en un rango de temperatura de 291 a 334 K encontrándose que para las especies de cinc la velocidad de reacción del cinc es virtualmente independiente del rango de concentración de ácido sulfúrico utilizado, en contraste con la lixiviación de las especies de hierro, donde la velocidad de reacción si depende de la concentración del ácido. La eficiencia lograda para el cinc fue del 90 % mientras que para el hierro resultó entre el 20 y el 50 %, dependiendo de la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura utilizada (Cruells, 1992).

La mejor técnica de recuperación se logra con la electrolisis, aunque con bajo rendimiento, debido a las interferencias provocadas por el hierro y los halógenos (cloro y flúor) presentes en el licor. Otro inconveniente es que no hay extracción de plomo al quedar en el residuo de la lixiviación como sulfato de plomo (Havlik, t. et al., 2006).

4) Ácido Nítrico

Aun cuando en Japón los polvos de arco eléctrico generados durante el procesamiento del acero son tratados mediante procesos pirometalúrgicos, se realizó un estudio a nivel de laboratorio utilizando el ácido nítrico como agente lixivante. Se lixivió 1 g de polvo en 100 mL de ácido nítrico al 2 % de volumen a 303 K con una velocidad de agitación de 200 rpm, obteniendo que en tan solo 20 minutos la solución se saturó de cinc extrayendo el 50 % del contenido en el polvo, y aunque no se logra extraer el cinc presente en la ferrita de cinc, si se logró controlarse al mínimo la extracción de hierro gracias al uso de una solución lixivante suave, con un control de pH alrededor de 4,0. La solución lixivante se purifica mediante la electrolisis obteniendo cinc u óxido de cinc y la solución de ácido nítrico es regenerada en el ánodo. (Nakamura, 2008).

5) Carbonato de Amonio Amoniacal (AAC)

Con el antecedente de que el óxido de cinc es soluble en este agente, se desarrollaron algunos trabajos de laboratorio con polvos de hornos eléctricos que contenían bajas concentraciones de cobre y arsénico. Se obtuvieron extracciones de cinc del 90 al 96 %, cobre del 50 al 80 % y del arsénico al 60 %, quedando el plomo en el residuo como carbonato de plomo. El cobre podía recuperarse ya sea con extracción por solventes o por precipitación con polvo de cinc, mientras que el cinc se purifica con dióxido de carbono formando un precipitado de cinc. El arsénico no fue posible eliminarlo selectivamente de la solución, reportándose una gran cantidad en la primera cosecha del precipitado de cinc (Kamali, M., Gibbs, B., 2004).

6) Cloruro de Amonio

La firma Engitec Impianti SpA de Italia ha desarrollado y puesto en operación en la planta Ezinex, un proceso enfocado a la recuperación de cinc al disolver los polvos con un electrolito débil de cloruro de amonio. En ésta solución, se disuelve el cinc y los metales pesados que se encuentran presentes como óxidos. El licor rico en cinc se purifica mediante una reacción de cementación selectiva, donde se precipitan los metales pesados generando cemento, principalmente de plomo (70 %), que se envía a la refinera de plomo. El cinc de la solución de purificación se recupera por electrodeposición en cátodos de titanio logrando un producto del 99 al 99,5 % de pureza (Kamali, Gibb, 2004).

El inconveniente de esta opción es que el cinc que está presente como ferrita ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) no es soluble, por lo que es necesario regresarlo a la corriente de polvos. En 1998, inició la operación la compañía Florida Steel con tecnología de Metal Recovery Technologies, donde se utiliza el mismo agente lixivante, pero con una etapa de pretratamiento con un horno rotatorio, con la finalidad de reducir la ferrita y hacer al cinc totalmente recuperable. La cantidad mínima de residuos de hierro que quedan son enviados nuevamente a tratamiento con polvos. El cinc se obtiene como un óxido de cinc de alta pureza a través de la formación de un producto intermedio de oxiclورو de cinc (Southwick, 2010). La principal dificultad con los agentes anteriores es el lograr la selectividad de extracción de los dos elementos que se encuentran presentes en mayor proporción en los polvos, el cinc con respecto al hierro y al cobre en el caso del polvo procedente de esta industria. Un agente lixivante que puede remediar esta problemática es el hidróxido de sodio:

7) Hidróxido de Sodio

Al reconocer las bajas solubilidades del hierro y cobre, así como la gran disolución de los óxidos de plomo y cinc en este reactivo (Kamali, Gibb, 2004), se desarrollaron algunas propuestas de lixiviación de compuestos de cobre y plomo (Havlik, T. et al., 2006) y polvos de arco eléctrico en fundiciones de hierro y carbón (Havlik, T. et al., 2006) a nivel de laboratorio, hasta nivel piloto, construyéndose dos plantas, una en

Nueva Jersey (Barett, 1992) y otra en Francia (Havlik, et al., 2006). Aun cuando ambas fueron abandonadas debido a una combinación de problemas técnicos y económicos, sigue siendo una alternativa muy atractiva.

Con la finalidad de lograr extraer el cinc presente en la ferrita de cinc ($ZnO.Fe_2O_3$) utilizando este mismo agente, se presentó un proceso hidrometalúrgico integrado que involucre una primera etapa de hidrolizado con agua en una relación 1:1 de polvos y agua, enseguida es fundido con sosa caustica a 623 K por una hora, y seguido de la lixiviación con solución de hidróxido de sodio de concentración 5 mol/litro durante 42 horas a temperatura ambiente y con una relación solido/liquido de 1:4. Los polvos de hornos de arco eléctrico probados contienen 25 % de cinc, 1,8 % de plomo y 33 % de hierro y se encontró que solo el 38 % del cinc y 68 % de plomo pueden extraerse de los polvos cuando estos fueron tratados directamente con la solución de sosa cáustica, sin embargo la lixiviación de cinc y plomo se vieron incrementada hasta en un 98 % y 80 % respectivamente, una vez que el polvo fue hidrolizado y fundido directamente con el hidróxido de sodio, seguido de la lixiviación con sosa cáustica. La solución que contenía ambos metales fue tratada con una solución de sulfuro de sodio a fin de precipitar selectivamente el plomo y luego someterlo a electrolisis para producir polvo de cinc con una pureza del 99,95 %. (Youcai, 2000).

1.3. Perspectivas de utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

Los oxidantes gaseosos ofrecen ventajas con relación a los oxidantes sólidos, pues su utilización garantiza una mayor interacción con la masa de metal líquido, lográndose una rápida descarburización y eliminación de impurezas que disminuyen gradualmente las propiedades físicas y mecánicas de los aceros. No obstante, los oxidantes sólidos como es el caso de los minerales de hierro y las escamas de laminación, han sido empleados para este fin. En relación a los primeros, el contenido mínimo de óxido de hierro (III) debe ser 90 % y bajos contenidos de dióxido de silicio y fósforo. Además, es condición necesaria un tamaño de partículas adecuado para lograr una buena interacción con el baño metálico fundido, evitando la

presencia de partículas finas que se pierden en forma de polvo y disminuyen la eficiencia de la descarburización. (Rodríguez, 1989).

La utilización de materias primas regionales que contribuyan a la disminución de los costos de producción, sin afectar la calidad de los productos, es una de las directivas del estado cubano. En tal sentido, investigadores en el municipio de Mao (Ramírez, et al, 2000; 2001; 2002; 2003; 2006) han realizado estudios con el propósito de utilizar los escombros lateríticos de Zona A, por sus características, en la producción de aleaciones ferrosas en hornos de arco eléctrico. La utilización de estos desechos mineros contribuiría a reducir los costos de producción de los aceros en las acerías del país y en los talleres de fundición, por sustitución de materiales que se utilizan como oxidantes. A la vez que contribuiría a atenuar la contaminación ambiental en la región de Moa en este caso.

A partir de los estudios y referencias internacionales sobre las características y usos dados a los polvos generados en los hornos de arco eléctrico en el mundo y por su semejanza en composición química, este residual puede ser estudiado para su empleo en la industria del acero cubano como oxidante.

1.4. Estudio teórico de la investigación

Los materiales usados para la producción de aceros en hornos de arco eléctrico, deben poseer características químicas acordes con la marca de acero que se desea obtener, para garantizar la calidad de la aleación (Rodríguez, B., 1989). En el caso del acero SAE-1030, se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición química exigida para el acero SAE-1030

Contenido de los elementos (%)								
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Co
0,28-0,35	0,15-0,35	0,70-0,90	≤ 0,045	≤ 0,04	≤ 0,20	≤ 0,15	≤ 0,40	trazas
Al	Ti	V	W	Pb	Sn	As	B	Fe
trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	trazas	Balance

1.4.1. Fundamentos teóricos de la utilización del polvo generado en los hornos de arco eléctrico.

Una adecuada selección de los métodos y técnicas para caracterizar los materiales a emplear en la producción de los aceros, garantizará la confiabilidad de los resultados. La combinación de técnicas como Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), Fluorescencia de rayos X (FRX), Cuantómetro de Emisión óptica, Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), constituye una herramienta eficaz para la caracterización de materiales (García et al, 1989; Ballester et al, 1999; Englert y Rubio, 2005; López et al, 2008). Con la utilización de dichas técnicas, es posible caracterizar estos polvos para su evaluación como oxidantes en hornos de arco eléctrico en la industria del acero.

1.4.2. Termodinámica de las posibles reacciones en el baño metálico

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. La extensión con la que transcurren estos procesos, así como su espontaneidad, pueden ser examinadas mediante el análisis termodinámico de las reacciones químicas que intervienen (Ramírez, 2009).

El mecanismo de oxidación establecido, cuando se emplean minerales de hierro en calidad de oxidante de los aceros, se ilustra en la figura 1.1, el que se desarrolla en tres etapas.

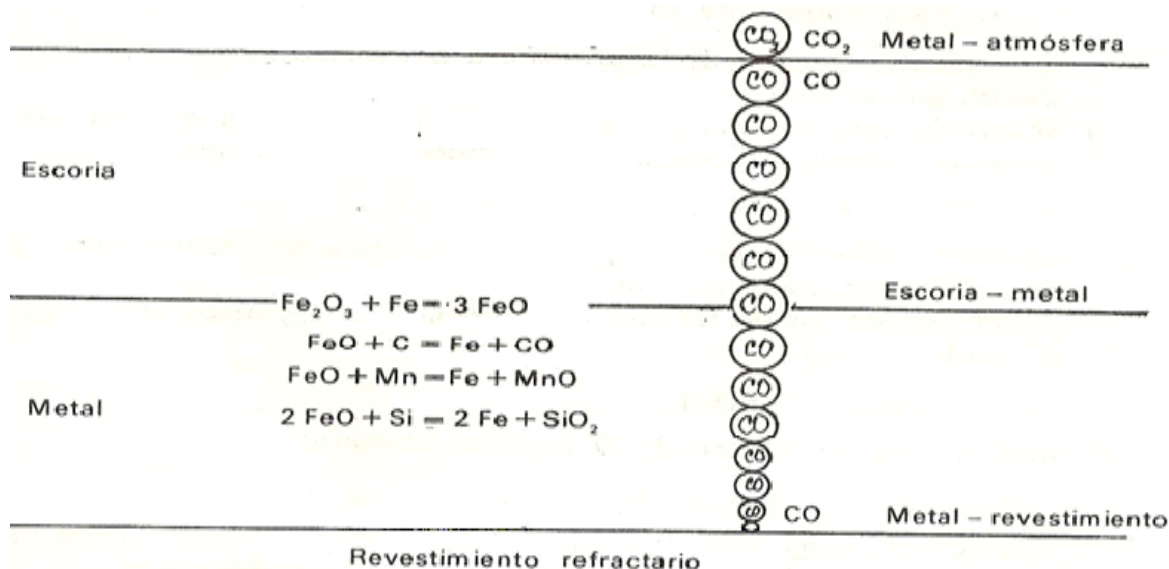
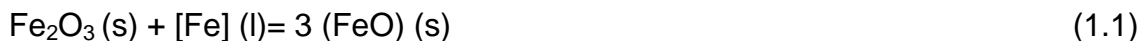


Figura 1.1. Mecanismo de oxidación con la utilización de los minerales de hierro. (Smirnov, 1984).

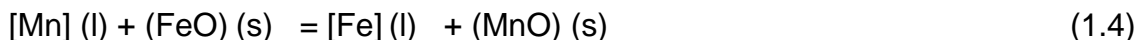
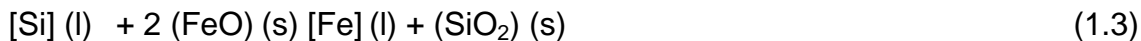
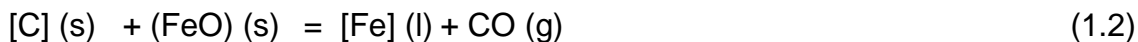
En la primera etapa, los óxidos superiores de hierro contenidos en el mineral de hierro empleado, se difunden hacia la interface metal-escoria, donde se reducen hasta óxido de hierro (II) por la interacción con el hierro líquido, según la siguiente reacción:



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, 1984; Rodríguez, 1989).

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). La temperatura de descomposición de este óxido es 1350 °C (1623 K) (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 1.1.

La temperatura al final de la fusión en los hornos de arco eléctrico, es decir, durante la descarburización, oscila entre 1540 y 1620 °C (1813 y 1893 K), más usualmente entre 1560 y 1600 °C (1833 y 1873 K). Este es el intervalo adecuado para que en el proceso de descarburización, la oxidación del carbono contenido en el baño metálico se desarrolle en gran extensión (Rodríguez, 1989). Si unido a esto, se considera que el perfil de temperatura para la producción de la mayoría de los aceros oscila entre 1400 y 1700 °C (1673 y 1873 K), se puede evaluar termodinámicamente la ocurrencia de las reacciones en el baño metálico, en el intervalo de temperaturas entre 1300 y 1700 °C (1573 y 1973 K) según el mecanismo descrito.

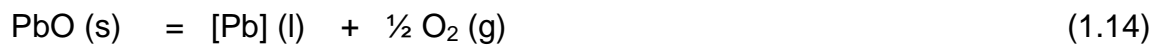
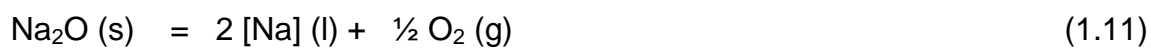
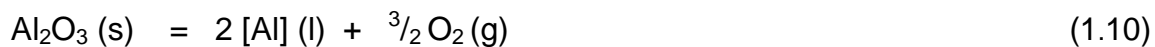
Entre 1500 y 1600 °C (1773 y 1873 K), prácticamente todos los óxidos presentes en el polvo generado en los hornos de arco eléctrico, se encuentran en estado sólido, con excepción del óxido de hierro (III) que se encuentra por encima de su punto de fusión y el óxido de hierro (II), producto de la reacción 1.1, se encuentra en estado

líquido. A temperaturas superiores a 1500 °C (1773 K), 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.

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

En el análisis termodinámico (Glasstone, S., 1987 y www.clasesdeapoyo.com), se estudian las posibles reacciones de disociación en el baño líquido de los hornos de arco eléctrico.

Las reacciones presente son las siguientes:



Para la evaluación termodinámica se utiliza la ecuación de Gibbs Helmholtz 1.1, la que nos permite determinar teóricamente si es posible o no la verificación de las

reacciones en el rango de temperatura experimentado, 1540 a 1620 °C (1813 a 1893 K).

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o \quad (1.1)$$

Al evaluar en el intervalo de temperaturas entre 1540 a 1620 °C (1813 y 1893 K), la ecuación de Gibbs Helmholtz ampliada queda de la siguiente manera

$$\Delta G_T^o = \left(\Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \left(\Delta a + T \cdot \Delta b + \frac{\Delta c}{T^2} \right) dT \right) - T \left(\Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \frac{\Delta c}{T^3} \right) dT \right) \quad (1.2)$$

Como herramientas de cálculo se utilizaron los softwares: MAPLE, Versión 7,0 y Microsoft Excel, 2000.

1.4.4. Oxidación de las impurezas en el baño

La oxidación del carbono y de las 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 (Según Glasstone, S., 1987 y www.clasesdeapoyo.com).

Las reacciones de oxidación del carbono y demás elementos en el baño metálico, con el oxígeno liberado producto de la disociación de las reacciones 1.7, 1.8, 1.9, 1.11, 1.12, 1.14, 1.16; se representan a continuación:





De igual modo que en el acápite 1.4.3., para la evaluación termodinámica se utiliza la ecuación de Gibbs Helmholtz 1.2, la que nos permite determinar teóricamente si es posible o no la verificación de las reacciones descritas en el rango de temperatura experimentado, el que se encuentra entre 1540 a 1620 °C (1813 a 1893 K).

A partir de la ecuación isoterma de reacción (Guerásimov 1971; Glasstone 1987), se puede determinar la constante de equilibrio que caracteriza a cada reacción:

$$\Delta G = - RT \ln K_e \quad (1.3)$$

Donde:

ΔG : Variación de energía libre, kJ/mol

R: constante universal de los gases, 8,314 J/mol.K

T: temperatura, K

K_e : constante de equilibrio

De la expresión 1.3 se obtiene que:

$$\ln K_e = - \Delta G / R T \quad (1.4)$$

Si se sustituye la expresión (1.12) en (1.15) se obtiene:

$$\text{Log} K_e = - \frac{\Delta H_r}{2,303RT} + \frac{\Delta S_r}{2,303R} \quad (1.5)$$

Al aplicar la expresión (1.5) a las reacciones desde la 1.11 a la 1.16, se puede determinar la influencia de la temperatura en la oxidación del carbono y demás impurezas.

Conclusiones parciales

1. A partir de las fuentes bibliográficas consultadas, se presentan las insuficiencias detectadas que constituyen líneas de trabajo de esta investigación:

- No se ha profundizado en las características mineralógicas y físico – químicas del polvo de horno de arco eléctrico, con la finalidad de definir los requisitos de calidad como oxidante en la producción de aceros.
- No se conocen antecedentes en el uso del polvo de horno de arco eléctrico como material oxidante, que indican la posibilidad de utilizar este como descarburizante en la producción de aceros en hornos de arco eléctrico.

2. El estudio termodinámico, muestra teóricamente el comportamiento del polvo, en contacto con el baño metálico:

- 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. La oxidación del carbono se verificará con la consiguiente oxidación de: aluminio, silicio, cromo y manganeso, en este mismo orden de ocurrencia.
- Las reacciones de oxidación del aluminio y silicio constituyen aporte energético al sistema. Ello contribuye a garantizar el desarrollo eficiente de la reacción de descarburización

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se hace referencia a todos los métodos de análisis empleados para la caracterización física, química y mineralógica del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, se describe de modo resumido en que consiste cada uno de ellos y se define la metodología experimental empleada para la evaluación del polvo como oxidante.

2.1. Toma, selección y preparación de la muestra de polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas

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 2.1, conformándose una muestra compósito de aproximadamente 5 kg por cada turno de trabajo.



Figura 2.1. 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, sometiendo cada una de las muestras al proceso de homogenización y cuarteo aplicando el método del cono y anillo (ver figura 2.2).

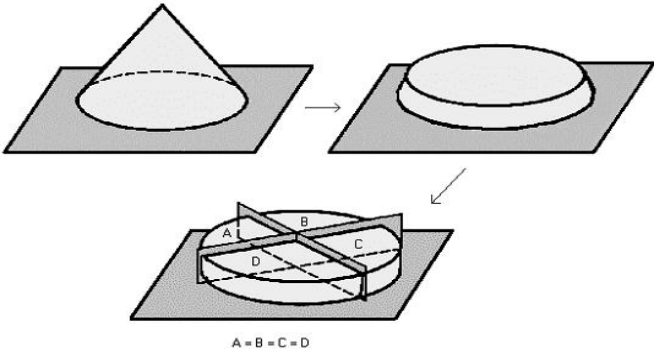


Figura 2.2. Representación esquemática del método del cono y anillo.

El proceso de homogeneización se realizó según la figura 2.3, logrando una muestra con un alto grado de homogeneidad.

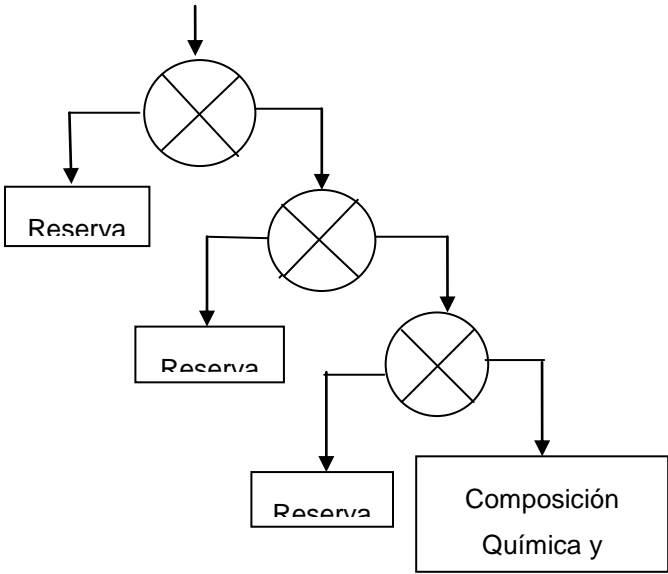


Figura 2.3. Esquema de homogeneización y cuarteo empleado.

2.2. Caracterización física, química y mineralógica del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas

En el acápite se detallan los pasos, técnicas y procedimientos empleados para la caracterización física, química y mineralógica del polvo de horno de arco eléctrico. Se tomó una muestra representativa, en la planta depuradora de humos.

2.2.1. Equipos y técnicas utilizados para la caracterización física, química y mineralógica

Para la ejecución de los análisis químicos y mineralógicos, las muestras se pulverizaron y se procesaron en el laboratorio de análisis químico y Difracción de rayos X, del CIPIMM, Cuba, laboratorio certificado por la ISO 9001.

2.2.1.1. Determinación de la composición granulométrica

Se realizara mediante un Análisis de Criba, que consiste en el cribado del material, con el fin de determinar su composición granulométrica. Como el material a caracterizar presenta una granulometría menor de 3 mm se aplicara el análisis en cribas de laboratorio por vía seca. Las rejillas de las cribas de laboratorio se extienden dentro de un aro cilíndrico de 200 mm de diámetro y 50 mm de alto. El borde inferior tiene un diámetro menor que el borde superior, lo que permite componer un conjunto de cribas.

Selección de la muestra

Tabla 2.1. Selección de la masa de la muestra en dependencia del diámetro del trozo mayor.

Diámetro de la partícula mayor, (mm)	0,1	0,3	0,5	1	<u>3</u>	5	10	12
Muestra, (kg)	0,025	0,05	0,1	0,2	<u>0,3</u>	2,25	18	20

Procedimiento

1. Se compone el conjunto de cribas en el orden siguiente: (2; 1,6; 1,25; 0,80; 0,40; 0,20; 0,08; 0,63 y 0,04 mm).
2. Se encaja la parte inferior en un recipiente o colector que permita recoger el producto bajo la rejilla de la última criba.
3. Se carga el conjunto con una porción de la muestra (previamente pesada), se tapa y se aplica un movimiento oscilante o vibratorio de forma manual.
4. La porción se criba en un tiempo de 10 a 30 min según sea necesario.
5. Los restos que quedan en cada criba se pesan en una balanza técnica. La suma de las masas de todas las clases no debe diferenciarse en más de 1 %.
6. De esta forma se analiza todo el conjunto de la muestra.

2.2.1.2. Determinación del contenido de humedad

Se realizará por el Método Gravimétrico, que es un procedimiento de análisis químico cuantitativo basado en la medición precisa de la masa del componente de la muestra que se determina, separado en forma elemental o de una combinación de composición conocida.

Se aplicara el Método de Extracción por Destilación Indirecto, en el cual el componente volátil se extrae por destilación de la porción pesada del material que se determina y por la disminución de su masa se juzga el contenido del constituyente volátil.

Selección de los especímenes de ensayo

El contenido de humedad se realiza tan rápido como sea posible después del muestreo, especialmente si se utilizan recipientes potencialmente corrosivos como bolsas de nylon.

- Las muestras antes de ser ensayadas deben estar almacenadas en recipientes herméticos no corrosivos a temperaturas entre 3 y 30 °C aproximadamente y en un área que evite el contacto directo con el sol.

- La muestra de 5 kg se homogeniza y se cuartea, hasta obtener un espécimen de ensayo de 1 kg.

Procedimiento

1. Se determina la masa del recipiente limpio y seco. (tara)
2. Se coloca el espécimen de ensayo húmedo en el recipiente y se tapa.
3. Se coloca el recipiente dentro de la estufa sin tapa, se seca el material hasta obtener una masa constante. La estufa se fija a una temperatura constante de 110 °C.
4. El espécimen permanecerá en la estufa hasta que un cambio en la masa después de dos periodos sucesivos mayores de 1 hora sea menos del 0,1 %. Se realizaran dos determinaciones para cada contenido de humedad.
5. Después de secado el material, se saca el recipiente de la estufa y se vuelve a colocar la tapa. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se pesa con una balanza analítica la masa del espécimen seco más la del recipiente.

Expresión de los resultados

Se calcula la humedad (w) mediante la fórmula 2.1.

$$w = \frac{WhT - WsT}{WsT - T} \quad 2.1$$

Donde:

w - es el contenido de humedad respecto a la masa seca, (%).

WhT - es la masa húmeda más la masa del recipiente (pesafiltro), (g).

WsT - es la masa seca más la masa del recipiente (pesafiltro), (g).

T - es la masa del recipiente (pesafiltro) (tara), (g).

2.2.1.3. Determinación de la densidad volumétrica

Para la determinación de la densidad volumétrica de un material se procede a través de los siguientes pasos.

- 1- Se define un recipiente limpio y seco con volumen conocido.
- 2- Se pesa el recipiente.
- 3- Se enrasa el recipiente con el material correspondiente.
- 4- Se vuelve a pesar el recipiente lleno y se le resta el peso del recipiente vacío quedando así el valor correspondiente al peso del material analizado.
- 5- Finalmente empleando la ecuación 2.2 se determina la densidad volumétrica.

$$D_{pol} = \frac{m_{pol}}{V_r} \quad 2.2$$

Donde:

D_{pol} : Densidad del material, m³/kg.

m_{pol} : Masa del material, kg.

V_r : Volumen del recipiente, m³.

2.2.1.4. Determinación del ángulo de reposo natural

Para la determinación del ángulo de reposo natural de un material se procede a través de los siguientes pasos.

- 1- Se define una superficie plana y horizontal.
- 2- Empleando un recipiente, el material se vierte suavemente en la vertical sobre la superficie plana, de modo que se forme un cono perfecto.
- 3- Se coloca una regla, sobre la superficie inclinada del cono formado, desde la base hasta su vértice superior.
- 4- Con el empleo de un cartabón se mide el ángulo formado entre la regla y la superficie plana, determinando así el ángulo de reposo natural.

2.2.1.5. Determinación de la composición química

Para la determinación del contenido de los elementos en forma de óxidos y como elementos en el polvo se utiliza un espectrómetro de emisión de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX-dλ), PHILIPS modelo PW 2404

con ánodo de Rh, tensión y corriente del generador de 100 kV y 80 mA, respectivamente, utilizándose para la determinación espectrofotométrica, el método de las cápsulas compactadas con lecho de ácido bórico. La composición química del acero se determinará empleando la técnica de emisión óptica con equipos de las marcas ESPECTROLAB OBLF QSG 750 de fabricación Alemana y ARL 3460 fabricado en Estados Unidos de América.

Basa su principio de funcionamiento en la excitación de los electrones de las capas más internas en los átomos que componen la muestra objeto de análisis, la cual está siendo irradiada por un tubo de RX. Los fotones de la radiación penetrante del tubo de RX colisionan con los electrones en las capas más internas del átomo, los cuales son expulsados y dejan “huecos” o espacios vacíos que son ocupados por electrones de capas superiores para conservar la estabilidad del átomo. Estas transiciones electrónicas desde niveles de energía superiores a otros inferiores producen la radiación X fluorescente que emite la muestra. Luego esta radiación es dirigida convenientemente hacia el cristal analizador, donde por difracción y según el ángulo 2θ (theta), es separada secuencialmente para cada elemento, obteniéndose la radiación X característica de cada elemento presente en la muestra, que se dirige posteriormente hacia el detector, quien registra su intensidad para, finalmente ser convertida a unidades de concentración dadas en por ciento (%) en el programa analítico del ordenador a partir de las curvas de calibrado construidas con materiales de referencia (patrones de composición y concentración química conocidas).

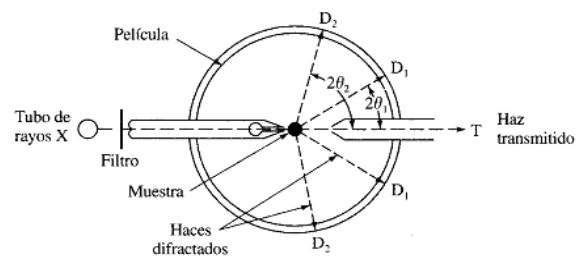


Figura 2.7. Principio de medición del Difractor con cámara de polvo cristalina.

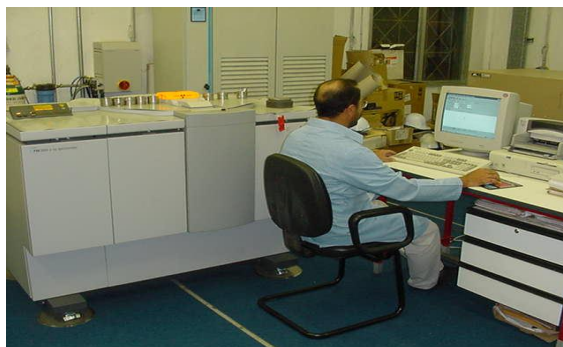


Figura 2.8. Difractómetro de fluorescencia de Rayos X con cámara de polvo cristalina Philips PW 2404.

2.2.1.6. Análisis mineralógico por Difracción de rayos X

Se realizará con el objetivo de identificar las fases minerales presentes en las muestras de las fracciones granulométricas en estado natural. Se tomaron porciones adecuadas de las muestras pulverizadas y se realizaron los análisis en un difractómetro Philips, modelo PW - 1710 con los siguientes parámetros de operación con los siguientes parámetros de operación:

Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de $0,05^{\circ}$ y tiempo de medición en cada posición de 3 segundos.

Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción obtenidos se interpretaron con el empleo del programa “*X-Pert High Score*”, el cual incluye Base de Datos PCPDF WIN-2003, compatible con WINDOWS “7” para Office.

Para el análisis semicuantitativo, los datos de Intensidad (número de conteos) vs. Ángulos de difracción (2θ), se convirtieron en difractogramas continuos con el empleo del programa “*Origin 7.0*”, compatible con Windows para Office. Se utilizaron además los documentos normativos de referencia siguientes: PT 10-002: Análisis cualitativo de fases mediante difracción de rayos-X (Norma CIPIMM); DCM-IO-14: Instrucción de operación para el manejo del difractómetro de rayos-X Philips (figura 2.13).



Figura 2.13. Equipo de Difracción de rayos X utilizado en el análisis mineralógico.

2.3. Composición racional

La composición racional persigue como objetivo conocer cuantitativamente la composición química del polvo generado en el horno de arco eléctrico de la empresa ACINOX-Las Tunas y por consiguiente la cantidad de oxígeno que contiene este residuo dado a que es el elemento que provoca dicha investigación.

A continuación se presenta la metodología de cálculo, que está dada por las siguientes leyes:

1. Ley de contenido.
2. Ley de estequiometría.
3. Ley de diferencia de masas.

La ley de contenido está dada por la siguiente ecuación

$$Ley (X) = \frac{m(X)}{m(polvo)} \cdot 100 \quad 2.3$$

Dónde:

Ley (X): ley de contenido del elemento o compuesto, %;

M (X): masa del elemento o compuesto, kg;

M (polvo): masa total, kg.

Ley de estequiometría

$$r = r'$$
$$r \frac{n(\text{MeO})}{n(\text{Me})} = \frac{n(\text{MeO})}{n(\text{Me})} = 1 \quad 2.4$$
$$n = \frac{\frac{m(\text{MeO})}{M(\text{MeO})}}{\frac{m(\text{Me})}{M(\text{Me})}}$$

Dónde:

$n(\text{MeO})$ y $n(\text{Me})$: cantidad de sustancia del óxido de metal y metal respectivamente, mol;

$m(\text{MeO})$ y $m(\text{Me})$: masa del óxido de metal y metal respectivamente, kg;

$M(\text{MeO})$ y $M(\text{Me})$: masa molar del óxido de metal y metal respectivamente, kg/mol.

Ley de diferencia de masas

La ley de diferencia de masas puede emplearse al conocer el total y una parte de ese todo y puede definirse como:

$$m(\text{MeO}) = m(\text{Me}) + m(\text{O}) \quad 2.5$$

Dónde:

$m(\text{MeO})$: masa del óxido de metal, kg;

$m(\text{Me})$: masa del metal, kg;

$m(\text{O})$: masa del oxígeno, kg;

2.4. Metodología de cálculo termodinámico

Para el cálculo del calor de reacción fue necesario acudir a la ecuación o ley de Kirchoff, la cual plantea lo siguiente según Matos (1990).

$$\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298} = \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad 2.6$$

Despejando ΔH°_T

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad 2.7$$

Dónde:

Cp: capacidad calorífica de la reacción, J/mol*K.

La capacidad calorífica se calcula según la expresión:

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{productos}) - \sum C_p(\text{reaccionantes}) \quad 2.8$$

La capacidad calorífica tiene la siguiente forma

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$$

Al sustituir en la ecuación se tiene la siguiente expresión

$$\Delta H^{\circ}_T = \left(\Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + T \cdot \Delta b + \Delta c \cdot T^2) dT \right) \quad 2.9$$

Al integrar la ecuación se obtiene

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \left[a \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot b \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \cdot c \cdot (T^3 - 298^3) \right] \quad 2.10$$

Para calcular la entropía de las reacciones se acudió al postulado de Plank, según Matos, R. 1990:

$$\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298} = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad 2.11$$

Al sustituir la capacidad calorífica:

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{(\Delta a + T \cdot \Delta b + \Delta c \cdot T^2)}{T} dT \quad 2.2$$

Al simplificar se obtiene:

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta c T \right) dT \quad 2.13$$

Al integrar la ecuación se obtiene

$$\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \left[a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot c \cdot (T^2 - 298^2) \right] \quad 2.14$$

Para el cálculo de la variación de energía libre de las reacciones se acudió a la ecuación enunciada por Gibbs-Helmoltz, la cual se plantea como sigue:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T \quad 2.15$$

Dónde:

ΔH°_T : calor de reacción a temperatura real de trabajo, kJ/mol;

ΔS°_T : desorden molecular de las reacciones a temperaturas reales de trabajo, J/mol*K;

T : temperatura real de trabajo, K.

2.5. Equipamiento empleado en la realización del experimento

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se emplearon las instalaciones industriales de la empresa Acinox Las Tunas, específicamente los equipos siguientes: máquina para la inyección del polvo generado en el proceso de producción de acero y Horno de arco eléctrico de 60 t, representadas en la figura 2.13 a) y b) y figura 2.14.

El polvo se alimenta a través de la tolva de carga sobre una criba, a la cámara de presión (tanque contenedor), la que se cierra a prueba de escape bajo presión

después de rellenarse por una válvula de campana. Un distribuidor dispuesto en la parte inferior de la cámara de presión por un motor reductor alimentador de rueda celular, arrastra consigo el polvo en el codo de evacuación, donde será soplado por medio de aire comprimido a una tubería o manguera a la lanza de inyección y de esta al horno de arco eléctrico en la interfase escoria-metal.



a)



b)

Figura 2.13. Máquina de inyección del polvo generado en el proceso de producción de acero (a) y horno de arco eléctrico (b), empleados en las pruebas experimentales.

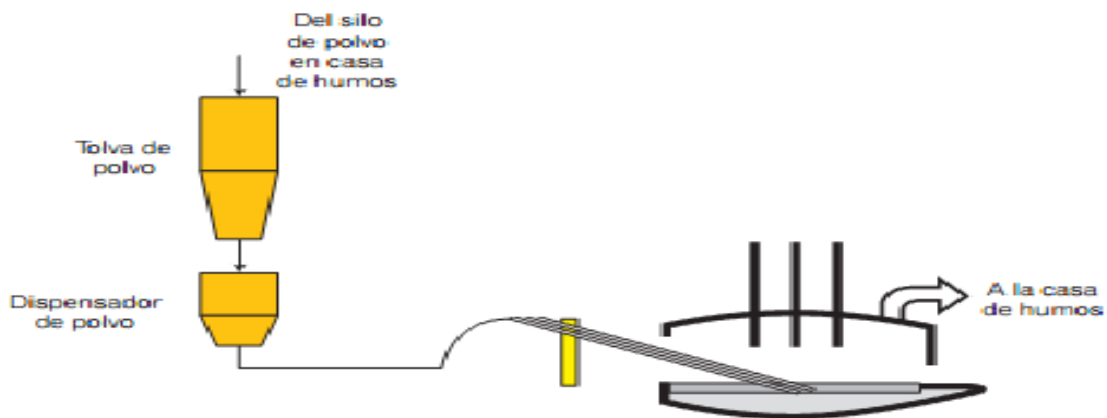


Figura 2.14. Esquema simplificado de la instalación de inyección.

2.6. Diseño experimental y tratamiento estadístico de los resultados

A partir de los resultados de estudios realizados a nivel mundial, relacionados con el empleo de los polvos generados en los hornos de arco eléctrico, como material para

recircular en estos, con el objetivo básico de recuperar y reconcentrar elementos útiles presentes en ellos (Madías, 2009) y estudios preliminares realizados en Cuba con los escombros mineros del níquel (Pons, 1997; Ramírez, M et al, 2002, 2006, Ramírez, 2010) con el fin de caracterizarlos de manera físico-química y térmica, para su empleo como oxidante en el proceso de producción de acero, se seleccionó el polvo generado en los hornos de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas para evaluarlo como oxidante en el proceso de producción de acero por sus características físicas, químicas y mineralógicas. De las investigaciones preliminares realizadas en Cuba, se tomó como referencia los flujos de polvo utilizados, con el propósito de comparar la relación existente entre el porcentaje de carbono oxidado por masa de escombros añadido de la industria del níquel en relación a la masa de polvo de los hornos de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas.

En el diseño experimental se empleó el método factorial completo, (Mitrofánov et al, 1974; Ullmann's, 2002) para analizar la influencia de los factores externos: flujo de polvo, tiempo de insuflado, presión de insuflado, y las interacciones entre ellas en la variable de salida: consumo de oxígeno por kilogramo de carbón oxidado. Se incluyeron también, como variables de salida, el índice de consumo de energía eléctrica por tonelada de acero líquido, el tiempo de fusión y rendimiento metálico.

El número de experimento se determinó por la expresión:

$$N = \varnothing^k, \quad N = 2^3 \qquad 2.16$$

Donde:

N: Número de experimento.

\varnothing = Niveles de experimentación.

K = Cantidad de factores.

En el experimento se seleccionaron como variables de entrada el flujo, el tiempo y la presión de inyección respectivamente del polvo.

Para el flujo se definen los escalones de 20 y 30 kg/min con la finalidad de evaluar la posibilidad de recircular prácticamente todo el polvo que se genera en cada colada, en el caso del tiempo se definieron los escalones de 25 y 40 min por causa similar a la del flujo y finalmente la presión se fija en 58 800 y 98 000 Pa para evaluar la influencia de esta en la velocidad de mezclado.

Tabla 2.2. Variable de entrada

VARIABLES INDEPENDIENTES	Nivel Mínimo	Nivel Medio	Nivel Máximo
Flujo de inyección (kg/min)	20	25	30
Tiempo de inyección (min)	25	32,5	40
Presión de inyección (Pa)	58 800	78 400	98 000

El diseño de experimentación se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Factores y niveles de experimentación empleados en la investigación.

Pruebas	Niveles	Variables		
		Flujo (kg/min)	Tiempo (min)	Presión (Pa)
1	2	30	40	98 000
2		20	40	98 000
3		30	25	98 000
4		20	25	98 000
5		30	40	58 800
6		20	40	58 800
7		30	25	58 800
8		20	25	58 800

Para demostrar la veracidad de los resultados experimentales, analizar el comportamiento de las variables y la interacción entre ellas, se realiza un estudio estadístico - matemático utilizando como herramientas el software STATGRAPHICS Centurión y Microsoft Excel.

2.7. Metodología experimental

Las pruebas experimentales se desarrollaron con el objetivo de evaluar, el comportamiento del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, como oxidante en el proceso de producción de acero para lo cual se establecieron dos niveles de trabajo para cada uno de los tres factores o variables seleccionadas. Se escogió para la evaluación, el acero SAE-1030, de composición química como se muestra en la tabla 2.4

Tabla 2.4. Composición química del acero SAE-1030, (%).

Composición química del acero SAE-1030						
Fe	C	Mn	Si	P	S	otros
98,5	0,300	0,750	0,300	0,050	0,040	0,260

Los experimentos se realizaron a escala industrial, en un horno de arco eléctrico de revestimiento básico, de 60 t, instalado en el taller de acería de la empresa Acinox – Las Tunas perteneciente al Ministerio de Industria. Las dimensiones de los electrodos son 500 a 510 mm de diámetro por 1850 a 2400 mm de largo. La temperatura máxima de trabajo del horno es de 1650 a 1700 °C para aceros al carbono, su diámetro es de 4500 mm y la potencia del transformador es de 40 MW. El horno puede ser operado de manera automática o manualmente.

La evaluación del polvo como oxidante se realizó en 24 coladas de la misma marca de acero (SAE-1030), según se refleja en la tabla 2.2 y 2.3, al realizarse tres replicas por experimento. Los materiales utilizados como carga para la elaboración de las mismas, se muestran en la tabla 2.5. Los análisis a las muestras tomadas para el control de la composición química del acero, se realizaron en un espectrómetro de masa de fabricación alemana, SPECTROLAB OBLF QSG 750^o con electrodo de

carbón bajo arco sumergido en atmósfera de argón, ubicado en el laboratorio del mismo taller.

Tabla 2.5. Composición química de los materiales de carga al horno de arco eléctrico

Materiales de carga	Composición química (%)							
	Fe	C	Mn	Si	P	S	CaO	Otros
Chat. al Carbono	98,50	0,30	0,75	0,30	0,05	0,04		0,26
Hierro fundido	95,30	3,50		0,30	0,50	0,20		0,20
Carbón de carga.		81,6						18,40
CaO							88,00	12,00

El desarrollo de las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de temperatura del baño de 1540 a 1620 °C, cumpliéndose la condición que para iniciar la inyección del polvo se hayan consumido 4,0 MW de energía eléctrica garantizando así la existencia de un pie líquido suficiente para que ocurra la reducción de los óxidos que conforman este y a su vez pueda el oxígeno liberado oxidar al carbono del baño y otros impurezas como el silicio, manganeso, fósforo, aluminio, azufre, etc. A continuación, se examina la composición química de la muestra tomada en el primer muestreo, con lo cual se determina el inicio de la etapa de oxidación, que tiene como objetivos, disminuir el contenido de carbono y las impurezas del acero.

Si el contenido de carbono es superior al exigido para el acero, la aleación se encuentra fuera de especificación; entonces es necesaria la adición de más oxidante. Durante el insuflado del polvo se produce una disminución de la temperatura hasta 1530 °C aproximadamente, la que se restablece con el desarrollo de las reacciones químicas y al incorporar energía al baño por la vía del arco eléctrico. Una vez que la temperatura alcanza valores entre 1560 y 1600 °C, considerados óptimos para la descarburización, se repite el análisis de control para comprobar la composición química del acero y con ello, la efectividad del proceso de descarburización.

2.7.1. Calculo del polvo generado en el horno de arco eléctrico a insuflar en el baño metálico durante el proceso de oxidación del acero

Para la realización de los cálculos teóricos, del oxígeno gaseoso insuflado en la etapa de oxidación, que puede ser sustituido por el oxígeno contenido en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas partimos de los resultados estadísticos prácticos que se dispone en la base de datos de la empresa, los cuales muestran que por cada kilogramo de carbón oxidado se consume 1,405 metro cúbico de oxígeno gaseoso. Para ello se emplearan los datos obtenidos de la composición racional del polvo y los cálculos termodinámicos de disociación de los óxidos de este, en ellos se refleja el contenido de oxígeno y la posibilidad o no de ocurrencia de las reacciones de disociación respectivamente.

Los pasos a seguir son los siguientes

1-Primeramente se calcula la masa total de oxígeno que está contenida en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas a través de la ecuación 2.17.

$$mO_{pol} = \frac{m_{pol}}{100} \cdot O_p \quad 2.17$$

Dónde:

mO_{pol} : Masa de oxígeno total contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, kg.

m_{pol} : Masa de polvo de horno de arco eléctrico inyectada, kg.

O_p : Oxígeno contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, %.

2. Cálculo del porcentaje de oxígeno utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas para su empleo como oxidante. El mismo se calcula según la ecuación 2.18 teniendo en cuenta el total de oxígeno contenido en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas restándole el contenido del mismo en las reacciones que no se verifican en el rango de temperatura estudiado 1540 a 1620 °C.

$$O_u = O_{pol} - O_{n.u}$$

2.18

Donde:

O_u : Porcentaje de oxígeno utilizable para la oxidación que está contenido en los óxidos que logran disociarse, %

O_{pol} : Porcentaje de oxígeno total presente en el polvo, %

$O_{n.u}$: Porcentaje de oxígeno no utilizable contenido en los óxidos que no se disocian, %.

3- Cálculo del porcentaje de oxígeno no utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas. El mismo se calcula según la ecuación 2.19 teniendo en cuenta el total de oxígeno contenido en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas que no se verifican en el rango de temperatura estudiado 1540 a 1620 °C.

$$O_{n.u} = \sum_{i=1}^n Ond$$

2.19

Dónde:

O_{nd} : Porcentaje de oxígeno contenido en los óxidos que no se disocian, %.

4- Determinación de la masa de oxígeno utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas a través de la ecuación 2.20.

$$mO_u = \frac{mO_{pol}}{100} \cdot O_u$$

2.20

Dónde:

mO_u : Masa de oxígeno utilizable contenido en el polvo, kg.

mO_{pol} : Masa de oxígeno total contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, kg.

O_u : Oxígeno utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, %.

5- Determinación del volumen de oxígeno utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas a través de la ecuación 2.21.

$$VO_u = mO_u \cdot 0,94 \quad 2.21$$

Dónde:

VO_u : Masa de oxígeno utilizable contenido en el polvo, kg.

mO_u : Oxígeno utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, kg.

0,94: Factor de conversión del oxígeno, m³/kg.

6- Cálculo del oxígeno gaseoso total a inyectar por quilogramo de carbón a oxidar teniendo en cuenta el aportado por el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas a través de la ecuación 2.22.

$$O_{g.t.} = O_{g.p} - ((mO_u \cdot 0,94) / mC_{oxi}) \quad 2.22$$

Dónde:

$O_{g.t.}$: Oxígeno total inyectado en forma de gas afectado por el oxígeno contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, m³/kg.

$O_{g.p}$: Oxígeno gaseoso promedio inyectado por kilogramo de carbón según base de datos estadística de Acinox – Las Tunas (1,405), m³/kg.

mO_u : Oxígeno utilizable contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, kg.

0,94: Factor de conversión del oxígeno, m³/kg.

mC_{oxi} : Masa de carbono a oxidar, kg.

7- Se calcula el ahorro de oxígeno gaseoso por kilogramo de carbón oxidado como consecuencia del empleo del oxígeno contenido en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas a través de la ecuación 2.23.

a) En unidades físicas, m³/kg.

$$O_{g.t.} = O_{g.p} O_{g.p.p} \quad 2.23$$

Dónde:

$O_{g.t.}$: Oxígeno ahorrado en forma de gas por el efecto del oxígeno contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, m³/kg.

$O_{g.p}$: Oxígeno gaseoso promedio inyectado por kilogramo de carbón según base de datos estadística de Acinox – Las Tunas (1,405), m³/kg.

$O_{g.p.p}$: Oxígeno gaseoso promedio inyectado por kilogramo de carbón con la utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico como oxidante, m³/kg.

b) Porcentaje, %.

$$\xi = \frac{O_{g.t.}}{1,405} \cdot 100 \quad 2.24$$

Dónde:

ξ : Disminución del índice de consumo de oxígeno gaseoso como consecuencia del empleo del polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, %.

$O_{g.t.}$: Oxígeno total inyectado en forma de gas afectado por el oxígeno contenido en el polvo de horno de arco eléctrico, m³.

1,405: Oxígeno gaseoso promedio inyectado por kilogramo de carbón según base de datos estadística de Acinox – Las Tunas, m³/kg.

8- Finalmente en función de la disminución del índice de consumo de oxígeno gaseoso empleado por kilogramo de carbón oxidado, según la ecuación 2.23 y 2.24, se establece el índice de consumo de polvo a insuflar y su relación con el porcentaje de carbón combustionado por kilogramo de polvo inyectado.

Conclusiones parciales

1. Las técnicas analíticas de tecnología avanzada y los métodos empleados, garantizan la confiabilidad de los resultados de la caracterización físico – química y mineralógica del material evaluado en el proceso de descarburización del acero SAE-1030, lo cual puede ser generalizado para todas las gamas de aceros.
2. La metodología experimental explicada, garantiza confiabilidad en los resultados de la evaluación del polvo generado en los hornos de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidantes en la producción de aceros y la comprobación de las hipótesis.

3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En el capítulo se discuten los resultados de la caracterización granulométrica, química y mineralógica del polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, los cálculos termodinámicos de las reacciones de reducción y oxidación que ocurren en el baño metálico durante la inyección de polvo. Se analizan los resultados de las pruebas experimentales realizadas en el horno de arco eléctrico y se establece el procedimiento para el uso del polvo como oxidante. Por último, se realiza la valoración económica y ecológica de la utilización de estos desechos.

3.1. Caracterización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

3.1.1. Caracterización física (granulometría, densidad volumétrica, ángulo de reposo natural y humedad)

La composición granulométrica del polvo de horno de arco eléctrico que se genera en Acinox – Las Tunas se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición granulométrica del polvo de horno de arco eléctrico

Clases, (mm)	Salida			
	(g)	(%)	Suma por más, (%)	Suma por menos, (%)
+2,000	2,257	2,257	2,257	100,00
-2,000+1,600	2,277	2,277	4,534	97,74
-1,600+1,250	5,727	5,727	10,26	95,47
-1,250+0,800	5,237	5,237	15,50	89,74
-0,800+0,400	35,887	35,89	51,39	84,50
-0,400+0,200	20,347	20,347	71,73	48,62
-0,200+0,080	24,997	24,997	96,73	28,27
-0,080+0,063	1,827	1,827	98,56	3,271
-0,063+0,040	0,937	0,937	99,49	1,444
-0,040+0,000	0,507	0,5,07	100,00	0,507
TOTAL	100	10000		

La tabla 3.1 muestra un predominio de las partículas mayores de 0,20 mm, las que representan el 71,732 % del peso total de la muestra, se distingue entre ella la clase de tamaño (-0,80+0,40 mm) que alcanzan el 35,887 % de la masa total.

Al analizar la composición por fracciones de tamaño en la tabla 3.1, se distinguen tres grupos granulométricos: de una parte, una granulometría fina definida en la clase de tamaño (-0,20+0,00 mm), que representa el 28,268 % en peso de la muestra; un segundo grupo granulométrico intermedio constituido por clase de tamaño (-0,80+0,20 mm), la que representan el 56,234 % y un tercer grupo de granulometría más gruesa definida en la clase de tamaño +0,80 mm, que representa el 15,498 % en peso de la muestra. Las fracciones individuales más significativas son, la clase de tamaño (-0,80+0,40 mm) con el 35,887 %, la clase de tamaño (-0,20+0,08 mm) con el 24,997 % y la clase de tamaño (-0,40+0,20 mm) con el 20,347 %, representando estas en su conjunto el 81,221 % de toda la masa de polvo.

En la figura 3.1 se muestra la distribución porcentual de la granulometría del polvo.

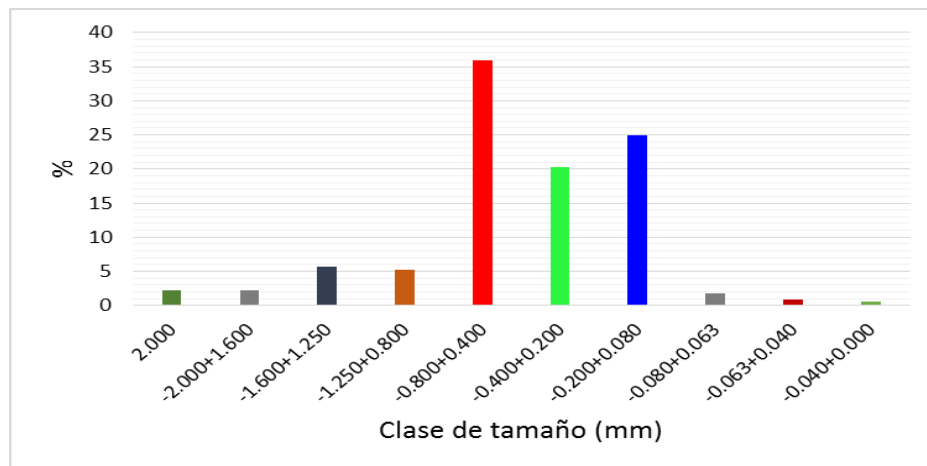


Figura 3.1. Característica granulométrica del polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas.

En la figura 3.1 se evalúa la distribución granulométrica del polvo generado en el horno de arco eléctrico, pudiendo observar las clases de tamaño representadas en el polvo y su porcentaje en la masa total. También puede definirse las tres clases de

tamaño fundamentales que lo conforman, (-0,80+0,40 mm) con el 35,887 %, (-0,20+0,08 mm) con el 24,997 % y (-0,40+0,20 mm) con el 20,347 %.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de la determinación de la densidad volumétrica, el ángulo de reposo natural y la humedad, datos estos de gran importancia para el desarrollo del trabajo

Tabla 3.2. Características físicas del polvo generado en los hornos de arco eléctricos de la Empresa Acinox – Las Tunas.

Propiedades	UM	Valor promedio
Densidad volumétrica	t/m ³	1,2
Angulo de reposo	grados	28
Humedad	%	0,5

La tabla muestra que el polvo generado en el horno de arco eléctrico posee una densidad baja, haciéndolo más difícil para su inyección, posee un grado de humedad adecuado lo que evita que se aglomere y genere dificultad para su transporte neumático durante el proceso de inyección. El ángulo de reposo natural de 28 grados permite el buen trabajo en la máquina de inyección porque evita que se pegue a las paredes de la tolva de almacenamiento y dificulte su transporte.

3.1.2. Caracterización química del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

Químicamente, el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas posee la composición media reflejada en la tabla 3.2, la que se muestra a continuación.

Tabla 3.2. Composición química promedio del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas.

Contenido de los elementos mayoritarios en forma de óxidos (%)						
Na₂O	MgO	P₂O₃	Cr₂O₃	Al₂O₃	SiO₂	MnO
3,30	2,70	0,40	0,50	0,90	5,40	9,40
CaO	ZnO	PbO	SO₃	K₂O	Fe₂O₃	otros
7,30	5,60	0,23	3,20	1,40	52,5	5,70

Los resultados revelaron que el óxido de hierro es el componente mayoritario en el polvo del horno de arco eléctrico con un contenido promedio de 52,5 %. El óxido de manganeso es el segundo de los elementos mayoritarios en el polvo con 9,4 %, seguido del óxido de calcio, óxido de cinc y óxido de silicio con, 7,30; 5,60 y 5,40 %, respectivamente cada uno.

Este contenido de óxido de calcio en el polvo permite, durante el empleo del mismo como oxidante, propiciar las condiciones básicas para la desfosforación y desulfuración, dado a que aumentando la basicidad en el proceso de elaboración de aceros al carbono.

La presencia mayoritaria de hierro, manganeso, calcio, cinc y silicio en el polvo de horno de arco eléctrico, constituye una regularidad, que justifica que estos residuos se consideren óxidos de hierro con diferentes grados de contaminación con otros elementos.

Los óxidos de fósforo, cromo y aluminio son los componentes minoritarios del polvo con 0,4; 0,5 y 0,9 %; respectivamente.

Los contenidos de hierro, calcio, silicio y magnesio, son significativos, lo que constituye un elemento a considerar en el uso de este residuo, especialmente en la industria del acero, pues ellos contribuyen a mejorar las propiedades de viscosidad y fluidez de las escorias. El silicio eleva la fluidez y el magnesio la viscosidad.

La presencia de óxidos de cinc en el polvo de horno de arco eléctrico, con contenido promedio de 5,6 %, es uno de los aspectos de interés en la investigación, ya que al inyectarlo al acero líquido este aumenta su concentración en el polvo de salida de la próxima colada de modo sucesivo, lo que da la posibilidad tecnológica de su empleo posterior como materia prima en la industria del cinc. (Ver tabla 3.2)

Este pasivo ambiental posee un contenido de oxígeno de 28,6 % (ver tabla 3.4), lo que justifica otro de los objetivos de este trabajo, consistente en su utilización como oxidante, durante el proceso de elaboración de acero.

En resumen, se demostró que los polvos de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, compuesto fundamentalmente por partículas mayores de 0,20 mm, están caracterizados por la presencia de hierro, calcio, manganeso, silicio, cinc y magnesio mayoritariamente como se muestra en la tabla 3.2.

3.1.3. Caracterización mineralógica del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

La fase mineral predominante es la espinela magnética con Zn-Mn, en su estructura cristalina, cuya fórmula global general: $[Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}][Fe^{3+}, Mn^{3+}]_2O_4$. Dicha muestra presenta además las siguientes fases acompañantes: *Hematita* (α - Fe_2O_3), *Wuistita* (FeO) y *Fayalita* (Fe_2SiO_4). Por ese mismo orden se identifican, como fases formadoras de escorias: carbonato de calcio ($CaCO_3$), silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), wollastonita ($CaSiO_3$), cuarzo (SiO_2) en poca cuantía y por último la presencia del óxido mixto de Pb (II, III); Pb_2O_3 , como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.3. Resultado semicuantitativo promedio obtenidos por DRX, de muestras de polvo de la acería Acinox Tunas (%).

Muestra	Espinela Fe, Zn, Mn Ferrita)	Faya-lita	Hematita	Cal-cita	Wollastonita	Cuarzo	Silicato dicálcico	Wuistita	Pb_2O_3
Polvo	51	6	11	7	6	6	8	4	1

En la figura 3.2 se expone la composición mineralógica de las muestras básicas, caracterizadas por microscopia óptica y recalcu­lo químico, apreciándose el predominio de la ferrita, la cual se reconoce físicamente como un material de color pardo negruzco, brillo vítreo, granulometría generalmente fina, altamente magnético, con otras fases acompañantes como: Hematita, Fayalita, Calcita, mezcla de silicato dicálcico, Wollastonita, Cuarzo y Wuistita. El predominio de la ferrita ($[Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}][Fe^{3+}, Mn^{3+}]_2 O_4$), hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), fayalita (Fe_2SiO_4), wollastonita (Fe_2SiO_4) y wuistita (FeO), está en correspondencia con la presencia mayoritaria del hierro.

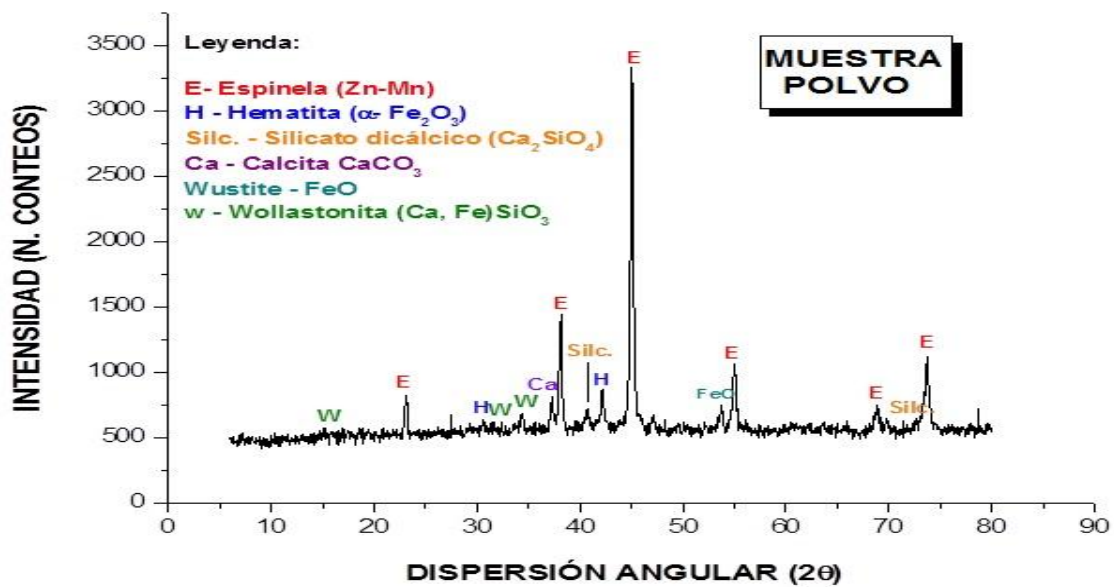


Figura 3.2. Difractograma de muestras de polvo del Horno de Arco Eléctrico de la Empresa Acinox Tunas.

El pico de mayor intensidad para la ferrita ($[Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}][Fe^{3+}, Mn^{3+}]_2 O_4$), aparece a un ángulo de 45° en todas las muestras como se aprecia en el difractograma. La intensidad de esta reflexión y los resultados de los análisis cuantitativos mostrados en la tabla 3.1, demuestran que la ferrita constituye la fase principal, con contenidos promedio de 51 %. Las reflexiones de la hematita, Fayalita, wollastonita y wuistita, son de menor intensidad al compararlas con las de la ferrita reportando un valor de 11; 6; 6; y 4 % respectivamente según el análisis cuantitativo.

Se reportaron otras fases como: silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), cuarzo (SiO_2) y por último la presencia del óxido mixto de Pb (II, III); Pb_2O_3 , Con 8; 7; 6 y 1 % respectivamente.

3.2 Composición racional del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas

El contenido de oxígeno enlazado químicamente a los elementos metálicos y no metálicos que conforman el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas fueron calculados aplicando la estequiometría. Los resultados para cada óxido se muestra en la tabla 3.4. La suma total promedio del oxígeno contenido en este residuo es de 28,6 %. Esto lo hace atractivo para la utilización como oxidante del carbono en la producción de aceros. La presencia mayoritaria de hierro en su composición química da la posibilidad de recuperar el mismo, contribuyendo el incremento de la eficiencia metalúrgica.

Tabla 3.4. Resultados del cálculo de la composición racional del polvo de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas.

Óxi/Ele	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Pb	otros	total	%
Na ₂ O	0,9	2,5														3,3	3,3
MgO	1,1		1,7													2,7	2,7
Al ₂ O ₃	0,4			0,5												0,9	0,9
SiO ₂	2,9				2,5											5,4	5,4
P ₂ O ₅	0,2					0,2										0,4	0,4
SO ₃	1,5						1,0									2,4	2,4
K ₂ O	0,2							1,2								1,4	1,4
CaO	2,1								5,2							7,3	7,3
Cr ₂ O ₃	0,1									0,3						0,5	0,5
MnO	2,1										7,3					9,4	9,4
Fe ₂ O ₃	15,8											36,7				52,5	52,5
ZnO	1,1												4,5			5,6	5,6
PbO	0,2													2,2		2,3	2,3
otros															5,7	5,7	5,7
total	28,6	2,5	1,7	0,5	2,5	0,2	1,0	1,2	5,2	0,3	7,3	36,7	4,5	2,2	5,7	100	
%	28,6	2,5	1,7	0,5	2,5	0,2	1,0	1,2	5,2	0,3	7,3	36,7	4,5	2,2	5,7		100

3.3. Cálculos termodinámicos

Particularizando en cada una de las reacciones evaluadas y utilizando los datos termodinámicos existentes sobre el tema en la literatura técnica, se puede evaluar el comportamiento de cada uno de los elementos contenidos en el polvo que se generó en el horno de arco eléctrico.

Inicialmente se calculan los valores de entropía y entalpía de cada una de las reacciones que ocurren durante el proceso de disociación y oxidación de los elementos contenidos en el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas en el rango de temperatura estudiado (1813 a 1893 K) reflejándose los resultados obtenidos en las figuras 3.3 y 3.4. En un segundo momento se realizan los cálculos termodinámicos relacionados con la determinación de la energía libre de cada reacción durante el proceso de disociación del polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, mostrando los resultados de las que no se verifican en la figura 3.5 a) y las que sí lo hacen en la figura 3.5 b). Finalmente se determina la energía libre de las reacciones de oxidación, plasmando los resultados en la figura 3.6 y 3.7

Los cálculos de la entalpía, entropía y variación de energía libre de cada reacción en las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 respectivamente, realizados por la metodología descrita en el capítulo anterior en las temperaturas a las que se desarrolló la experimentación (1813 a 1893 K), así como el análisis de estos resultados que permitirán conocer teóricamente la posible utilización del polvo de horno de arco eléctrico como agente oxidante en la producción de aceros al carbono, pues para lograr el objetivo del trabajo que se desarrolla es clave la liberación total o parcial en gran medida del oxígeno que contiene este subproducto durante la fusión llevada a cabo en el horno de arco eléctrico.

A continuación mostramos la figura 3.3 que refleja el resultado de los cálculos termodinámicos (Entalpía).

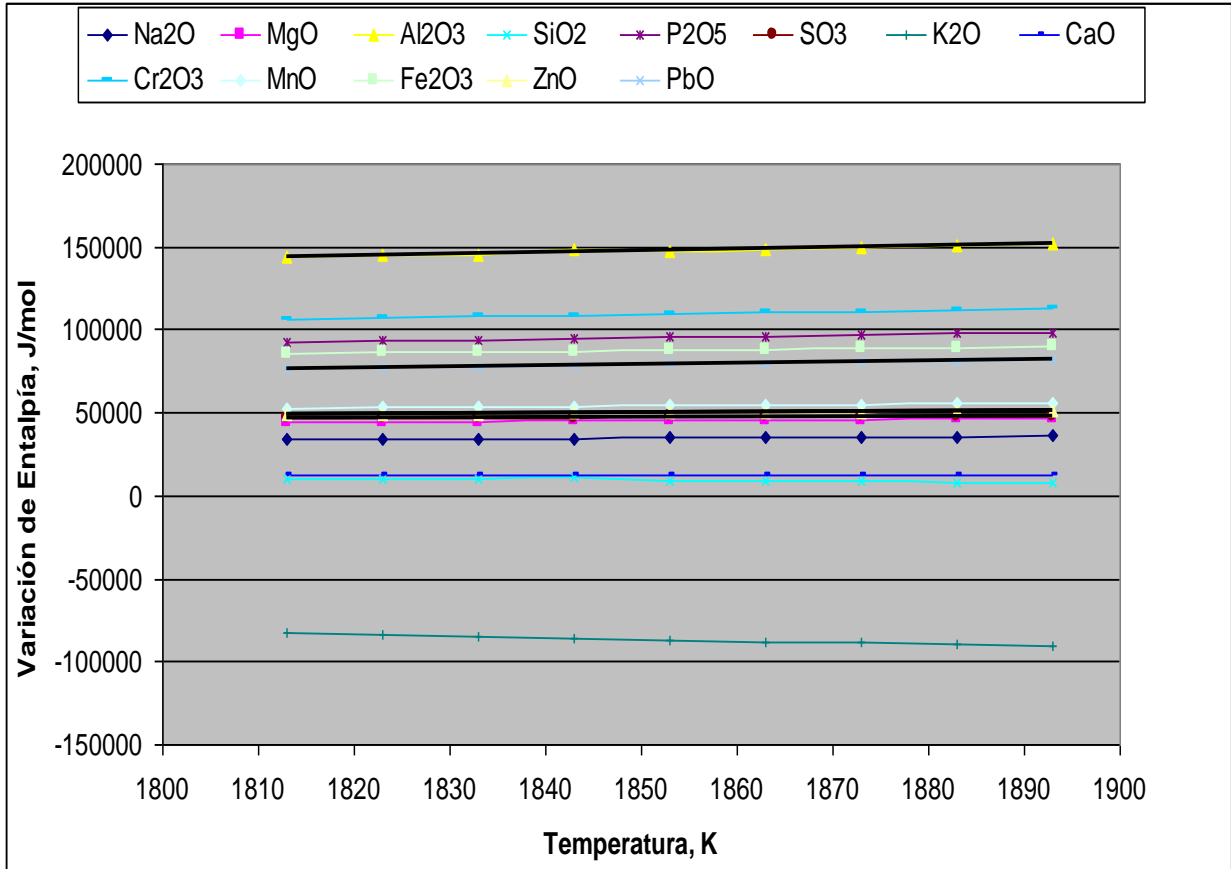


Figura 3.3. Variación de la entalpia de formación con la temperatura.

La figura 3.3 refleja la tendencia del comportamiento de la entalpia de formación de cada una de las reacciones al variar la temperatura. En la figura se muestra cuáles son las reacciones químicas que necesitan de aporte de energía y cuáles no, para que se formen los óxidos correspondientes.

La figura 3.4 refleja el resultado de los cálculos termodinámicos (Entropia).

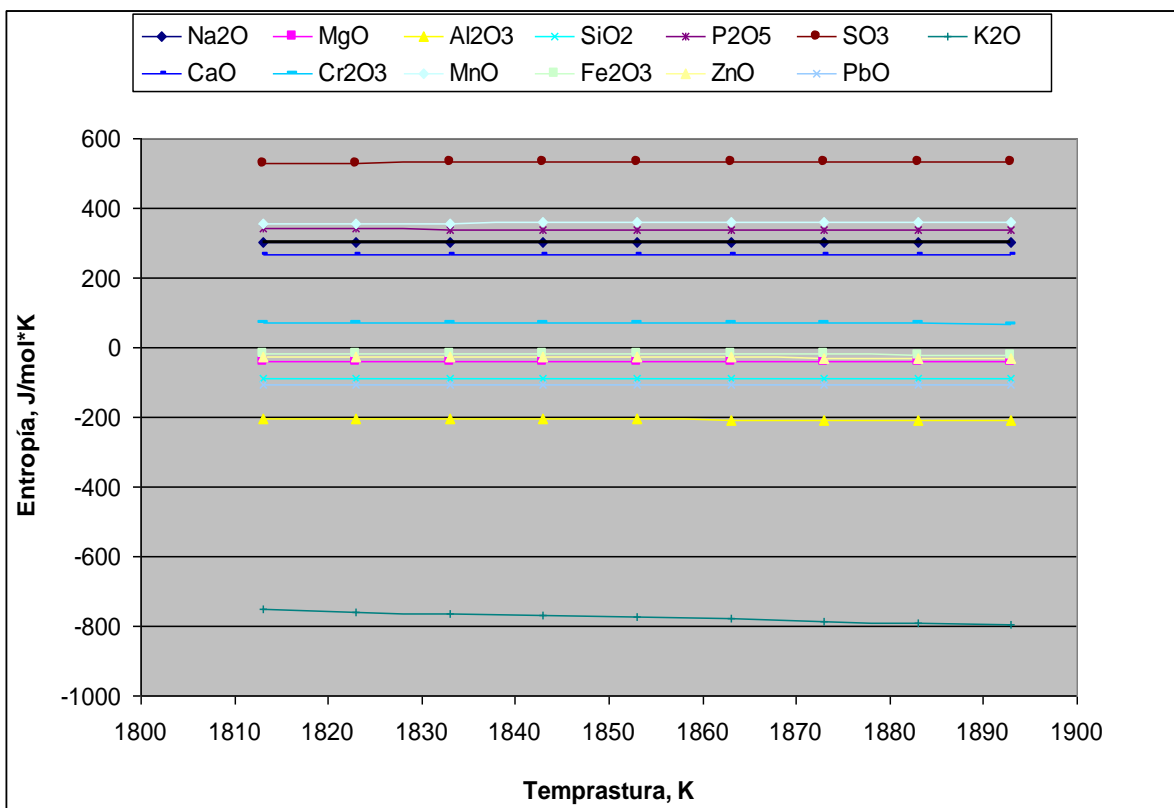


Figura 3.4. Variación de la entropía con la temperatura.

La figura 3.4 refleja la tendencia del comportamiento de la entropía de cada una de las reacciones al variar la temperatura, mostrando variaciones no significativas en el rango de temperatura estudiado.

3.3.1. Termodinámica de la disociación de los óxidos que componen el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

Se muestran los valores calculados de la energía libre de las reacciones que ocurren durante el proceso de disociación que, en el rango de temperaturas analizado (1540 a 1620 °C), la oxidación del carbono con los óxidos de aluminio, manganeso, magnesio, calcio, azufre y de silicio no es posible termodinámicamente.

Al analizar la posibilidad de reacción de los óxidos presentes en el polvo con el carbón, reflejada en la figura 3.5.a, y el resto de los metales que se oxidan en el rango de temperatura estudiado, se observa que no es posible la disociación de los

óxidos siguientes, Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , CaO , MgO y SO_3 , pues presentan gran estabilidad en todo el intervalo de temperatura de trabajo y por consiguiente el oxígeno contenido en estos óxidos no será utilizado en la oxidación de las impurezas en el baño metálico, y por tanto pasarían a formar parte de la escoria y del polvo nuevamente.

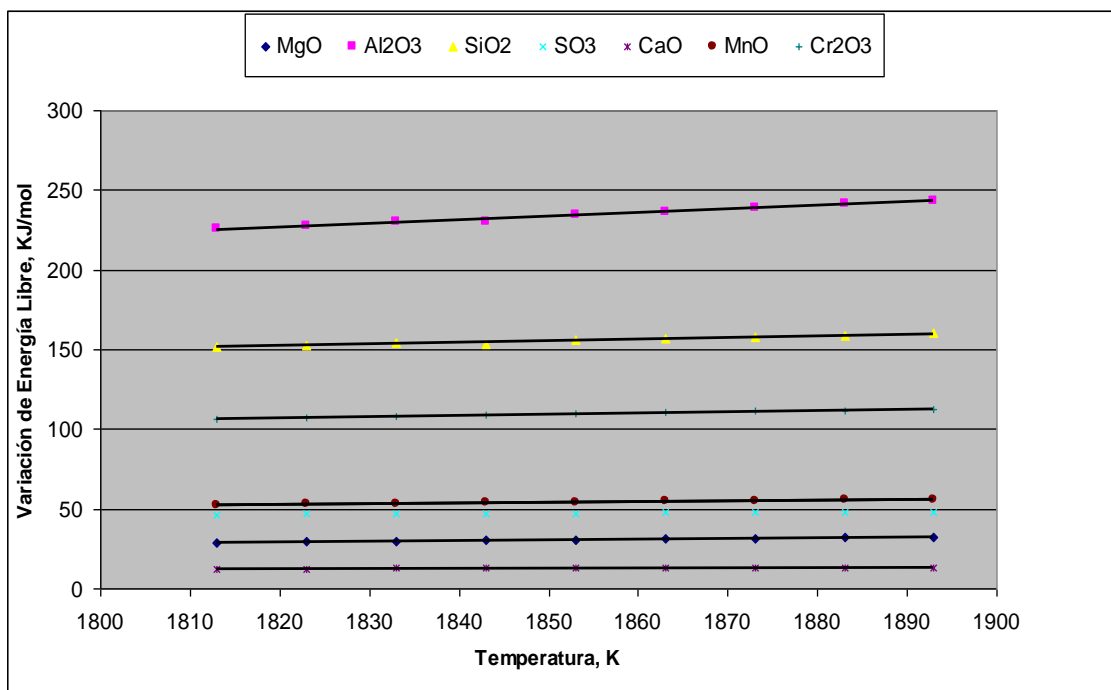


Figura 3.5. a) Variación de la energía libre con la temperatura para las reacciones que no logran disociarse.

Por otra parte se comprobó termodinámicamente que es posible la disociación de los siguientes óxidos (figura 3.5 b), Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_3 , ZnO , PbO , Na_2O y K_2O , al resultar espontáneas estas reacciones en todo el intervalo de temperaturas analizado, desde 1813 a 1893 K.

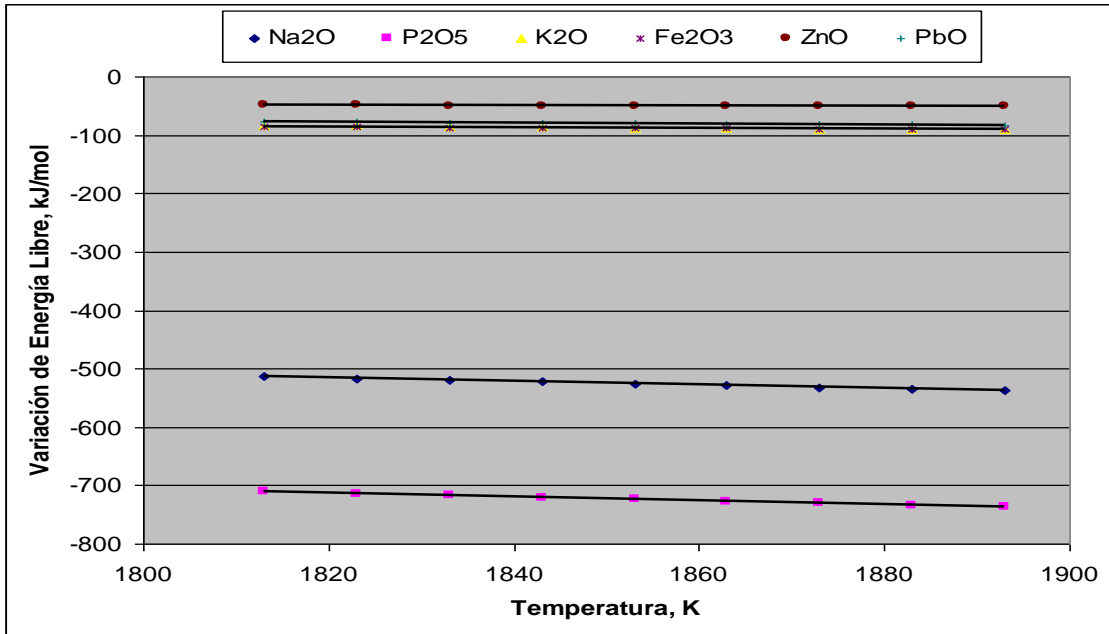


Figura 3.5. b) Variación de la energía libre con la temperatura para las reacciones que logran disociarse.

3.3.2. Termodinámica de las reacciones de oxidación durante la inyección al baño metálico del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

Los resultados del análisis termodinámico, análogo al realizado en el epígrafe anterior, se ilustran en la figura 3.7 que se refleja a continuación. Los mismos indican, que en el rango de temperaturas analizado, el oxígeno liberado producto de la disociación puede reaccionar espontáneamente con el carbono y demás impurezas que se encuentran en el baño metálico.

El desarrollo de estas reacciones con desprendimiento de energía, contribuye a restablecer la temperatura luego de la adición del polvo, lo cual es favorable para la reacción de descarburización (1.19).

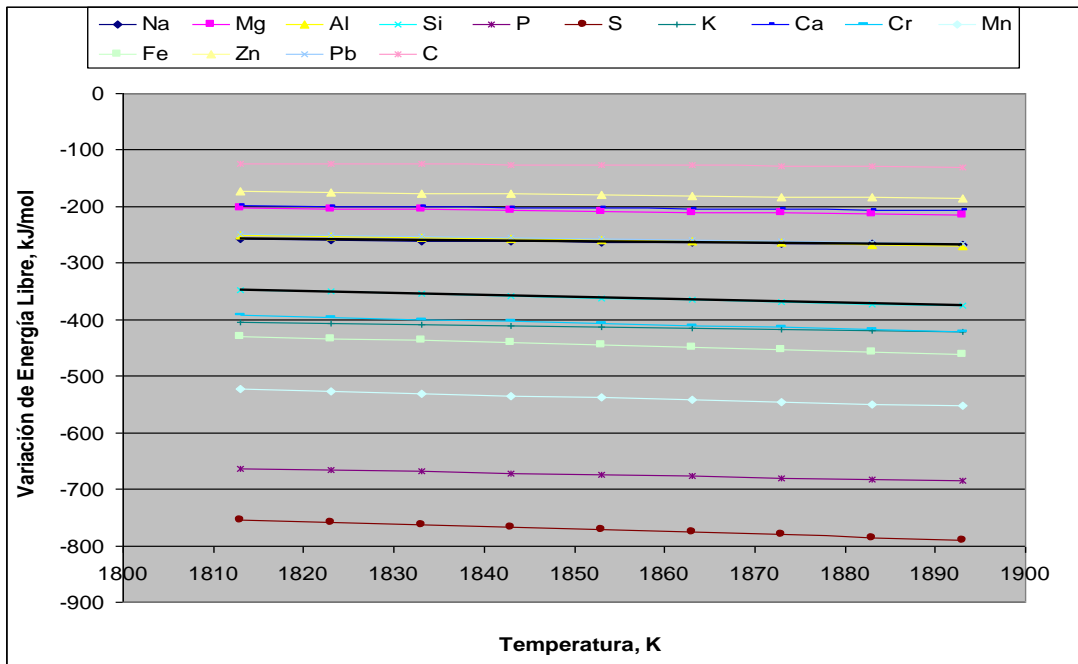


Figura 3.6. Influencia de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones de oxidación del carbono y demás impurezas contenidas en el baño metálico.

Al analizar de modo independiente la termodinámica de la reacción de oxidación del carbón en el rango de temperatura estudiado (1813 a 1893 K), se observa que a medida que aumenta esta favorece la verificación de formación del monóxido de carbono como se muestra en la figura 3.7.

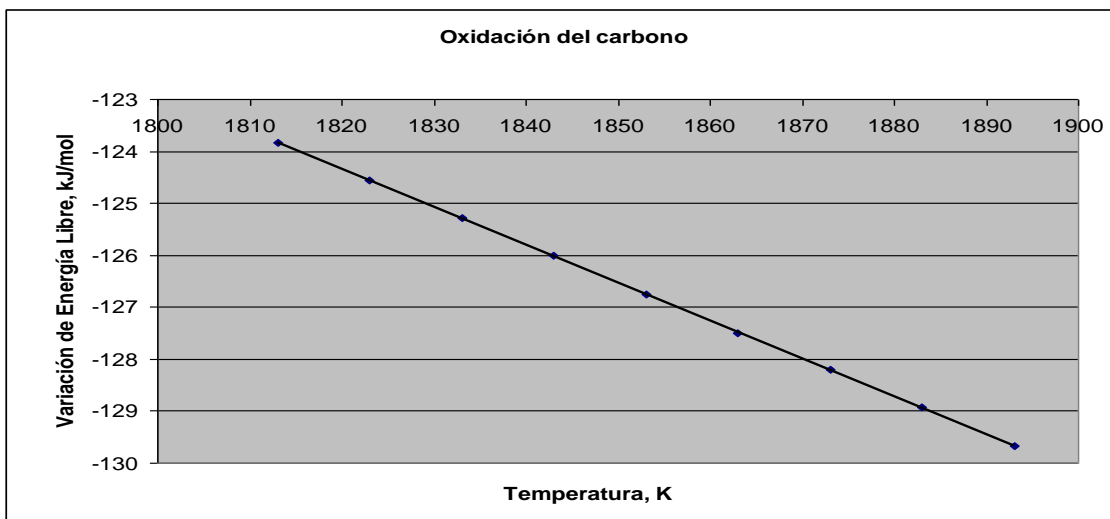


Figura 3.7. Variación de la energía libre del carbono con la temperatura.

3.3.3. Constante de equilibrio de las reacciones de oxidación que ocurren en el baño metálico durante el proceso de oxidación con el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

Al aplicar la expresión (1.16) a las reacciones desde la 1.11 a la 1.16, se determinó la influencia de la temperatura en la oxidación del carbono y demás impurezas.

La dependencia del logaritmo de las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso de descarburización, con el inverso de la temperatura, se muestra en la figura 1.4. Comparativamente se observa que el mayor valor de constante de equilibrio le corresponde a las reacciones de oxidación de fósforo, aluminio, silicio y cromo, luego a las reacciones de azufre, calcio, cinc, hierro, plomo, sodio, potasio y manganeso y por último, a la reacción de oxidación del carbono.

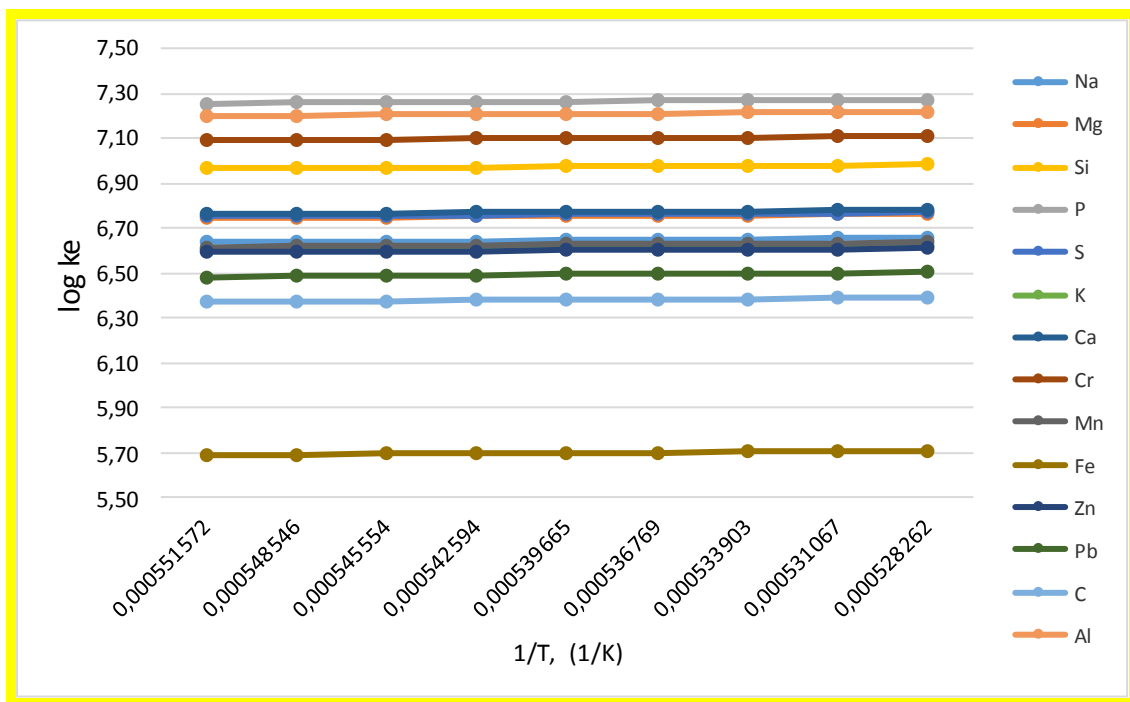


Figura 3.4. Dependencia del logaritmo de la constante de equilibrio con el inverso de la temperatura para las reacciones de oxidación de los elementos presentes en el baño metálico.

Lo anterior indica que, termodinámicamente estas reacciones ocurren de forma simultánea en el sistema reaccionante, por lo que la oxidación del carbono se logrará con la consiguiente oxidación de otros elementos presentes en el baño metálico. Esta última, a diferencia de las demás, se favorece con el incremento de la temperatura.

Los óxidos que no se disocian y que están contenidos en el polvo, pasarán a formar parte de la escoria y del polvo de la colada, incrementándose sus contenidos por la oxidación de los elementos presentes en el baño metálico.

Los resultados del análisis termodinámico se pueden resumir en los siguientes aspectos:

- ✓ El oxígeno liberado, producto de la disociación de los siguientes óxidos. Fe_2O_3 , P_2O_3 , ZnO , PbO , Na_2O y K_2O , actúa como oxidante en la descarburización de los aceros, cuando se emplea el polvo generado en los hornos de arco eléctricos durante la producción de aceros para este fin. Termodinámicamente son posibles las reacciones con todas las impurezas disueltas en el baño líquido, favoreciéndose con el incremento de la temperatura.
- ✓ Las constantes de equilibrio para las reacciones estudiadas indican, que la oxidación del carbono se efectuará con la consiguiente oxidación de: fósforo, cromo, aluminio, silicio, calcio, azufre, manganeso, cinc, sodio, y plomo, en este mismo orden de ocurrencia.
- ✓ Las reacciones de oxidación del aluminio y silicio constituyen aporte energético al sistema, influyendo positivamente sobre la eficiencia de la reacción de descarburización.
- ✓ Los óxidos de aluminio, silicio, manganeso, cromo, calcio, magnesio y azufre, contenidos en el polvo, con temperaturas de fusión superiores a 1973 K, pasarán a formar parte de la escoria. Los óxidos de silicio y cromo se pueden combinar con el óxido de hierro (II) y dar lugar a compuestos formadores de escoria.

El desarrollo de estas reacciones y su extensión, dependerá de la cantidad de polvo que se añada al horno y de la temperatura.

3.4. Cálculos relacionados con el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas

Para poder tener control del proceso de oxidación del acero, empleando el polvo de horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, es preciso conocer su composición racional para determinar su potencial de oxígeno y evaluar que porcentaje del mismo puede ser empleado realmente.

3.4.1. Masa total de oxígeno contenido en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas en función de la cantidad de polvo inyectado al acero líquido

Una vez conocido el porcentaje total de oxígeno contenido en el polvo se puede calcular la masa de este en función de la cantidad de polvo inyectado o insuflado en el baño líquido empleando la ecuación 2.17 (tabla 3.5.).

Tabla 3.5. Oxígeno contenido en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas.

Polvo insuflado (kg)	Oxígeno en el polvo (%)	Masa de oxígeno total (kg)
1200	28,60	343,2
800	28,60	228,8
750	28,60	214,5
500	28,60	143,0

3.4.2. Oxígeno utilizado en el proceso de oxidación

Para calcular el oxígeno posible a emplear, de los óxidos que componen el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas durante el proceso de oxidación, es preciso tener en cuenta la composición racional del polvo y los resultados de los cálculos termodinámicos teóricos obtenidos durante la evaluación de la disociación de los mismos, los cuales se especifican en la gráfica 3.5 a) y 3.5

b), reflejándose que no se disociación los óxidos descritos en la gráfica 3.5 a) correspondiendo al, Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , CaO , MgO y SO_3 , dado a que presentan gran estabilidad en todo el intervalo de temperatura de trabajo evaluado y no se disocian impidiendo que el oxígeno contenido en ellos sea utilizado en el proceso de oxidación de las impurezas contenidas en el baño metálico, y por tanto pasan a formar parte de la escoria y del polvo nuevamente.

Antes de calcular el oxígeno del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas posible a utilizar en el proceso de oxidación es preciso calcular el que esta combinado con las reacciones que no se disocian lo cual se realiza con el empleo de la ecuación 2.19.

Se obtiene que el porcentaje de oxígeno no utilizable ($O_{n.u}$) es de 35,7 %

Evaluando los resultados mostrados en el cálculo anterior, en la gráfica 3.5 a) y la tabla 3.4, se calcula la cantidad de oxígeno contenido en el polvo que es posible emplear en el proceso de oxidación del acero según la ecuación 2.18.

Como resultado el porcentaje de oxígeno utilizable (O_u), es equivalente a 64,3 %

De acuerdo al cálculo realizado, con la ayuda de la ecuación 2.18, se demuestra que solo es posible emplear en el proceso de oxidación del acero el 64,3 % del oxígeno total presente en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas, resultando muy significativo para llevar a cabo la oxidación de las impurezas presentes en el baño metálico.

Conocido el porciento de oxígeno utilizable se determina la masa utilizable de este así como el volumen utilizable, al afectarse este por el factor de conversión. Se muestra los resultados obtenidos en la tabla 3.6, en función de la cantidad de polvo inyectado.

Tabla 3.6. Masa y volumen a utilizar de oxígeno contenido en el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas.

Polvo Insuflado (kg)	Oxígeno en el polvo (%)	M. de O ₂ en el polvo (kg)	Masa de O ₂ utilizable (kg)	V. de oxígeno utilizable (m ³)
1200	28,60	343,2	220,678	207,437
800	28,60	228,8	147,118	138,291
750	28,60	214,5	137,924	129,648
500	28,60	143,0	91,949	86,432

3.4.3. Resultados experimentales

Durante el desarrollo de las ocho pruebas experimentales, de acuerdo al diseño de experimento factorial completo, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 3.7 en las diferentes variables de salida durante la variación de las variables de entrada, flujo de insuflado, tiempo de insuflado y presión de insuflado.

Tabla 3.7. Influencia de la inyección del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox - Las Tunas como oxidante sobre las variables de salida.

Factores de entrada			Masa de polvo insuflada (kg)	Variables de salida			
Flujo (kg/min)	Tiempo (min)	Presión (Pa)		Rendimiento o Chatarra (%)	Tiempo total (min)	Relación Oxígeno - Carbon (m ³ /Kg)	Energía eléctrica (kW/t)
30	40	980 000	1200	88,84	119,7	1,212	494,54
20	40	980 000	800	88,67	117,7	1,241	488,30
30	25	980 000	750	88,64	114,3	1,274	488,24
20	25	980 000	500	88,51	109,0	1,329	486,13
30	40	58 800	1200	88,63	107,3	1,278	492,78
20	40	58 800	800	88,54	101,0	1,341	487,68
30	25	58 800	750	88,53	99,0	1,333	487,07
20	25	58 800	500	88,48	96,0	1,382	484,10
Promed.				88,61	108,0	1,299	488,60

A partir del cálculo del oxígeno utilizable del polvo reflejado en la tabla 3.6 y el valor obtenido del índice de consumo de oxígeno por quilogramo de carbón oxidado mostrado en la tabla 3.7, se obtiene que el rendimiento medio del oxígeno del polvo es de un 50 % para la presión de inyección del mismo a 58 800 Pa y de un 80 % para la presión de inyección de 980 000 Pa.

3.4.3.1. Influencia de las variables de entrada sobre las variables de salida en el proceso de oxidación en el horno de arco eléctrico

Se muestra la influencia de la variación del, flujo, tiempo y presión de inyección del polvo respectivamente en el resultado de las variables de salida, tiempo de fusión, rendimiento de chatarra, índice de consumo de oxígeno e índice de consumo de energía eléctrica.

3.4.3.1.1. Efecto del flujo de inyección del polvo

En la figura 3.5 muestra el comportamiento del rendimiento de chatarra en función de la variación del flujo de polvo insuflado.

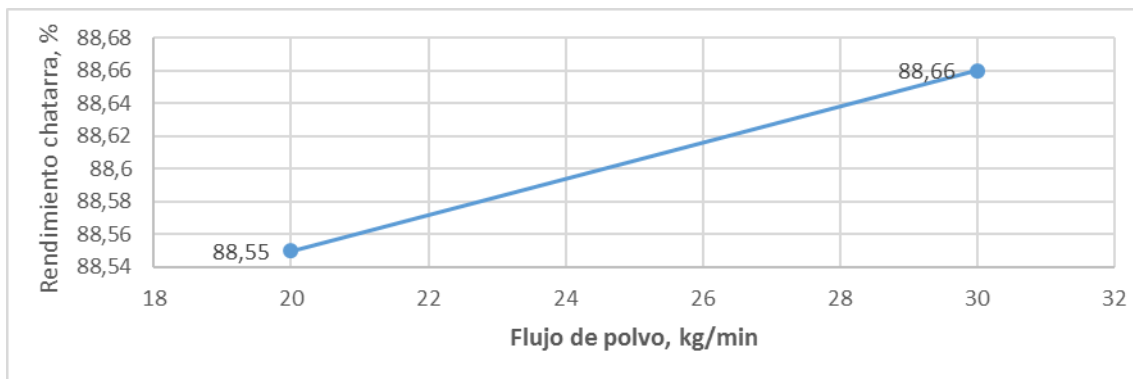


Figura 3.5. Relación entre el flujo de polvo insuflado y el rendimiento de la chatarra.

Como se refleja en la figura 3.5, al aumentar el flujo de polvo inyectado de 20 a 30 kg/min, se incrementa el rendimiento metálico en un valor equivalente al 0,11 %, correspondiéndose con los resultados esperados, debido a que la cantidad másica de polvo adicionada al baño líquido es mayor y es conocido que este residual contiene un 36,7 % de hierro que se recupera y pasa a formar parte de la masa

metálica. Al comparar estos resultados con el rendimiento promedio de todo el universo de las coladas realizadas en el 2015 (tabla 3.8.) se observa que son superiores demostrando la factibilidad del empleo del residual.

A continuación se muestra la relación existente entre el flujo de polvo y el tiempo de duración de la colada en la figura 3.6.

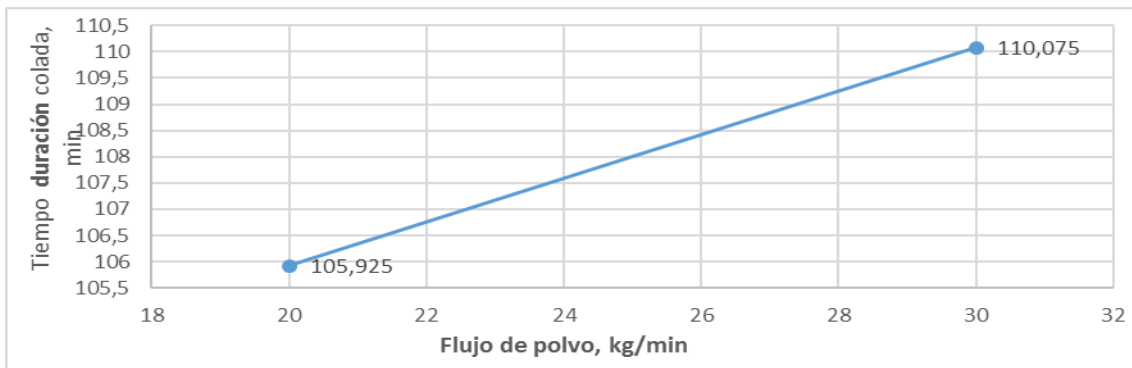


Figura 3.6. Relación entre el flujo de polvo insuflado y el tiempo de duración de la colada.

En la Figura 3.6 se observa como al variar el flujo de polvo de 20 a 30 kg/min el tiempo de colada también aumenta en 4,1 min, esto es consecuencia del incremento de la carga a fusionar debido a la adición creciente de polvo en el tiempo.

La relación entre el flujo de inyección de polvo y el índice de consumo de oxígeno se muestra en la figura 3.7.

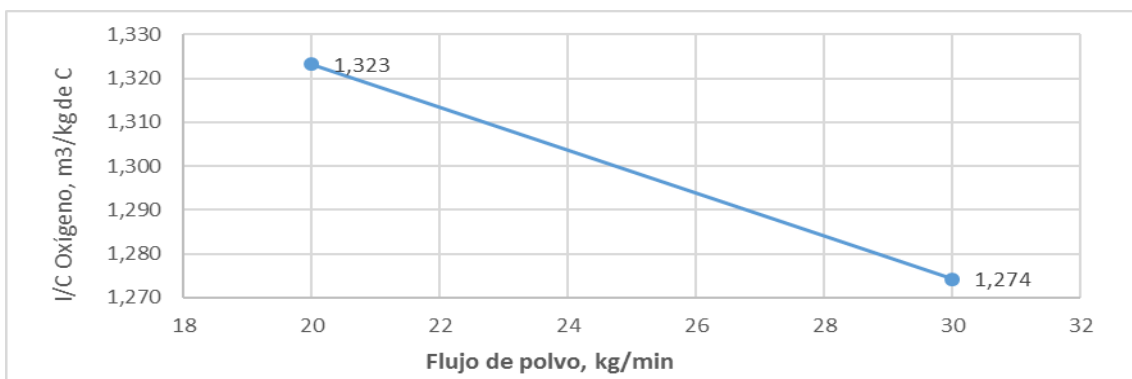


Figura 3.7. Relación entre el flujo de polvo insuflado y el índice de consumo de oxígeno.

La figura 3.7 muestra la tendencia del índice de consumo de oxígeno, el cual disminuye de 1,323 a 1,274 m³/kg de carbón oxidado con el aumento del flujo de 20 a 30 kg/min. El valor obtenido, se corresponde con los resultados esperados ya que el polvo tiene un contenido de oxígeno de 28,6 % que se incorpora como oxidante del carbón presente en el acero líquido, logrando el efecto de disminución del consumo en forma de gas. Cuando comparamos este efecto respecto al universo total de coladas del 2015, reflejado en la tabla 3.8, se observa que los valores obtenidos son favorables.

La relación entre el flujo de inyección de polvo y el índice de consumo de energía eléctrica se muestra en la figura 3.8.

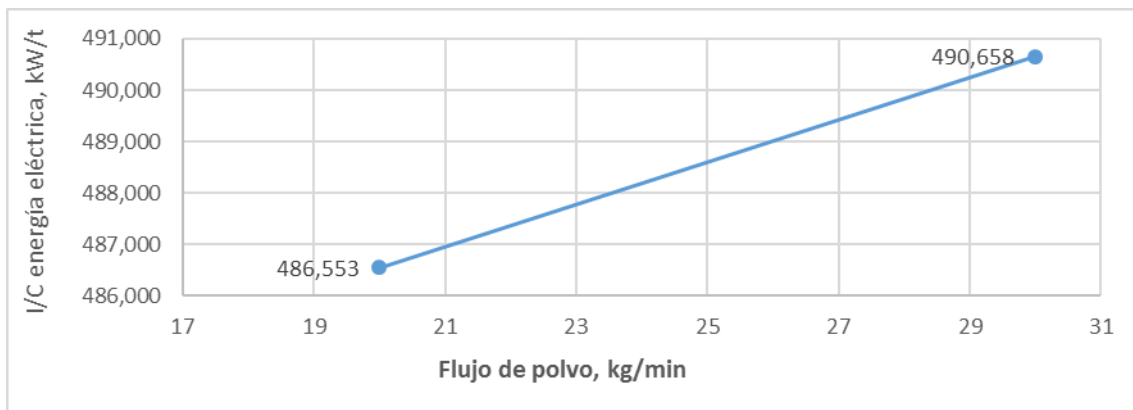


Figura 3.8. Relación entre el flujo de polvo insuflado y el índice de consumo de energía eléctrica.

La figura 3.8 muestra un incremento en el índice de consumo de energía eléctrica de 4,1 kW/t de acero líquido al aumentar el flujo de polvo de 20 a 30 kg/min, resultado que se justifica dado a que hay un aumento de la carga a fusionar requiriendo de un consumo energético superior. El incremento registrado no sobrepasa el valor medio real obtenido actualmente en Acinox – Las Tunas (tabla 3.8.).

3.4.3.1.2. Efecto del tiempo de inyección del polvo

En la figura 3.9, se muestran el comportamiento del rendimiento de la chatarra en función de la variación del tiempo de insuflado de polvo.

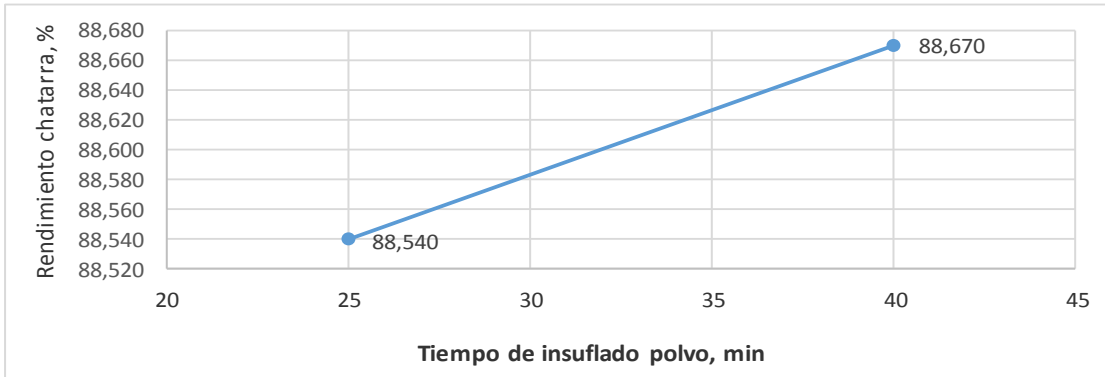


Figura 3.9. Relación entre el tiempo de insuflado del polvo y el rendimiento de la chatarra.

A medida que se incrementa el tiempo de insuflado de 25 a 40 min, se verifica el incremento del rendimiento metálico de 88,54 a 88,67 % como se muestra en la figura 3.9. Esto es consecuencia del 36,7 % de hierro contenido en el polvo, el cual pasa a formar parte del acero líquido, siendo mayor a medida que se incremente la cantidad de polvo insuflado. Los valores obtenidos en las pruebas son superiores a los de la media del proceso normal en Acinox – Las Tunas (tabla 3.8.), favoreciendo el proceso.

A continuación se muestra la relación existente entre el tiempo de insuflado de polvo y el tiempo de duración de la colada, figura 3.10.

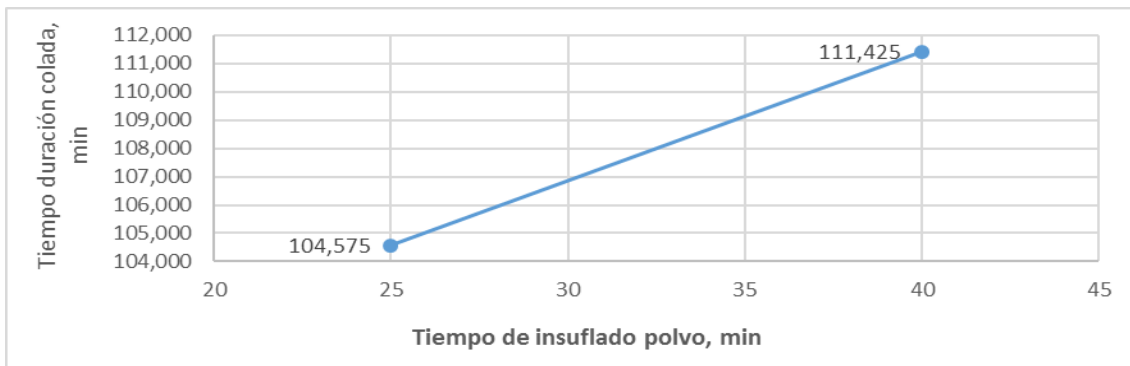


Figura 3.10. Relación entre el tiempo de insuflado del polvo y el tiempo de duración de la colada.

La figura 3.10, muestra como aumenta el tiempo de duración de la colada en 6,5 min con el incremento del tiempo de insuflado de 25 a 40 min como consecuencia de la adición de mayor cantidad de masa a fusionar en la unidad de tiempo lo que implica un incremento en el tiempo de fusión. Los valores obtenidos están dentro de la media del proceso normal de Acinox – Las Tunas (tabla 3.8.), por lo que no genera disturbios en el proceso.

La relación entre el tiempo de insuflado del polvo y el índice de consumo de oxígeno se muestra en la figura 3.11.

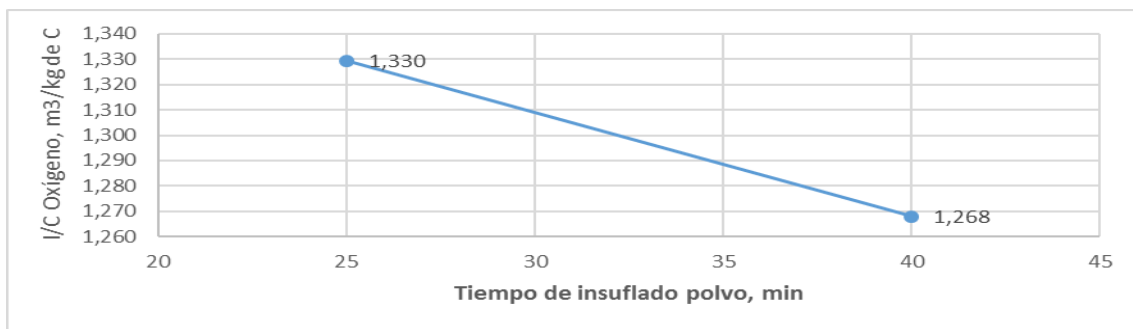


Figura 3.11. Relación entre el tiempo de insuflado del polvo y el índice de consumo de oxígeno.

La figura 3.11 muestra la tendencia del índice de consumo de oxígeno, el cual disminuye de 1,330 a 1,268 m³/kg de carbón oxidado con el aumento del tiempo de insuflado de 25 a 45 min. El valor obtenido, se corresponde con los resultados esperados debido a que el polvo posee un contenido de oxígeno de 28,6 % que se incorpora como oxidante del carbón presente en el acero líquido, logrando el efecto de disminución del consumo en forma de gas. Los valores obtenidos son mejores en 0,14 m³/kg de carbón oxidado respecto al universo total de coladas del 2015, reflejado en la tabla 3.8.

La relación entre el tiempo de insuflado de polvo y el índice de consumo de energía eléctrica se muestra en la figura 3.12.

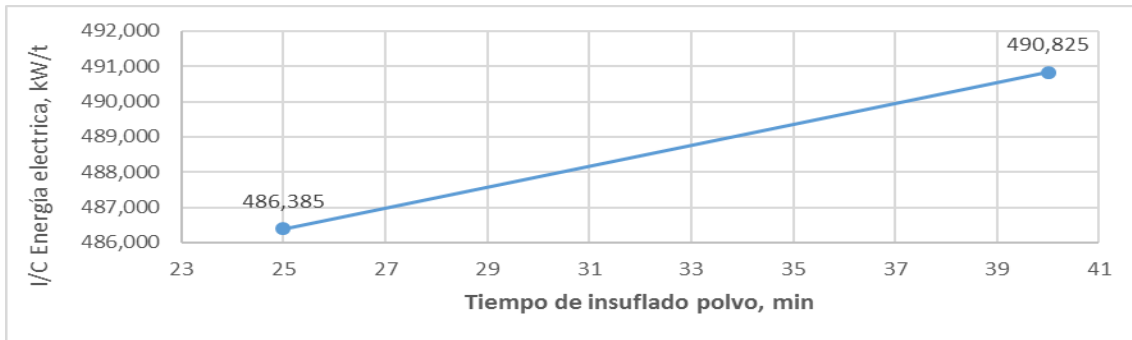


Figura 3.12. Relación entre el tiempo de insuflado del polvo y el índice de consumo de energía eléctrica.

Como se muestra en la figura 3.12, al incrementarse el tiempo de insuflado de 25 a 40 min se refleja un aumento en el índice de consumo de energía eléctrica de 4,4 kW/t de acero líquido como consecuencia del incremento de la carga a fusionar necesitando una introducción de energía adicional para ello.

3.4.3.1.3. Efecto de la presión de inyección

En la figura 3.13 se muestran el comportamiento del rendimiento de la chatarra en función de la variación de la presión de insuflado del polvo.

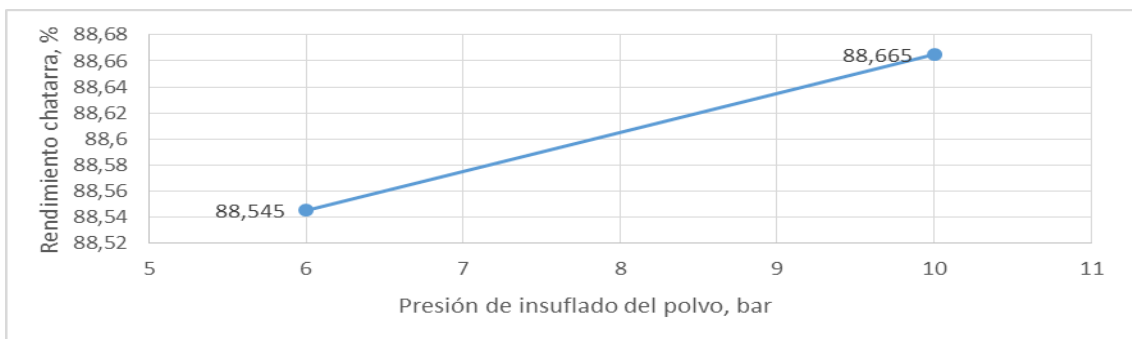


Figura 3.13. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el rendimiento de la chatarra.

Como consecuencia del incremento de la presión de inyección del polvo de 58 8000 a 98 000 Pa se verifica un incremento en el rendimiento metálico de 88,545 a 88,665 % dado al aumento de la velocidad de mezclado del polvo con el acero líquido, la que se comporta como un catalizador en sentido positivo de la reacción de disociación de

los óxidos presentes recuperando la mayor cantidad del hierro contenido en el mismo.

En la figura 3.14 se muestra la relación existente entre la presión de insuflado de polvo y el tiempo de duración de la colada.

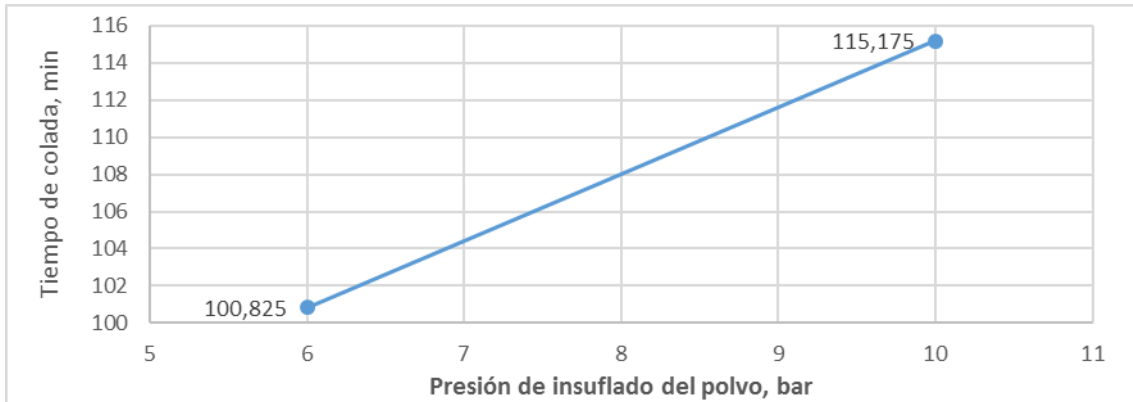


Figura 3.14. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el tiempo de colada.

Al incrementarse la presión de insuflado de 58 800 a 98 000 Pa aumenta el grado de mezclado del polvo con el acero líquido, propiciando que el grado de disociación de los óxidos presentes sea mayor y genere el incremento de la masa metálica como consecuencia de la recuperación del hierro contenido en el polvo. Es por ello que se experimenta un incremento en el tiempo de fusión como se refleja en la figura 3.14.

La figura 3.15 establece la relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de oxígeno.

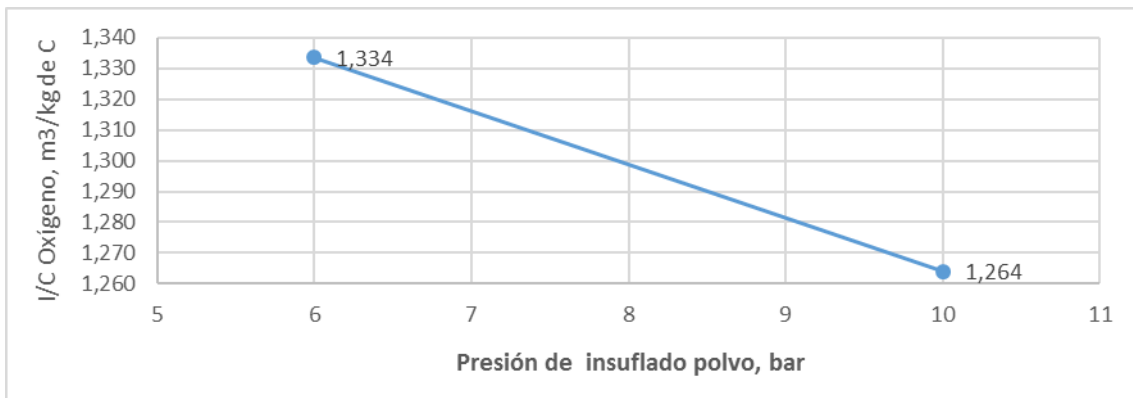


Figura 3.15. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de oxígeno.

La disminución del índice de consume de oxígeno gaseoso a insuflar como resultado del incremento de la presión de inyección del polvo (ver figura 3.15) varia en sentido favorable al proceso y se mueva de 1,334 a 1,264 m³/kg de carbón oxidado. La disminución experimentada está relacionada directamente con el incremento de la velocidad de las reacciones de disociación de los óxidos contenidos en el polvo, los cuales al liberar todo el oxígeno contenido en ellos reacciona con el carbón y demás elementos químicos, generando una disminución en el consumo de oxígeno gaseoso a insuflar.

La relación entre la presión de insuflado de polvo y el índice de consumo de energía eléctrica se muestra en la figura 3.16.



Figura3.16. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de energía eléctrica.

La figura 3.16 muestra como con el incremento de la presión de insuflado del polvo aumenta el consumo de energía en 1,4 kW/t de acero líquido. Al existir mayor presión de insuflado del polvo, se genera mayor turbulencia en la masa de acero líquido, lo que propicia un incremento en el mezclado del polvo y el acero. Esto genera un incremento en el consumo de energía eléctrica.

3.5. Tratamiento estadístico a la base de datos del horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas del año 2015

En el año 2015 en Acinox – Las Tunas se realizaron 1407 coladas, las cuales se evalúan estadísticamente para establecer un análisis comparativo con los resultados

obtenidos en las pruebas experimentales y poder arribar a conclusiones sobre la factibilidad o no de la aplicación de la investigación desarrollada.

Todo el universo de coladas realizadas se evalúa estadísticamente bajo diferentes parámetros de selección, que van desde todo el universo de estas hasta determinadas restricciones, definidas con el propósito de buscar más representatividad de las mismas. Para ello se filtró de modo escalonado en el sentido de menor a mayor representatividad, para finalmente establecer una comparación entre los valores medios obtenidos en la prueba experimental y las diferentes variantes seleccionadas de la base de datos del año 2015.

A continuación se muestran los diferentes parámetros que se definen para cada grupo filtrado (resumen) de la base de datos y su posterior comparación con los resultados experimentales obtenidos.

Resumen-1: Este recoge todo el universo de la base de datos, es decir las 1047 coladas realizadas en el 2015.

Resumen-2: En esta variante se seleccionan todas las coladas que tienen un tiempo de duración total en el horno de arco eléctrico entre 90 y 120 min correspondiendo a 520 lo que representa el 49,67% de todo el universo.

Resumen-3: Esta recoge las restricciones anteriores y se le suma el requerimiento que debe tener una carga total que oscile entre 68 y 73 t sumando un total de 487 coladas que representan el 46,42 % del total del universo.

Resumen-4: En esta variante se mantienen las restricciones anteriores y se retiran las coladas con pérdida de energía en el horario pico sumando un total de 373 lo que representa un 35,63 % del universo total.

Resumen-5: En este caso se incorpora otra restricción consistente en seleccionar las coladas que tienen en la carga entre 3 y 5 t de hierro fundido quedando 159 de todo el universo lo que representa el 15,19 %.

Resumen-6: Esta es la última y consiste en mantener todas las restricciones anteriores excepto la del tiempo de duración de la colada que se restringe en este

caso a un tiempo entre 90 y 110 min. Clasificando solamente 98 coladas, las que representan un 9,36 % del universo total.

Al final de la tabla resumen aparecen los valores medios de las coladas realizadas durante las pruebas experimentales. Son precisamente estos resultados los que se compararán con los seis resúmenes realizados con la base de datos de las coladas realizadas en el 2015 en Acinox – Las Tunas.

3.5.1. Resultados estadísticos y experimentales

En la tabla 3.8 se muestra los datos resumidos como consecuencia del tratamiento estadístico a la base de datos de Acinox – Las Tunas del 2015 y el experimento efectuado.

Tabla 3.8. Tabla resumen del tratamiento estadístico de la base de datos de las coladas del 2015 en Acinox - Las Tunas y del experimento realizado.

VARIANTES	Rendimiento de la Chatarra (%)	Tiempo de duración de la colada (min)	I/C de Oxígeno (m3/kg de C)	I/C de Energía eléctrica (MW/t)
RESUMEN-1 (1407 COLADAS)	88,33	152,60	1,405	529,2
RESUMEN-2 (520 COLADAS)	88,18	108,24	1,451	481,5
RESUMEN-3 (486 COLADAS)	87,88	108,50	1,458	482,6
RESUMEN-4 (373 COLADAS)	88,32	108,07	1,459	476,4
RESUMEN-5 (159 COLADAS)	88,10	107,92	1,443	477,7
RESUMEN-6 (98 COLADAS)	88,13	106,50	1,444	472,7
EXPERIMENTO (24 COLADAS)	88,61	108,00	1,299	488,6

Los datos recogidos en la tabla 3.8 muestran que los resultados experimentales reflejan mejores valores en el rendimiento de la chatarra y en el índice de consumo de oxígeno en comparación con todas las variantes resumidas como consecuencia del aporte de hierro y oxígeno por el polvo generado en el horno de arco eléctrico al proceso. El tiempo de duración de la colada presenta un comportamiento mejor que la media de los distintos resúmenes siendo el índice de consumo de energía eléctrica el menos favorable, pero en ambos casos se encuentran sus valores por debajo de la

media de todo el universo de las coladas, lo que significa que el empleo del polvo como oxidante no genera disturbios y en cambio favorecen su comportamiento en determinados indicadores.

Estos resultados muestran la factibilidad del empleo del polvo como oxidante en el proceso de elaboración de aceros al carbono en Acinox – Las Tunas.

3.5.2. Resultados gráficos obtenidos

En las figuras 3.17; 3.18; 3.19 y 3.20 se muestran de modo comparativo el comportamiento de las diferentes variables de salida entre los resultados obtenidos como consecuencia del tratamiento estadístico de la base de datos del 2015 de Acinox – Las Tunas y el experimento realizado.

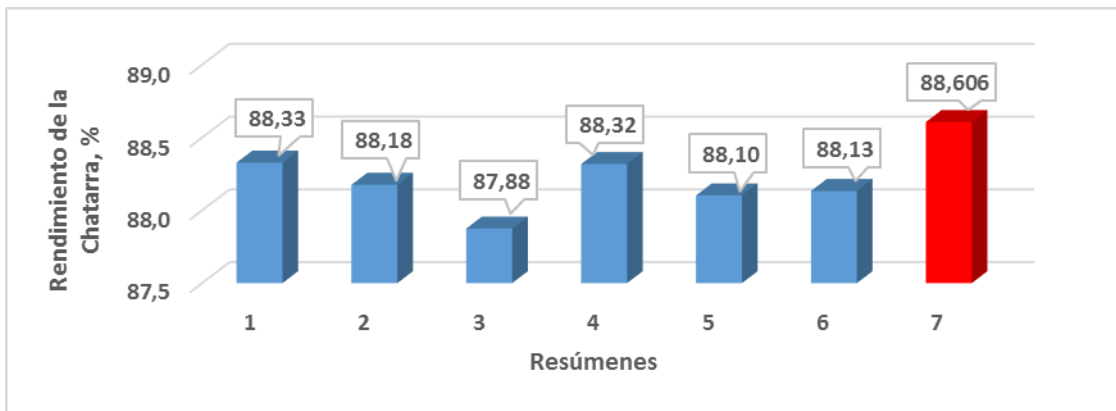


Figura 3.17. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de energía eléctrica.

Los resultados reflejados en la figura 3.17 muestran que el rendimiento de la chatarra es superior en el experimento realizado (7), debido al aporte de hierro que genera el polvo inyectado al baño metálico como consecuencia de la disociación del óxido de hierro contenido en el mismo, significando un aporte a la masa metálica.

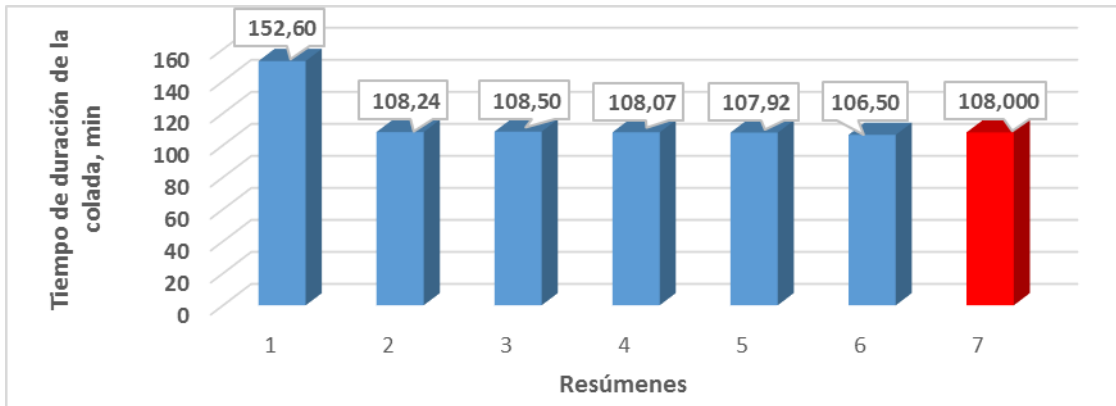


Figura 3.18. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de energía eléctrica.

El tiempo de duración de la colada se manifiesta en valores similares a las diferentes variantes con las que se compara y significativamente inferior a la media de todo el universo evaluado, lo que indica que no genera distorsión en el desarrollo del proceso productivo como se muestra en la figura 3.18.

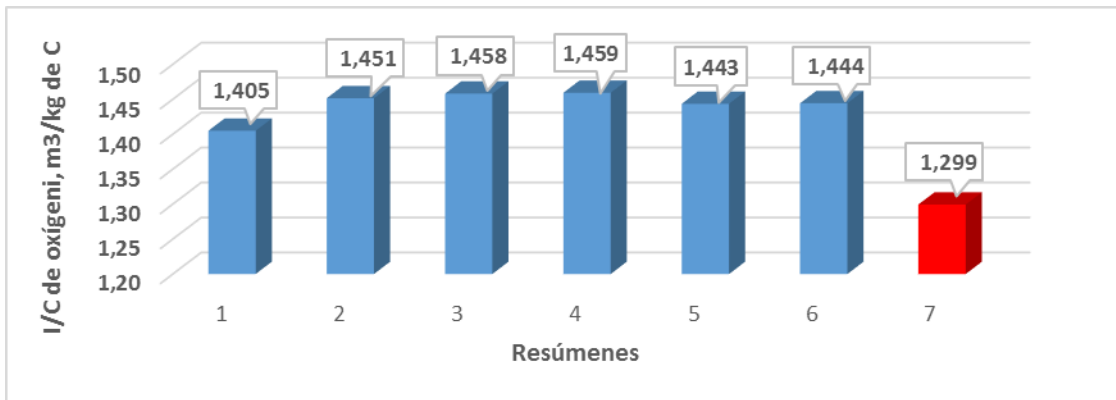


Figura 3.19. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de energía eléctrica.

Los resultados reflejados en la figura 3.19 reflejan la efectividad del empleo del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante ya que se logra disminuir el índice de consumo del oxígeno gaseoso a insuflar. El resultado de la disminución del consumo de oxígeno es la consecuencia del aporte del mismo que genera la descomposición de los óxidos que conforman este durante el proceso

de fusión el cual reacciona con los elementos presentes en el baño metálico como, el carbón, silicio, fósforo y otros, en sustitución de parte del oxígeno gaseoso inyectado.

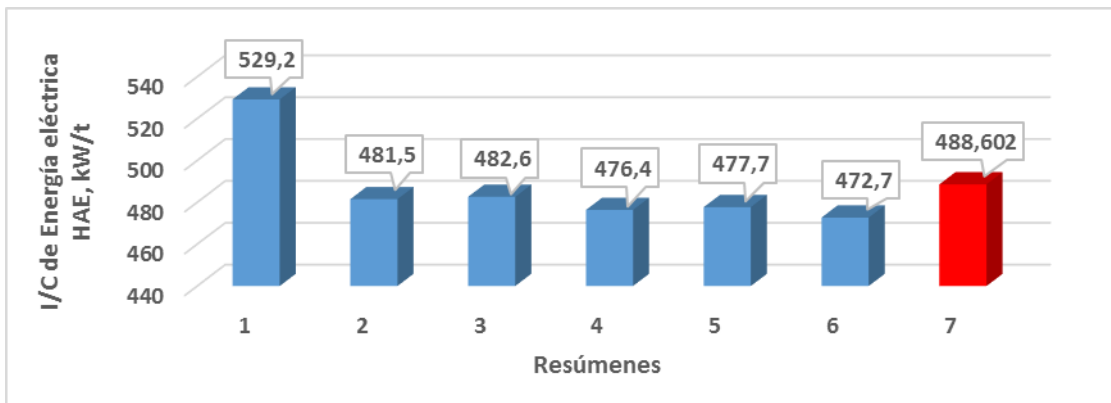


Figura 3.20. Relación entre la presión de insuflado del polvo y el índice de consumo de energía eléctrica.

Los valores mostrados en la figura 3.20 indican que el índice de consumo de energía al insufla el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas tiende a incrementarse en el orden de los 7 kW/t de acero líquido, pero siempre en magnitudes inferiores a las del universo total de las coladas realizadas en el periodo evaluado. La razón del incremento del consumo de energía eléctrica está dada por el aumento de la carga a fusionar como resultado de la adición del polvo, el que requiere de un consumo de energía para su disociación y su fusión respectivamente.

3.5.3. Cálculo del ahorro de oxígeno gaseoso

Al emplear el polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en el proceso de producción de aceros al carbono se disminuye el índice de consumo del oxígeno gaseoso a emplear en la oxidación del carbono como se muestra en el siguiente cálculo empleado las ecuaciones 2.23 y 2.24 respectivamente, donde una de ellas refleja el ahorro en físico y la otra en porciento. Este cálculo se realiza con los valores medios.

$$O_{g.t.} = 0,106 \text{ m}^3/\text{kg de C}$$

$$\xi = 7,54 \%$$

El cálculo muestra que con el uso del polvo como oxidante en el proceso de elaboración de aceros al carbono en la cantidades previstas se logra un ahorro medio de $0,106 \text{ m}^3/\text{kg de C}$, lo que representa un 7,54 %.

Al realizar los cálculos para evaluar la disminución del índice de consumo, empleando los valores máximo y mínimo de polvo insuflado en el acero líquido, se obtiene el siguiente rango.

Para el mínimo

$$O_{g.t.} = 0,023 \text{ m}^3/\text{kg de C}$$

$$\xi = 1,64 \%$$

Para el máximo

$$O_{g.t.} = 0,193 \text{ m}^3/\text{kg de C}$$

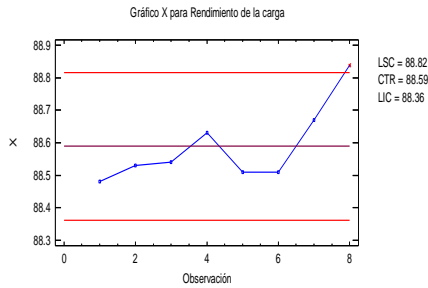
$$\xi = 13,74 \%$$

Los resultados del cálculo muestran que con el empleo del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en el proceso de producción de aceros al carbono en cantidades comprendidas en el rango de 500 a 1200 kg se obtiene una disminución que oscila en valores comprendidos entre $0,023$ y $0,19 \text{ m}^3/\text{kg de C}$ oxidado o entre 1,64 y 13,74 %.

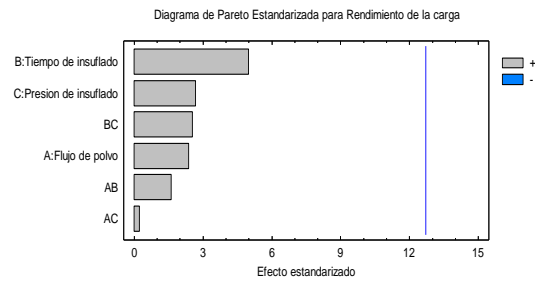
3.6. Interpretación estadísticos de los resultados de las variables de salida

Para el tratamiento estadístico de los resultados experimentales de las variables de salida estudiadas, se emplea el software STATGRAPHICS Centurión y Microsoft Excel. Para las cuatro variables se le determina el gráfico de control, el diagrama de Pareto, el diagrama de cubo y la ecuación de regresión (modelo estadístico matemático).

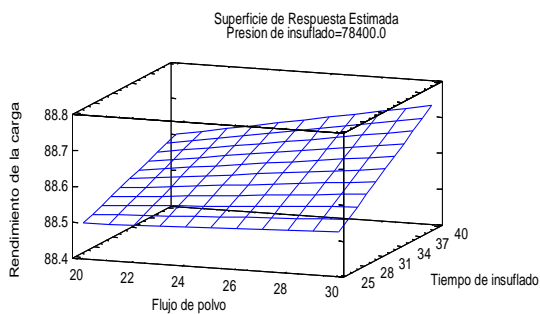
En la figura 3.21 a), b), c) se muestra el análisis estadístico del efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de la carga.



a)



b)



c)

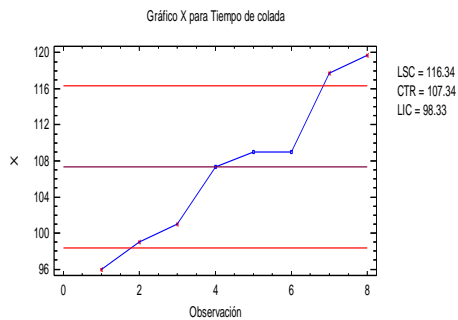
Figura 3.21 a), b), c). Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de la carga (gráficos de control, de Pareto y de cubo).

En la figura 3.21 a) se observa que todas las muestras están estadísticamente comprobadas ya que la mayoría de los valores se encuentran en el intervalo de control (3σ) correspondiente a los valores desde 83,65 a 88,82 %; en la figura 3.21 b) según Pareto, se define que ninguna de las variables de modo independiente tiene el predominio de la significación en el comportamiento del proceso y hay que considerar la interacción tiempo-presión. El diagrama de cubo (figura 3.21 c)) muestra como al incrementar el flujo desde 20 a 30 kg/min, el tiempo de 25 a 40 min y la presión media constante (76 400 Pa) se verifica un aumento del rendimiento de la carga desde 88,5 hasta 88,74 %.

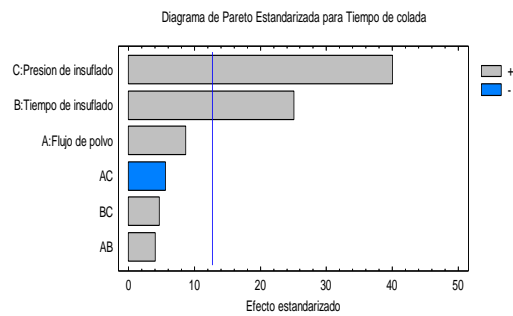
En la ecuación 3.1 se muestra el modelo de regresión que define el comportamiento del rendimiento de la carga respecto al flujo, tiempo y presión de inyección del polvo.

$$R_c = 89,226 - 0,018 \cdot F - 2,867 \cdot 10^{-2} \cdot t - 7,844 \cdot 10^{-6} \cdot P + 7,000 \cdot 10^{-4} \cdot F \cdot t + 3,826 \cdot 10^{-8} \cdot F \cdot P + 2,806 \cdot 10^{-7} \cdot t \cdot P \quad (3.1)$$

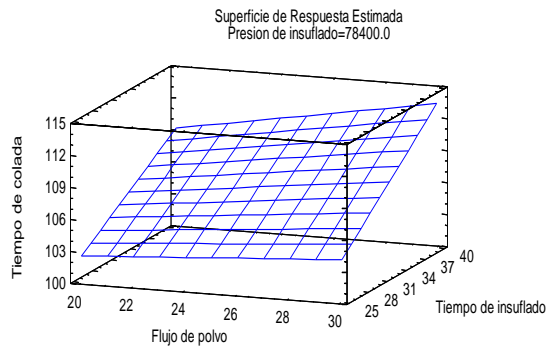
El análisis estadístico del efecto de las variables de entrada sobre el tiempo de colada, se muestra en la figura 3.22 a), b), c)



a)



b)



c)

Figura 3.22 a), b), c). Efecto de las variables de entrada sobre el rendimiento de la carga (gráficos de control, de Pareto y de cubo).

En la figura 3.22 a) se observa que todas las muestras están estadísticamente comprobadas aunque existen tres valores que se encuentran fuera del intervalo de control ($3\cdot\sigma$) definido desde 98,5 a 116,4 min; la figura 3.22 b) según Pareto, define

como variables significativas la presión y el tiempo de insuflado al incrementar el tiempo de colada. El diagrama de cubo (figura 3.22 c)) muestra que con el incremento del flujo desde 20 a 30 kg/min y el tiempo de 25 a 40 min a una presión de 76 400 Pa se verifica un aumento del tiempo de colada.

En la ecuación 3.2 se muestra el modelo de regresión que define el efecto del tiempo de colada respecto a las de entrada (flujo, tiempo y presión de inyección del polvo).

$$T_c = 65,833 + 43,833 \cdot 10^{-2} \cdot F - 3,033 \cdot 10^{-1} \cdot t + 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot P + 1,767 \cdot 10^{-2} \cdot F \cdot t - 9,31 \cdot 10^{-6} \cdot F \cdot P + 5,187 \cdot 10^{-6} \cdot T \cdot P. \quad (3.2)$$

Se muestra en la figura 3.23 a), b), c) el análisis estadístico del efecto de las variables de entrada sobre el consumo de oxígeno.

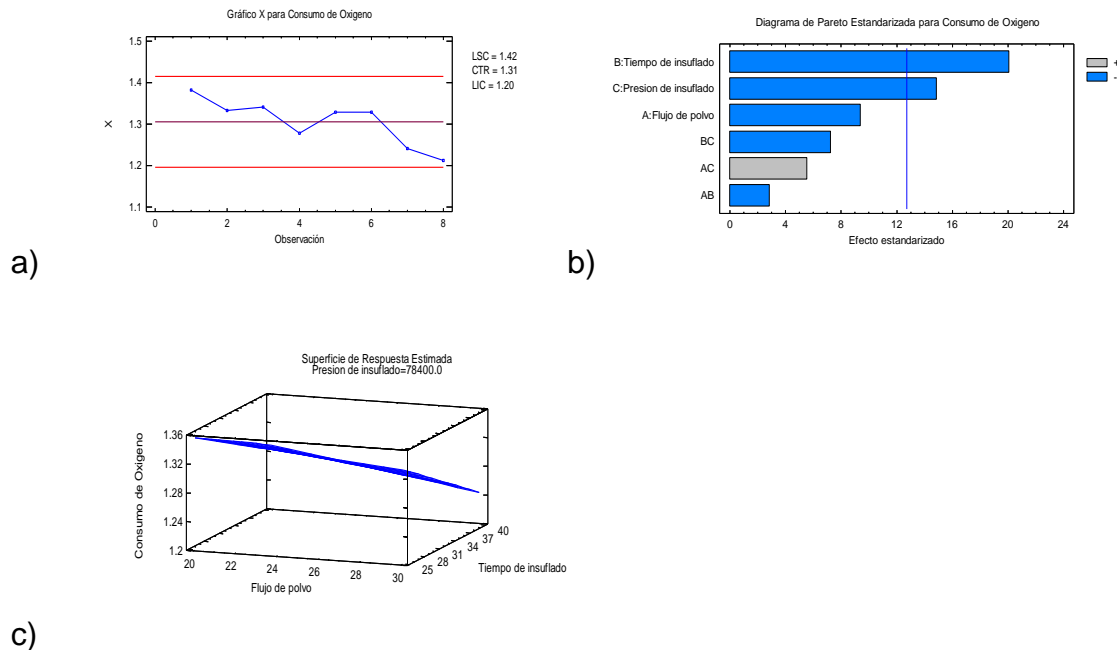


Figura 3.23 a), b), c). Efecto de las variables de entrada sobre el índice de consumo de oxígeno (gráficos de control, de Pareto y de cubo).

En la figura 3.23 a) se observa que todas las muestras están estadísticamente comprobadas en el intervalo (3·σ) correspondiente al intervalo desde 1,192 a 1,420 m³/kg. La figura 3.23 b) de Pareto, define que las variables presión y tiempo de insuflado son significativas. En la figura 3.23 c) del diagrama de cubo se muestra

como al incremento el flujo de 20 a 30 kg/min y el tiempo de 25 a 40 min a presión constante (76 400) se verifica una disminución del índice de consumo de oxígeno desde 1,36 hasta 1,24 m³/ kg de carbón oxidado.

En la ecuación 3.3 se muestra el modelo de regresión que define el comportamiento del tiempo de colada respecto a las de entrada (flujo, tiempo y presión de inyección del polvo).

$$Co_2 = 1.523 - 7,167 \cdot 10^{-3} \cdot F + 5,833 \cdot 10^{-3} \cdot t - 1,056 \cdot 10^{-6} \cdot P - 1,433 \cdot 10^{-4} \cdot F \cdot t + 1.06 \cdot 10^{-7} \cdot F \cdot P - 9.268 \cdot 10^{-8} \cdot t \cdot P. \quad (3.3)$$

Se muestra la influencia de las variables de entrada sobre el consumo de energía eléctrica en la figura 3.24 a), b), c).

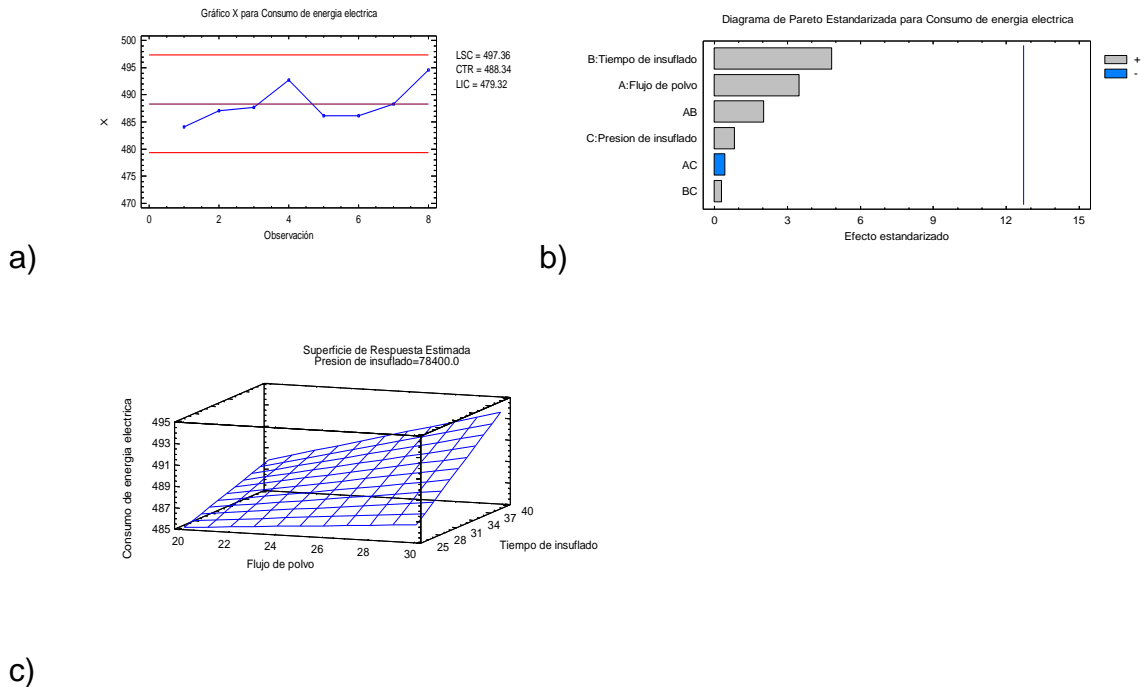


Figura 3.24 a), b), c). Muestran la influencia de las variables de entrada sobre el índice de consumo de energía eléctrica (gráficos de control, de Pareto y de cubo).

Todas las muestras están estadísticamente comprobadas en el intervalo de control (3·σ) correspondiendo a los valores desde 478,4 a 497,5 kW/t de acero líquido

producido como se verifica en la figura 3.24 a), de igual modo en la figura 3.24 b) se define, según Pareto, que ninguna de las variables de modo independiente tiene el predominio de la significación en el comportamiento del proceso por lo que hay que mantener control sobre todas. En la figura 3.24 c), correspondiente al diagrama de cubo, se muestra al evaluar el modelo obtenido, en el rango de estudio como con el incremento del flujo desde 20 hasta 30 kg/min y el tiempo desde 25 a 40 min a presión de 76 400, se verifica un incremento del índice de consumo de energía eléctrica de 485 a 494 kW/t de acero líquido.

En la ecuación 3.3 se muestra el modelo de regresión que define el comportamiento de la variable de salida consumo de energía eléctrica respecto a las de entrada (flujo, tiempo y presión de energía eléctrica desde 485 a 494 kW/t de acero líquido.

$$C_e = 487.788 - 0.366 \cdot F - 4,523 \cdot 10^{-1} \cdot t + 4,483 \cdot 10^{-5} \cdot P + 2,79 \cdot 10^{-2} \cdot F \cdot t - 2,334 \cdot 10^{-6} \cdot F \cdot P + 1,096 \cdot 10^{-6} \cdot t \cdot P \quad (3.4)$$

3.7. Procedimiento para la utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en la producción de aceros al carbono

El polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, ha sido evaluado satisfactoriamente en el proceso de producción de aceros al carbono.

Antes de ejecutar el procedimiento de inyección del polvo se debe proceder a la preparación de este para disponer de las cantidades requeridas diarias. Para ello se realizan las siguientes acciones.

1. Embace diario del polvo dos veces al día en Big-Bag durante el tiempo de evacuación del polvo de la planta depuradora de humo con un peso que oscile entre 800 y 1200 kg. Estos recipientes deben tener su Nylon interior para evitar la adsorción de humedad por el polvo.
2. Determinación de la composición química de polvo una vez semanal para corregir la cantidad a añadir en caso necesario.

3. Traslado diario del polvo embazado a la zona destinada para este en el taller de aseguramiento a la producción.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la oxidación del carbono, queda establecido el procedimiento para utilizar este residual en la producción de aceros al carbono a través de los siguientes pasos:

- 1- Carga de la tolva de la máquina destinada para el insuflado del polvo.
- 2- Ajustar la presión de insuflado de la máquina a 98 000 Pa.
- 3- Establecer un flujo de 20 kg/min durante los primeros 10 min de inyección, el tiempo restante será a 30 kg/min hasta consumir todo el polvo cargado en la máquina. El índice de consumo medio es de 25 ± 5 kg/t de acero líquido.
- 4- Colocar el tubo ceramizado para la inyección del polvo después de consumido 6 MW.
- 5- Introducir el tubo por la ventana del horno de arco eléctrico a través de la chatarra en un ángulo aproximado de 30 grados y dirigirlo hasta el centro del baño líquido debajo de los electrodos. Esta es la zona donde la temperatura es mayor y más estable, permitiendo la disociación de los óxidos que lo conforman y posteriormente el desarrollo de la reacción de oxidación.
- 5- Iniciar el proceso de inyección del polvo.
- 6- Cuando se inyecta el polvo se produce una disminución de la temperatura, la que será restablecida con la incidencia del arco eléctrico y el calor generado por las reacciones químicas que se verifican durante el proceso de oxidación de los diferentes elementos que componen el residuo.
- 7- Una vez terminada la inyección de todo el polvo cargado en la máquina, retirar el tubo del interior del horno e iniciar nuevamente el procedimiento para la próxima colada.

3.8. Valoración económica

La posibilidad de utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en el proceso de producción de aceros al carbono, constituye un impacto desde el punto de vista tecnológico y económico,

pues está enmarcada en la utilización de uno de los residuales sólidos de la industria del acero. El principal aporte económico de esta investigación está relacionado con la posibilidad que tiene la industria cubana del acero, de contar con una materia prima nacional, que por sus características, garantiza su utilización en el proceso de descarburización de los aceros con un bajo costo.

Particularizando en la empresa Acinox – Las Tunas esta dispondrá de un material que es generado por la misma, que puede ser utilizado como oxidante en el taller de elaboración y afino de dicha empresa, con una disminución de los costos de producción.

Para la elaboración de los aceros al carbono en Acinox – Las Tunas se utiliza como oxidante el oxígeno gaseoso producido en la propia empresa, el cual posee un costo de producción de 0,6 CUC/m³. Cuando se compra su precio es de 1.21 CUC/m³. En la tabla 3.9 se muestran los resultados del cálculo económico.

Tabla 3.9 Resultados económicos del empleo del polvo generado en el horno de arco eléctrico como oxidante.

Denominación	Precio (CUC/m ³)	Índice de consumo (m ³ /kg de C)		Importe (CUC/m ³)		Ahorro	
		Sin insuflado de polvo	Con insuflado de polvo	Sin insuflado de polvo	Con insuflado de polvo	CUC/m ³	CUC/t
Oxígeno producido en Acinox	0,60	1,405	1,299	0,84	0,78	0,06	0,98
Oxígeno comprado en Acinox	1,21	1,405	1,299	1,70	1,57	0,13	1,97

Los resultados recogidos en la tabla 3.9 muestran que la utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en el proceso de producción de aceros al carbono genera un ahorro promedio en el costo de producción de 0,98 a 1,97 CUC/t de acero líquido producido si se compara con el

precio de producción de este en la propia planta y con el precio de compra respectivamente.

3.9. Valoración ecológica

El polvo generado en la industria del acero, se ha convertido en una de las mayores causas de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas. Por otro lado, la acción del viento provoca el esparcimiento de las partículas más finas de estos desechos que contaminan al ecosistema de la ciudad de Las Tunas y zonas cercanos.

Los volúmenes de polvo generados en Acinox - Las Tunas durante los años de producción superan las 180 000 t. En la actualidad se genera anualmente una cantidad en el orden de las 20 000 t, de modo que la utilización de estos residuos sólidos en la industria del acero, constituye una solución parcial al problema ambiental del territorio.

La información aportada en esta investigación, en relación al conocimiento de las características físico – químicas y mineralógicas del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, facilitará la toma de decisiones para la propuesta de uso de este desecho, como una vía de mitigar las afectaciones medioambientales en el municipio de Las Tunas y contribuir a la economía del país.

Usar este residuo generado en Acinox – Las Tunas, representa eliminar prácticamente la contaminación por esta causa.

Conclusiones parciales

1. El polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas está caracterizado por partículas menores de 0,80 mm que representan el 84,5 % de la masa total. Las clases de tamaño más significativas las constituyen -0,80+0,40 mm con un 35,90 %, -0,40+0,20 mm con un 20,35 % y -0,20+0,08 mm con un 25,00 %. Mineralógicamente está constituido fundamentalmente por ferrita, hematita, fayalita, wollastonita y wuistita.

2. Los resultados de las pruebas experimentales, corroboran lo pronosticado termodinámicamente acerca de la ocurrencia de las reacciones de oxidación del carbono y demás impurezas con el óxido de hierro (II) en el proceso de descarbonización durante la producción de aceros al carbono. Se demostró la posibilidad de usar el polvo generado en el horno de arco eléctrico como oxidante, sin afectar la calidad de la aleación.
3. Se estableció, a partir de la fundamentación termodinámica, de la caracterización físico – química y de los resultados de las pruebas experimentales, el procedimiento para la utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas, como oxidante en la producción de aceros al carbono.
4. Con el uso del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas en la elaboración de aceros, es posible disminuir el consumo de oxígeno y de chatarra de acero al carbono, lo que representa un beneficio económico para el taller de elaboración y afino en un rango que oscila entre 0,98 y 1,97 CUC/t de acero líquido producido. Esto representa un ahorro entre 127 400 y 256 100 CUC/año
5. Se demostró, que con la utilización del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante, se puede aprovechará todo el residuo generado, lo que contribuiría a mitigar el problema ambiental en la ciudad de las tunas y poblaciones aledañas.

CONCLUSIONES GENERALES

Se demostró, a partir de la caracterización química, física y mineralógica así como de los estudios termodinámicos y la pruebas experimentales realizadas, la viabilidad del empleo del polvo generado en el horno de arco eléctrico de Acinox – Las Tunas como oxidante en la producción de aceros al carbono, dado a que las variables de salida evaluadas mostraron resultados positivos y estables y no generaron disturbios en el desarrollo normal del proceso tecnológico como se refleja a continuación.

- El índice medio de consumo de oxígeno por kilogramo de acero líquido producido, disminuyó de 1,405 a 1,299 como consecuencia aportado por el polvo.
- El rendimiento medio de la chatarra aumentó de 88,33 a 88,61 % debido al hierro contenido en el polvo, el cual pasa a formar parte de la masa líquida obtenida una vez que se disocia en el baño metálico al ser inyectado en este.
- Las variables, tiempo de colada y consumo energético experimentaron valores dentro del rango medio de desarrollo del proceso, por lo que no generan disturbios al desarrollo normal de la tecnología establecida.
- Se estableció un procedimiento tecnológico para la inyección del polvo como oxidante que mostró su efectividad y viabilidad en el proceso de descarburización del acero.
- Los resultados económicos muestran un ahorro de 0,98 a 1,97 CUC/t de acero líquido producido, totalizando anualmente una suma que oscila de 127 000 a 256 000 CUC/año para una producción media de 130 000 t/año.
- En el aspecto ecológico constituye un significativo aporte a la disminución de la carga contaminante al medio ambiente, debido a que con el empleo de esta tecnología se soluciona, en Acinox – Las Tunas, el problema generado por este residual clasificado internacionalmente peligroso por su composición química.

RECOMENDACIONES

1. Realizar investigaciones en la dirección de establecer tecnologías que permitan el aprovechamiento de los metales útiles que posee este residual, los cuales aumentan su concentración como consecuencia de su utilización como oxidante.
2. Evaluar la posibilidad de generalizar el empleo del polvo generado en los hornos de arco eléctrico del país como oxidante en la producción de acero.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alcock. C., O. Kubaschewski.1982: Termoquímica Metalúrgica. Quinta Edición. Moscú,
2. Almaguer, A., V. Zamarzry. 1993: Estudio de la distribución del hierro, níquel y cobalto en los tamaños de los granos que componen el perfil de las cortezas de intemperismo de las rocas ultramáficas hasta su desarrollo laterítico y su relación con la mineralogía. Revista Minería y Geología. Vol. XI (2), 17 – 24.
3. Almaguer, A. 1995: Corteza de intemperismo. Algunas características de sus partículas finas. Revista Minería y Geología. Vol XII (1), 9 - 19..
4. Balek, V., J. Subrt, 1995: Thermal behaviour of iron (III) oxide hydroxides. Pure & App. Chem. Vol 67 (11), 1839 -1842.
5. Ballester, A., L. Verdeja, J. Sancho, 1999: Metalurgia Extractiva. Volumen I. Capítulo II. Editorial Síntesis, Madrid,
6. Barrado, E., F. Prieto, J. Medina, F. López, 2002: Characterisation of solid residues obtained on removal of Cr from waste water. Journal of Alloys and Compounds 335. 203 – 209.
7. Barret, K.E, 1967: Determination of rates of thermal decomposition of polymerization iniciators with a differential scanning calorimeter. Journal Appl. Polymer Sci. Vol 11.
8. Caballeros, C. E, 2011. Caracterización de las escorias y polvos de humos de la fundición de aceros y propuesta de tratamiento para su disposición final.
9. Colectivo de autores, 2002: ULLMANN´S Encyclopedia of Industrial Chemistry, complete article list, Wiley - VCH, (Versión electrónica en CD.

10. Cruells, M., 1992, Hidrometallurgy.
11. Day y Chernosky, 1985: American Mineralogist, Vol. 70, pp. 237 – 248.
12. Delvasto, P., 2011: Estudio sobre la solubilización microbiana de minerales que contienen fósforo y su aplicación al mejoramiento biohidrometalúrgico de minerales de hierro. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid.
13. Docstoc., 2011: El zinc y su metalurgia. Capitulo 3.
14. Dollimore, D., et a, 1981:l: The mass spectrometric and thermogravimetric determination of rising temperature kinetic parameters for the solids state decomposition of nickel nitrate hexahydrate. Thermochemica Acta. Vol 51 (2), 269 – 279.
15. Donald., 1996: Recuperación-Purificación de los metales pesados para la obtención de Zn y enriquecimiento de Fe.
16. Durán, E., L. Angulo, 1994: Análisis fraccional magnético de los escombros lateríticos. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Departamento de Metalurgia.
17. Englert, H., J. Rubio, 2005: Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. International Journal Minerals Process. 75, 21-29.
18. Enríquez, J., 2009: Monografías sobre tecnología de acero.
19. Fan, H., B. Song., Q. Li, 2006: Thermal behaviour of goethite during transformation to hematite. Materials Chemistry and Physics. Vol 98 (1), 148-153.
20. Galway, K., M. Brown, 1999: Thermal decomposition of ionic solids. Elsevier Science B. V. 1ra Edición. Departamento de Química. Universidad de Rhodes. Grahamstown. South Africa.
21. García, L., J. Samora y L. Mojena, 1989: Informe sobre la preparación pre – metalúrgica de los escombros lateríticos de los yacimientos Pinares de Mayarí y

- Martí para su fusión. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid. 42p.
22. Glasstone, S., 1987: Termodinámica para químicos. 3^{era} Edición. Editorial Aguilar. Madrid.
 23. Golab, Z. Orłowska, M. 1998: The effect of Amino and Cids produced by the selected microorganismos on metals leaching.
 24. Guerasimov, J. 1997: Curso de química física. Tomo I. Editorial Mir. Moscú, 636 p..
 25. Guerra, N., B. Bismaris, 1991: Caracterización fraccional magnética de los escombros lateríticos de Atlantic. Informe técnico. Departamento de Metalurgia. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Departamento de Metalurgia.
 26. Gutiérrez, L., 2014: Modelo geoquímico en la gestión de polvo de acería. Tesis en opción a Ingeniero Químico.
 27. Havlik, T., Vidor, B., B. Moura, A., Homrich, I., 2006: Hidrometallurgical Proccesing of EAF dust.
 28. IHOBE, SA. M., 1999: Libro Blanco de Minimización de Residuos y Emisiones de Gases, Madrid, McGraw-Hill. 725p.
 29. Joa, R. J., 2009: Principio, fin y resurrección de los materiales. La Habana. 234p.
 30. Kamali, M., Gibbs, B., 2004: Hidrometallurgy Generally.
 31. Krupka y Hemingway, 1985: American Mineralogist, Vol. 70, pp. 261 – 271.
 32. Lawrence, S. D., 2009: Estudio de la recuperación de las inclusiones metálicas contenidas en las escorias de la acería José Martí. La Habana, CUJAE, Facultad de Metalurgia. 39p.
 33. Madarász, I., R. Zboñl., et al, 2006: Thermal decomposition of iron (VI) oxides, K_2FeO_4 and $BaFeO_4$, in an inert atmosphere. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 9 (5), 465-472.

34. Madías, J, 2009: Reciclado de polvos de hornos de arco eléctrico.
35. Matos, T. R. y Hing, C. R. 1986: Aspectos fundamentales de la química física. Tomo I. 333p.
36. Mikko, A., L. Jouko, H. Pekka, 2004: Characterization of iron oxide thin films. Surface and interface Analysis. 36,104-106.
37. Mitrofánov, M., L. Barsky., V. Samygin, 1974: Investigación de la capacidad de enriquecimiento de los minerales. Editorial Mir, Moscú, URSS.
38. Nakamura, M., 2008: New EAF dust treatment process.
39. Nicolalde, S. V., 2008: Utilización de escorias y polvos de acería en la producción de bloques y adoquines.
40. Ostroumov, N., A. Rojas, C., 1985: Sánchez: Estudio de la composición mineralógica de las lateritas de Moa por el método de difracción de rayos X. Revista Minería y Geología. Vol III (1), 23 – 30.
41. Penso, R. A., 2009: Lixiviación de residuos que contienen ZnO y PbO recreando metabolitos fúngicos con ácido tartárico.
42. Perry, H. R, 1967: Handbook Chemical Engineer's. Tomo I. 4ta Edición. La Habana.
43. Pons, J., M. Hernández, 1997: Estudio de la posible utilización de la fracción gruesa (+2 mm) de escombros lateríticos en los procesos de fusión. Informe técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Departamento de Metalurgia.
44. Prieto, F., E. Barrado., J. Medina., F. López, 2001: Characterization of zinc bearing-ferrites obtained as by-products of hydrochemical waste-water purification processes. Journal of Alloys and Compounds 325, 269 – 275.
45. Przepiera, K., A. Przepiera, 2001: Kinetics of Thermal Transformations of Precipitated Magnetite and Goethite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol 65 (2), 497 – 503.

46. Ramírez, M., J. Pons, 2001: Características físico – químicas y vías de utilización de los escombros lateríticos del sector A de la mina de la Pedro Soto Alba Moa Nickel S.A. Memorias del II Taller Internacional de Protección del Medio Ambiente y los Georrecursos “PROTAMBI”. Moa. Cuba.
47. Ramírez, M., 2002: Beneficiabilidad de los escombros lateríticos del sector A de la mina de la Pedro Soto Alba Moa Nickel S.A . Tesis presentada en opción al título de Master. ISMM. Moa. 51 p.
48. Ramírez, M., J. Pons., F., 2005: Alguacil: Estudio de la descomposición térmica de los escombros lateríticos de Moa. Revista Cubana de Química. Vol. XVII (2), 104-110.
49. Ramírez, M., J. Pons, 2006: Los escombros lateríticos de Zona A en la empresa CPSA-Moa Nickel S.A. Memorias del II Taller Científico de Metalurgia. C. Habana Cuba. ISBN: 959.261.247.1.
50. Ramírez, M., J. Pons, 2006: Características químicas y térmicas de las partículas mayores de 2 mm de los escombros lateríticos de Zona A en la empresa PSA-Moa Nickel S.A. Memorias del VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. C. Habana Cuba. ISBN: 959-262-27-X.
51. Ramírez, M., et al, 2006: Estudio cinético de la descomposición térmica de los escombros lateríticos. Memorias del IX Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales. C. Haban Cuba. ISBN: 959-289-27-X.
52. Ramírez, M., et a, 2007l: Los Residuos Minero-Metalúrgicos en el Medio Ambiente. Cap 7 “Caracterización Físico-Química de los Estériles Mineros: Yacimiento Moa, Holguín, Cuba”. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
53. Reich, L, 2013: Determination of kinetic parameters by TG curves. Thermochemica Acta, 34, 89-92. 1985
54. Ricaurte et al. Recuperación de Zn presente en el polvo de horno de arco eléctrico.
55. Rodríguez, B. G,1989: Tecnología de elaboración de aceros inoxidables. Tomo I, Ciudad de La Habana.

56. Romero, M., 1991: Cinética de reacciones topoquímicas y la caracterización de productos intermedios de la industria niquelífera. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas. Ciudad de la Habana.
57. Ruetten, J. H., 2006: Application of the Waelz technology on resource recycling of steel dust.
58. Schwertmann, U., 1984: The double dehydroxylation peak of goethite. Thermochimica Acta. Vol 78 (1-3), 39-461.
59. Sestak, J., 1984: Thermophysical properties of solids: Their measurements and theoretical thermal analysis. Editorial Academy of Praga.
60. Smirnov, N., et al, 1984: Producción de acero. 303p.
61. Southwick, L. M., 2010: From dust to iron: New direction in EAF dust processing. AISI Seminary on Alternative Raw Materials.
62. Tápanes et al., 2001: Utilización del polvo de acería en Hornos de Arco Eléctrico.
63. US EPA. RCRA Online Database, 1991: Environmental Protection Agency.
64. Vaniukov, A.V., 1981: Teoría de los procesos pirometalúrgicos. Moscú, 497 p.
65. Works of the dust EAF [consulta: 11 mayo 2014]. www.steeldust.com.
66. Termodinámica Metalúrgica. [consulta: 20 mayo 2014]. www.clasesdeapoyo.com
67. Yariv, S., E. Mendelovici., R. Villalba, 1981: Interacciones entre los minerales de hierro y aluminio durante el calentamiento de muestras de lateritas venezolanas. Parte II: Estudio de difracción de rayos X. Thermochimica Acta. Vol 45 (3), 339-348.
68. Youcai, Z. A., 2002: comparison of reduce attenuation in laboratory and field scale lisimeters. Waste Management.

