



## 1. INTRODUCCION

En el país la industria siderúrgica se perfila como una de las más prósperas debido a la gran utilidad de las estructuras de acero en todo tipo de construcciones y a las ventajas que presenta frente a otros materiales. En ACASA, al igual que otras siderúrgicas del país, existe una continua motivación hacia la optimización de los procesos en miras de aumentar la calidad de los productos y reducir costos, sin embargo uno de los procesos en el que menos se ha trabajado es el relacionado con el ajuste de composición durante el afino para cumplimiento de las especificaciones de las normas nacionales e internacionales. Aunque no se conocen experiencias en el país sobre este tipo de trabajos, ACASA cuenta con una amplia recolección bibliográfica, lo cual ha sido una motivación adicional para la proyección de este trabajo, además el interés de las personas a cargo de la planta por este tipo de proyectos genera un ambiente propicio para el desarrollo del mismo.

A nivel mundial existen diversos estudios sobre las reacciones en este tipo de procesos y se han establecido ya condiciones de operación de acuerdo al tipo de acería que se trabaje, sin embargo debe tenerse en cuenta que la identidad de cada proceso varía marcadamente por las condiciones de trabajo. En ACASA se trabaja con chatarra como materia prima principal, por lo cual es difícil implementar confiablemente dichos procesos teóricos, ya que en la mayoría de ellos se hace referencia al arrabio como la fuente principal de hierro.

En Suramérica se cuenta con el instituto argentino de siderurgia, cuya amplia producción bibliográfica representó un excelente recurso para el desarrollo de este proyecto



## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante la etapa del afino que se realiza en el horno eléctrico de arco “LECTROMELT” en la empresa Acerías de Caldas S.A. (ACASA) no se lleva un control adecuado de las adiciones necesarias para la formación de escorias durante el proceso, las cuales son necesarias para corregir la composición química del acero que se va a producir. Estas adiciones sin ningún control muchas veces provocan pérdidas de tiempo y dinero.

Durante la etapa de afino, es necesario una buena práctica de escoria, la cual debe cumplir con unas condiciones que permitan disminuir el desgaste que sufre el refractario producido por la corrosión química, lo que provoca muchas veces la necesidad de detener el proceso para realizar los arreglos necesarios y así poder continuar con la producción. Para este fin es necesario conocer las condiciones iniciales en las que se encuentra el acero y las condiciones a las que uno desea llegar.

Para obtener un buen producto, es necesario eliminar las impurezas que el acero contenga. Dentro de estas impurezas se encuentra el azufre, el cual es uno de los principales problemas que presenta este tipo de procesos, por lo cual es necesario tratar de reducirlo lo mas que se pueda, ya que este al encontrarse en el momento de la solidificación del acero, puede producir deterioro en las propiedades mecánicas. Para lograr esto, es necesario adicionar una cierta cantidad de mezcla reductora que esta compuesta de cal viva y antracita, con lo cual se forma una escoria reductora necesaria para el proceso de desulfuración. Las cantidades necesarias de esta mezcla no están estandarizadas por lo que muchas veces se gasta mucho más de lo que realmente se necesita para este proceso debido a que las personas encargadas de este trabajo lo realizan confiando en su experiencia y no mediante algún protocolo ya estandarizado generando muchas veces un proceso mas largo y más costoso.



### 3. JUSTIFICACIÓN

El entendimiento e interpretación de un proceso como el afino, donde se llevan a cabo diversas reacciones químicas de oxido-reducción cuya relevancia dentro del proceso es determinante, requiere de un completo estudio para el establecimiento de procedimientos y condiciones apropiadas para la realización de los mismos. El desarrollo y estandarización de un procedimiento que involucre balances de materia, previo análisis de las condiciones de equilibrio puede representar ahorro en el consumo de materiales durante el afino. De igual manera se puede hacer mucho más ágil el proceso, conduciendo a un aumento de productividad que puede representar un gran beneficio económico para la empresa. El estudio previo que se le realiza a la escoria es una herramienta que nos permite saber la composición de dicha escoria y así poder determinar el comportamiento que esta podría presentar y poder evitar así reacciones no deseadas durante esta etapa.

El estudio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso de desulfuración nos permite establecer las condiciones de temperatura en la que esta etapa puede desarrollarse con su máximo de eficiencia y así evitar que el proceso se desvíe, reduciendo el gasto innecesario de insumos, minimizando los gastos de producción para así implementar nuevos métodos y mejorar los procedimientos ya establecidos en la empresa.



## 4. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Estandarizar el procedimiento de formación de escoria en el proceso de desulfuración para la producción de acero en el horno eléctrico de arco “LECTROMELT” de la empresa Acerías de Caldas S.A. (ACASA).

### 4.2 Objetivos específicos

- Realizar balances de masa a partir de los datos obtenidos para establecer las adiciones de cales necesarias para la formación de escoria en el proceso de afino.
- Establecer las condiciones necesarias para la formación de sulfuro de calcio (CaS) durante la etapa de desulfuración.
- Evaluar el comportamiento de las escorias durante las diferentes etapas del afino
- Establecer las reacciones que intervienen en el proceso de desulfuración.
- Establecer las condiciones de operación de las diferentes variables en el proceso de desulfuración



## **5. ACERIAS DE CALDAS S.A.**

### **5.1 Historia**

Acerías de Caldas S.A. es una siderúrgica, dedicada a la producción de acero y su laminación en caliente, mediante el proceso de fusión de chatarra en horno eléctrico.

Fue gestada por un grupo de inversionistas de la ciudad de Manizales, quienes analizando la situación de mercado, la ubicación privilegiada en el centro del triángulo formado por Bogotá, Medellín y Cali (mayores centros de consumo del país, la facilidad de distribución de sus productos) y las ventajas obtenidas por las empresas que se formaron bajo el amparo de la ley 44 y el decreto 3830 de la zona de influencia del nevado del Ruiz, decidieron establecerla en esta ciudad.

Así nació Acerías de Caldas S.A. "ACASA" el 21 de octubre de 1988, mediante escritura de constitución No. 2082, de la notaría primera y se localizó en el barrio la Enea, Km.2 vía Termales, Manizales.

Dadas las condiciones se iniciaron obras, como adecuación de lotes, diseños arquitectónicos, construcciones civiles y diseños mecánicos entre enero y marzo de 1990.

A partir de junio del mismo año, se inicia la construcción de maquinaria en talleres del país, y adquisición de equipos mecánicos tanto nacionales como importados. Durante el año 1991 se realizaron los montajes de puente grúas, adquisición y montaje de equipos eléctricos, especialmente las sub-estaciones de 115000 V y 33000 V, montaje de la colada continua, horno eléctrico, trenes de laminación, horno de calentamiento de palanquilla, mesa de enfriamiento y cizalla de corte de producto terminado. Paralelo a los montajes mecánicos se realizaron las acometidas eléctricas a los equipos y tableros de potencia y distribución. Esta labor se continuo hasta febrero de 1992 cuando se iniciaron los ajustes y pruebas finales. El 2 de marzo se puso en marcha la planta de acería con la fabricación de la primera palanquilla y el 27 del mismo mes la planta de laminación en caliente con platina.

A partir de este momento la planta inició labores con trabajadores en su gran mayoría trasladados de la obra civil y personal técnico con experiencia en la dirección de cada una de sus principales áreas, las cuales fueron mejorando la productividad con el



tiempo, pasando de dos turnos a tres en noviembre de 1993 en la acería y enero de 1994 en laminación.

Debido al crecimiento de la planta y al éxito de sus productos en el mercado fue necesario modificar las instalaciones y equipos para permitir los flujos de material, y cambiar los sistemas de administración de la calidad. Es así como se amplió la bodega de chatarra y se montó la grúa 2 de acería a finales de 1993, en junio de 1995 inicia la implementación del modelo de aseguramiento de calidad basado en la norma ISO 9002, ampliación de la bodega de producto terminado con la grúa en abril de 1996, la repotenciación y modernización del tren continuo en julio de 1996, e instalación de la caja 7 del tren continuo con modernas especificaciones en julio de 1997. En el primer año de operaciones se fabricaron 11 referencias de ángulos y 6 platinas en tres clases de acero. En el año de 1997 la empresa tiene en oferta 36 referencias de perfiles con 6 clases de acero y se ha posicionado con el 50 % del mercado y como el mejor proveedor de ángulos en calidad estructural para el sector industrial, especialmente, en el área de fabricación de torres de conducción eléctrica.

El 14 de agosto de 1997 el Comité Técnico de ICONTEC otorgó el sello de calidad ICONTEC bajo Norma NTC 1985 para el acero estructural.

En diciembre 3 del mismo año, se recibió la certificación ISO 9002, para el Sistema de Aseguramiento de Calidad. A partir de este momento y durante los años de 1998 y 1999, la empresa se destacó en el sector siderúrgico y sus productos adquirieron una nueva dimensión por su calidad, cumplimiento en las entregas y respaldo de norma, incrementando sus ventas considerablemente y consolidándose en el mercado. En el mes de noviembre de 1998 se hizo la primera exportación de productos de acero y su país de destino fue Argentina.

Este crecimiento se detuvo a raíz de la recesión económica del país, fue necesario cerrar un turno de producción tanto en acería como en laminación, hecho ocurrido en marzo de 1999.

Sin embargo en el mes de junio el Horno de Viga Móvil, para calentamiento de palanquilla fue ampliado en un cincuenta por ciento de su capacidad, y modernizado con una cuantiosa inversión, dejándolo a la altura de las necesidades del proceso y con



la mejor tecnología. Actualmente se tiene en trámite nuevas exportaciones a México, Venezuela y Estados Unidos.

## **5.2 Misión**

Acerías de Caldas S.A. ACASA, es una industria siderúrgica, dedicada a satisfacer las necesidades de materia prima para la construcción de herramientas, estructuras metálicas, torres de energía, puentes; fomentando así el desarrollo de la actividad económica dentro y fuera del país. Nos hemos posicionado en el mercado cumpliendo con las normas técnicas nacionales e internacionales, como garantía de calidad y confiabilidad de nuestros productos. Somos un equipo humano inspirado en el conocimiento, el sentido de pertenencia y comprometidos con las necesidades del cliente. Aunamos esfuerzos con nuestros proveedores, con quienes crecemos armónicamente, cuidando y conservando el medio ambiente y propendiendo por la exaltación de la calidad humana, el bienestar social y familiar de nuestros empleados y de la comunidad. Perseguimos objetivos específicos de supervivencia, crecimiento y rentabilidad que garanticen un retorno financiero a nuestros inversionistas.

## **5.3 Visión**

ACASA se proyecta como la siderúrgica mas importante a nivel nacional en la producción y comercialización de perfiles estructurales y aceros especiales para forja, apoyándose en una excelente calidad de sus productos, en la confianza y aceptación de sus clientes y consumidores y en un continuo intercambio tecnológico a nivel nacional e internacional: todo lo anterior, buscando participar activamente en programas de expansión y crecimiento que contribuyan al desarrollo de la economía de nuestro país.

# **6. HISTORIA DEL HORNO ELÉCTRICO DE ARCO**

Se puede decir que los hornos tipo arco (Fig.1) tuvieron su inicio con el descubrimiento del arco de carbono por Sir Humphery Davy en 1800, pero es mejor decir que el



comienzo práctico fue con el trabajo de Sir William Siemens, quien en 1878 construyó, operó y patentó hornos que operaban con el principio de arco directo.

El primer horno de arco para fabricación de acero fue colocado comercialmente por Heroult en 1899 con el primer envío de barras de acero de la planta de Heroult en La Praz a la firma de Schneider y Compañía en Creusot, Francia en diciembre de 1900. Muchos investigadores dirigen su atención al desarrollo de horno utilizando el principio de Heroult. Pero en los Estados Unidos no hubo desarrollo hasta el momento que se instaló el primer horno Heroult en la compañía Halcomb, en Syracuse, New York en 1906. Este fue un horno de fase simple, con dos electrodos y de 4 toneladas de capacidad. Luego de eso el avance fue muy rápido con el mayor horno eléctrico trifásico en el mundo en esa época, de 15 toneladas de capacidad, instalado y operado en la Illinois Steel Company, en Chicago Illinois en 1909.

Muchas personas en ese país inmediatamente se dieron cuenta del potencial de desarrollo producido por el horno eléctrico de arco. Una de esas personas fue W.E. Moore quien diseñó y comercializó el horno "Moore-Rapid Lectromelt". El primer horno Lectromelt fue instalado y operado en la Stowell Manufacturing Company en 1916.

La producción y capacidad de acero en hornos eléctricos se mantuvo constante pero de crecimiento lento hasta el comienzo de la Segunda Guerra Mundial. Esto debido a que no se contaba con la suficiente cantidad de energía eléctrica. Desde eso las capacidades de los hornos eléctricos continuó creciendo con el mayor crecimiento de la última década. Este rápido crecimiento se debió a la posibilidad de contar con mayor disponibilidad de energía eléctrica, desarrollo de grafitos de alta densidad y el avance en el diseño de nuevas tecnologías para los hornos eléctricos de arco.

A principios de 1960, Lectromelt y otros coincidieron en la idea de hornos eléctricos de "alto poder" o "super poder" para incrementar la producción en grande escala.

En la actualidad, Lectromelt, Northwestern Steel and Wire en Sterling, Illinois han construido horno eléctrico de arco de 400 toneladas utilizando electrodos de alta densidad de 24 pulgadas de diámetro con transformador de 100000 KVA.

Se construyen hornos eléctricos con tres sistemas de calefacción: *por resistencias, por arco y por inducción.*<sup>1</sup>





Los hornos **por resistencias** se calientan por el calor desprendido por el efecto Joule al atravesar la corriente las resistencias de que van provistos.

Los hornos eléctricos **de arco** se calientan por el arco eléctrico que salta en el interior del horno entre los electrodos dispuestos para este fin.

Los hornos eléctricos **de inducción**, el calor se produce por corrientes alternas inducidas en la misma masa del metal.

### **6.1. Ventajas del horno eléctrico de arco**

El incremento del número de instalaciones de hornos eléctricos básicos demuestra que este tipo de hornos proveen cierta ventaja. Entre las consideraciones mas importantes para seleccionar este tipo de método sobre los demás métodos son las siguientes:

Prácticamente todos los grados de acero conocidos pueden ser producidos en hornos eléctricos de arco básicos.

El horno eléctrico de arco puede ser seleccionado como el mas económico proceso para producir acero cuando:

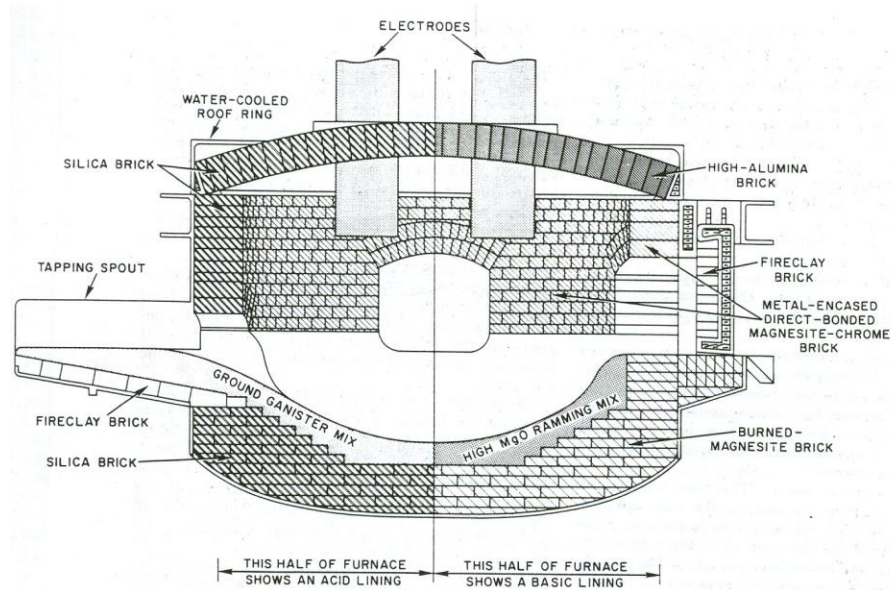
1. Las instalaciones se encuentran en áreas donde se encuentre buena disponibilidad de chatarra y bajo costo de energía eléctrica, también si no se tiene disponibilidad de fuentes naturales de coque, piedra de cal y de mineral de hierro de alta calidad.
2. Si el proceso de fabricación de acero es intermitente o el metal fundido debe ser suministrado con limite de tiempo controlado.
3. Pueden obtenerse temperaturas muy elevadas, hasta 3500°C en algunos tipos de hornos eléctricos.
4. Puede controlarse la velocidad de elevación de temperatura y mantener esta entre límites muy precisos.
5. La carga queda por completo libre de contaminación del gas combustible.
6. Puede controlarse la atmósfera en contacto con la masa fundida haciéndola oxidante o reductora a voluntad.
7. Tienen mayor duración los revestimientos que en los demás tipos de horno.

El proceso con horno eléctrico de arco es capaz de producir diferentes tipos de aceros con bajo contenido de fósforo porque:

1. La carga inicial contiene menos fósforo que las cargas que se realizan a un horno de ráfaga.
2. Las escorias oxidantes que arrastran el fósforo pueden ser removidas previo a la desoxidación y así se evita la reversión del fósforo al metal.

El gran poder desulfurante de los hornos eléctricos de arco básicos con escorias reductoras, facilita la producción de aceros con bajo contenido de azufre.

La ausencia de una fuente de calor oxidante junto con la posibilidad de manejar escorias reductoras ayuda a obtener un acero libre de inclusiones no metálicas.



**Fig. 1 Sección esquemática de un horno eléctrico de arco indicando los refractarios típicos utilizados: izquierda refractario ácido, derecha refractario básico<sup>5</sup>**



## **7. IMPUREZAS DEL ACERO**

Los principales elementos que impurifican el acero son el manganeso, silicio, fósforo y azufre. Proceden en su mayoría de la ganga de los minerales excepto el azufre que puede ser aportado por el coque.

El manganeso se encuentra en proporciones pequeñas en casi todos los minerales de hierro formando silicato de manganeso que se queda en la escoria en sus dos terceras partes. La presencia del manganeso en realidad no es perjudicial e incluso se añade algunas veces a las cargas oxido de manganeso para facilitar la desulfuración del acero.<sup>1</sup>

## **8. OBTENCION DE ACERO EN HORNO ELÉCTRICO**

Numerosos tipos de hornos que utilizan electricidad como fuente de calor han sido desarrollados por un gran número de investigadores, pero relativamente unos pocos han sobrevivido a la práctica de fabricación de acero.

En el horno eléctrico se logra el caldeo por medio de la energía eléctrica empleando el carbón únicamente para reducir el mineral y carburar el hierro.

Al no necesitarse aire carburante para el caldeo, disminuye la cantidad de gases producidos en el horno que no llega ni a la quinta parte de los gases que circulan por un horno alto.

En un principio el horno eléctrico era muy similar al horno alto hasta después de numerosas y costosas experiencias se ha abandonado por completo el horno alto eléctrico, aunque fuese de menor altura que el horno alto de carbón y hoy en día solo se construyen hornos eléctricos de cuba baja.

Este tipo de hornos emplea tres electrodos conectados en triangulo alimentados con corriente trifásica.



## **9. FABRICACIÓN DEL ACERO EN HORNO ELÉCTRICO DE ARCO**

Los hornos eléctricos de arco tienen una enorme flexibilidad en cuanto al empleo de materias primas para la fabricación del acero pudiendo partir de chatarra pura hasta llegar al 50% de arrabio. Además se emplean para la fabricación de aceros especiales fuertemente aleados, de imposible o muy difícil producción en otros tipos de horno.

La fabricación del acero en hornos eléctricos de arco se realiza generalmente por refusión de chatarra y principalmente por dos procedimientos:

- En horno de revestimiento básico con dos escorias.
- En hornos de revestimiento ácido con una escoria.

### **9.1 Proceso con horno eléctrico de arco básico**

#### **9.1.1 Utilización de chatarra**

La necesidad de conservar el valioso contenido de aleaciones y garantizar que solo los elementos deseados serán introducidos en la fabricación de acero, hace absolutamente necesario separar la chatarra disponible en módulos de grados identificados. Cuando el “producto mezcla” (grados de acero producido) varía, la clasificación de la chatarra por contenido de aleantes debe ser mucho más extensiva.

Una planta que fabrica diferentes tipos de acero por el proceso básico, incluyendo aceros aleados y aceros inoxidables, ha encontrado la necesidad de separar su chatarra en 300 clasificaciones.

Para producir un amplio rango de aceros es necesario realizar una clasificación muy detallada de la chatarra, también es necesario contar con un control dentro de la empresa con respecto a la segregación y almacenamiento de la chatarra.

El término “segregación” como se usa acá puede ser definido como la separación de una masa de chatarra mezclada en los diferentes tipos de chatarra que la conforman. Por esta razón es recomendable contar con un programa definitivo de separación de chatarra para así poder salir beneficiado de conservar los aleantes presentes en la chatarra y obtener una composición final muy cercana a la deseada.



Un descuido con respecto a este programa puede llevar a obtener pérdidas de aleantes y elementos no oxidables como níquel y cobre, los cuales podrían mantenerse en el baño y causar problemas con la composición química y provocar que esa colada se deba descartar.

### **9.1.2 Métodos para garantizar una apropiada selección de la chatarra**

La selección de la chatarra propia es relativamente fácil debido a que se puede controlar la composición requerida, ya cuando se mezcla con chatarra proveniente de otros lugares se pueden producir problemas. Para evitar estos inconvenientes existen diversos métodos para conocer la composición de esta chatarra entre los que se encuentran los siguientes:

- Análisis químicos de muestras seleccionadas.
- Análisis espectrográficos.
- Métodos menos costosos y menos complicados como métodos magnéticos que separan lo magnético de lo no magnético y la prueba de chispa. Esta prueba consiste en colocar una pieza de chatarra contra un disco pulidor y observar las chispas que se desprenden, muchos observadores con bastante experiencia pueden diferenciar entre varios tipos de chatarra observando los colores de las chispas, la longitud de la línea de la chispa y las formas en que terminan esas líneas.
- La prueba de punto que consiste en aplicar sobre la superficie de la muestra a analizar, determinada solución química con la cual se puede estimar la cantidad de níquel o de otros elementos presentes.

### **9.1.3. Selección de la chatarra a cargar**

Si se cuenta con un buen plan a seguir con respecto a la selección de la chatarra, con buena disponibilidad de chatarra con las características físicas apropiadas y que este



libre de contaminantes como agua, aceite y arena, la carga se puede hacer de la siguiente manera:

1. Se debe seleccionar los grados de chatarra que contengan los elementos necesarios para el acero que se va a producir. La carga debe contener todos o parte de los elementos especificados y tener cuidado de que esta no contenga elemento que puedan entorpecer el proceso.
2. Para un proceso económico, cada elemento contenido en la chatarra debe aproximarse en peso, lo mas cercano posible, al porcentaje de ese elemento requerido para cumplir con el valor mas bajo del rango de la especificación química de ese elemento para el acero que se va a producir.
3. Conociendo los contenidos de los elementos que contiene la chatarra seleccionada, se puede saber la cantidad exacta de aleantes que se deben adicionar. Estos cálculos se basan en el peso total del baño (capacidad del horno y cantidad especificada). Estos cálculos se deben hacer teniendo en cuenta las posibles pérdidas durante el proceso.
4. La carga debe tener la suficiente densidad para permitir completar la carga en una sola operación. Algunas operaciones prefieren retrasar la carga adicionando chatarra con bajo fósforo, con bajo contenido de carbono con el fin de enfriar el baño para obtener una máxima eliminación del fósforo.
5. La distribución de chatarra pesada, medio, y bajo peso debe ser ajustada para facilitar la rápida formación de una piscina de metal liquido en el fondo del horno bajo los electrodos.

#### **9.1.4 Cargando el horno**

La mayoría de hornos eléctricos modernos son cargados por la parte superior, elevando los electrodos lo mas que se pueda para evitar posibles daños provocados por choque con la carga. La chatarra liviana o intermedia es cargada formando una capa delgada en el fondo del horno debido a que este tipo de chatarra funde mas rápidamente que la



chatarra de mayor tamaño, también como medio amortiguador cuando el resto de chatarra caiga en el interior del horno y así evitar posibles daños. La chatarra pesada es cargada en el área o cerca del área triangular o “alfa” formada por los electrodos donde se alcanzan mayores temperaturas y se debe cargar de tal manera que no sufra ningún cambio y pueda causar algún daño a los electrodos con choque de la chatarra con estos. Luego de esto se carga chatarra liviana con el fin de proteger el techo y las paredes laterales de la radiación producida por el arco durante la etapa de fundición.

Los materiales aleantes que no son fácilmente oxidables, pueden ser cargados antes del periodo de fundición junto con la chatarra, también se recomienda que el contenido de carbono sea alto debido a que durante la fundición mucho de este carbono es eliminado debido a las inyecciones de oxígeno. Si la carga es pobre en contenido de carbono se debe carburar adicionando al baño coque o electrodos chatarra para que este contenido sea de 0.15 a 0.25% mas alto que el contenido final al que se quiere llegar.

### **9.1.5 Periodo de fundición y/o oxidación**

Cuando la carga se ha completado, la puerta de cargue se cierra y los electrodos bajan hasta que estos entren en contacto con la chatarra con lo que se comienza el arco, después de 3 a 5 minutos (para permitir que los electrodos perforen la chatarra) se debe aplicar máximo voltaje para que se funda la chatarra lo mas rápido posible.

El periodo de fundición en el proceso con horno eléctrico de arco básico es el periodo mas extenso en esta operación debido al elevado consumo de los electrodos en este intervalo.

Los electrodos funden la porción de la carga directamente debajo y alrededor de ella, y continua penetrando la carga metálica hasta formar una piscina de metal fundido en el centro del horno. La chatarra es fundida gracias a la radiación producida por el arco y por la resistencia eléctrica producida por la chatarra. Esto continúa hasta que la carga esta completamente fundida.



Durante este periodo la oxidación ocurre en diferentes grados oxidándose el fósforo, el carbono, el silicio, manganeso, etc. el oxígeno para este fin, y para otras reacciones de oxidación, se obtiene de:

1. Oxígeno gaseoso inyectado al baño.
2. Oxígeno presente en la atmósfera del horno.
3. Calcinación de la cal (si se usa).
4. Óxidos de los elementos aleantes adicionados al baño.

El uso directo del oxígeno gaseoso es extremadamente importante en las prácticas modernas para remover el carbono rápidamente del baño.

A medida que la oxidación progresa la temperatura del baño aumenta y se promueve la eliminación del carbono y también se incrementa la fluidez del baño y así las inclusiones se elevan a través del baño hacia la superficie y se ubican dentro de la escoria.

La relación cal/sílica (también llamada relación "B") se utiliza para calcular la basicidad de la escoria.

Muchos aceros se realizan por procesos con una sola escoria en donde primero la escoria es oxidante y luego adicionando los materiales apropiados durante el afino se vuelve una escoria reductora. Cuando se utiliza un método de doble escoria, luego de una escoria oxidante se forma una escoria reductora.

#### **9.1.6 Afino**

Los procedimientos de afino varían ampliamente dependiendo del tipo de acero que se va a producir, la composición del material que se va a cargar al horno y el entrenamiento de los operarios. El objetivo del afino es remover los elementos no deseados y promover una máxima recuperación de los elementos aleantes. Para este fin, el metal líquido es cubierto con una escoria fundida que reacciona con el metal formando óxidos de metales y metaloides. En algunos casos se utilizan prácticas de una sola escoria oxidante con la cual se puede producir aceros no-desoxidados, semi-desoxidados y desoxidados.



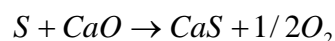
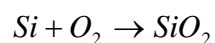
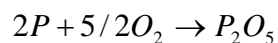
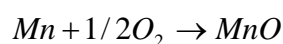
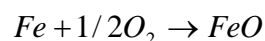
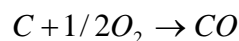


Para aceros con especificaciones de fósforo y azufre más estrictos, se utilizan prácticas con doble-escoria (oxidante-reductora). En el método de doble escoria, la escoria original, con los productos de oxidación, es removida total o parcialmente de la superficie del baño, cortando el poder eléctrico de los electrodos, elevándolos y luego basculando el horno para remover la escoria. Esta escoria debe removerse para evitar posibles reversiones de algún elemento.

Los materiales usados para realizar la segunda escoria llamada escoria reductora, son cal fundida, espatofluor, y arena de sílice con coque en polvo para proveer el carbono necesario para la formación de carburo de calcio. Esto se hace para formar la escoria reductora lo más rápido posible con contenido de carburo de calcio y mantenerla durante todo el afino. La presencia de carburo de calcio se puede evidenciar por el olor asociado al acetileno generado cuando la muestra de escoria es humedecida con agua. Esta escoria tiene como objetivo regresar los óxidos reducibles como los son los de manganeso, cromo, vanadio, tungsteno, hierro, etc de la escoria al baño. La escoria también sirve para reducir los óxidos del baño y facilitar la eliminación del azufre como sulfuro de calcio (CaS). En otros casos es recomendable utilizar prácticas con multi-escoria o afino secundario para lograr la calidad necesaria.

Para entender la importancia de la relación escoria-metal y el control que se puede lograr sobre la calidad del producto, se debe tener un entendimiento general de las reacciones fundamentales de la metalurgia que tiene lugar bajo condiciones oxidantes y reductoras durante el procesamiento del metal líquido. Las reacciones de gran importancia durante la primera etapa del afino son la que involucran las reacciones del oxígeno con el carbono, hierro, manganeso, fósforo, silicio y del azufre con la cal.

En sus formas simples estas reacciones se pueden expresar así:





Las anteriores reacciones nos indican que el afino del metal líquido no es un proceso sencillo. Estas reacciones tienen lugar en un sistema de tres fases que consiste en una atmósfera que contiene oxígeno el cual está distribuido entre dos fases líquidas, escoria y metal. Las reacciones son rápidas e interrelacionadas, con el resultado de que la composición de la fase metal-escoria está en un constante cambio de estado. Por lo tanto el control sobre estas reacciones se hace necesaria para obtener una calidad final aceptable.<sup>5</sup>

### **9.1.7 Estudio teórico del afino**

La eliminación del exceso del carbono y demás impurezas en el curso del afino, tiene lugar mediante las siguientes transformaciones:

#### **9.1.7.1 Carbono**

Se elimina en su mayor parte en forma de monóxido de carbono (CO) y también en forma de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Como ambos compuestos son gaseosos, se desprenden fácilmente.

#### **9.1.7.2 Silicio**

Al oxidarse el silicio, se convierte en óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), que a su vez se combina con los óxidos básicos presentes en el baño, óxido de manganeso (MnO), óxido de hierro (FeO) y óxido de calcio (CaO si lo hay), dando una escoria líquida que flota por su menor densidad y es fácil separarla.

#### **9.1.7.3 Manganeso**

El control del manganeso no es difícil. Los factores que favorecen un bajo contenido de manganeso en el metal son:

- Un bajo contenido de manganeso en el material cargado al horno.



- Alto volumen de escoria.
- Alto contenido de óxido de hierro (FeO) en la escoria.
- Bajas temperaturas.
- Una escoria semibasica con relación cal-sílice menor a 2.2.

Muchos de esos factores favorecen la eliminación del fósforo. Si la carga tiene un alto contenido de manganeso y no se ha eliminado la escoria oxidante, en el caso del fósforo, cuando la desoxidación tiene lugar en presencia de esta escoria, puede suceder una reversión del fósforo.

Se oxida el manganeso en forma de óxido de manganeso (MnO) que se combina como se ha dicho con el óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) y se elimina en forma de escoria.

#### **9.1.7.4 Fósforo**

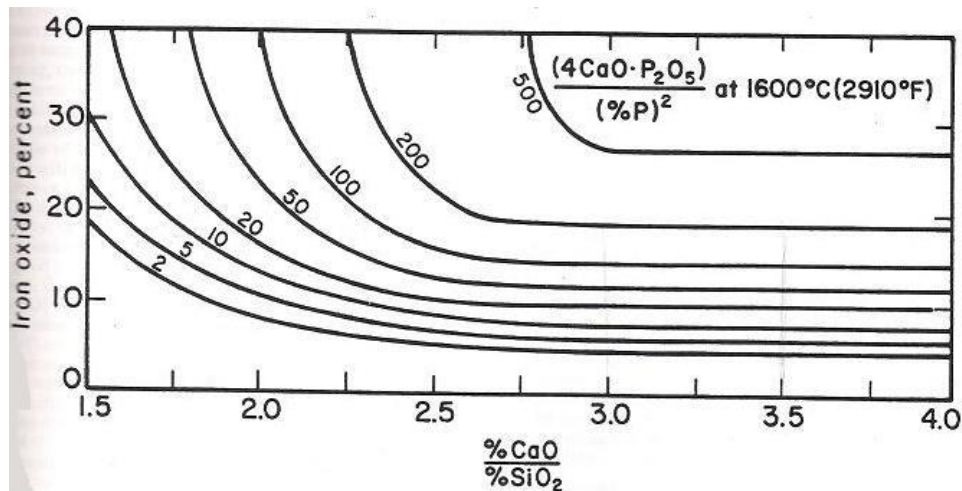
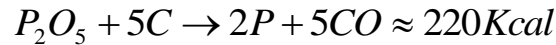
También el fósforo se oxida, dando pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y se presume que es atrapado por la cal libre (CaO) como calcio-fosfato (4CaO. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Esta eliminación del fósforo se favorece por la basicidad de la escoria y por el contenido de óxido de hierro.

La presencia de cal libre o en exceso en la escoria y la alta basicidad son esenciales para la eliminación del fósforo del baño. Por esta razón el contenido de sílice (SiO<sub>2</sub>) en la escoria se debe mantener bajo, especialmente si se desea eliminar buena cantidad de fósforo. Una escoria fuertemente básica, con una relación cal-sílice de 3.0 a 3.5 se logra adicionando cal menos del 2% del peso total del baño. Si el volumen de la escoria es alto, pero la escoria es ácida debido al alto contenido de sílice, esta escoria es recomendable retirarla totalmente, o al menos en su mayoría, e incrementar la basicidad con adiciones de cal antes de completar el periodo de oxidación.

Algunos estudios han demostrado que con un índice de basicidad mínima de 2.2 se puede obtener un contenido de fósforo en el baño de 0.020%. La relación de fósforo entre la escoria y el metal es afectado por la relación cal-sílice y el óxido de hierro en el baño. (Fig. 2)

Otro factor que influye en la eliminación del fósforo es la temperatura, esta se favorece con temperaturas bajas, ya que a las elevadas temperaturas en que generalmente se

desarrolla el afino, es reducido por el carbono, volviendo el fósforo a estar presente en el baño:



**Fig.2 Distribución del fósforo entre la escoria y el metal a 1600°C con relación a la influencia del aumento del FeO y la basicidad de la escoria<sup>1</sup>**

Por tanto la eliminación del fósforo no tendría lugar hasta que se hubiese realizado la descarburación total del acero, lo que no puede hacerse sin una importante oxidación por parte del hierro.

Durante la inyección de oxígeno, la temperatura y las condiciones de la escoria obtienen su estado ideal, mientras que la escoria básica rica en calcio-fosfato se elimina removiendo una porción substancial de fósforo del sistema.

Es claro que no se debe usar una desoxidación fuerte antes de remover la escoria oxidante ya que el fósforo se podría revertir al baño metálico. Par evitar esto lo que se hace es fijar el pentóxido de fósforo en forma de fosfato de cal ( $P_2O_5 \cdot 4CaO$ ) que no se reduce por el carbono y que por tanto pasa a la escoria y se elimina con ella. La oxidación del fósforo tiene lugar en general a través del óxido de hierro según la siguiente reacción:



Para que esta reacción reversible se desplace a la derecha, tiene que estar en un medio muy oxidante, o sea abundancia de FeO y muy básico.

Cuando se usan dos escorias (oxidante-reductora), es importante remover la totalidad (o la mayoría) de la escoria oxidante para prevenir la reversión del fósforo al baño cuando se forme la escoria reductora.

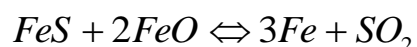
Los siguientes factores son necesarios par obtener bajos contenidos de fósforo en el acero final:

- Bajo contenido de fósforo en los materiales a cargar.
- Alta basicidad de escoria preferiblemente relación cal / sílice superior a 2.2.
- Alto contenido de FeO en la escoria.
- Uso de temperaturas relativamente bajas.
- Alto volumen de escoria con buena fluidez.
- Se debe retirar la escoria oxidante antes de desoxidar para prevenir reversión.

#### 9.1.7.5 Azufre

La presencia del azufre en los productos de acero ha presentado un reto tanto para operarios como para metalúrgicos desde los comienzos de la era del acero. El efecto del azufre se evidencia con una inferior calidad superficial cuando tiene niveles muy elevados (por encima de 0.030%) . Una reducción en el contenido de azufre produce una marcada mejoría en la calidad del acero. En muchos procesos que involucran una sola escoria pueden obtener aceros con contenido de azufre en el rango de 0.015 - 0.025%

La eliminación del azufre bajo condiciones oxidantes es limitada, pues la posible reacción:

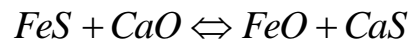




Es muy endotérmica (necesita de calor para desplazarse a la derecha) y a las temperaturas finales del afino, que son relativamente bajas, la reacción tiende mas bien a desplazarse hacia la izquierda, y solamente una pequeña parte del azufre presente podría ser removido del baño.

Durante el periodo de inyección de oxígeno, posiblemente una parte del azufre es eliminado como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub> gaseoso) pero la mayoría es retenido en la escoria como sulfuro de calcio (CaS)

Por esto, la eliminación del azufre debe hacerse a través de la cal como se hace en el alto horno:



Esta reacción se favorece con la presencia de abundante cal. Si la temperatura es muy elevada se produce preferentemente la reacción endotérmica:



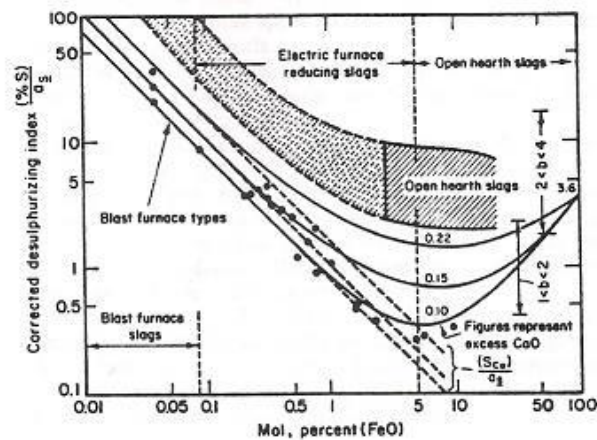
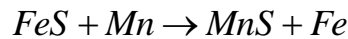
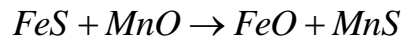
La desulfuración se favorece según las siguientes condiciones:

- Alta basicidad de la escoria.
- Bajo contenido de FeO en la escoria.
- Bajo contenido de oxígeno disuelto en el baño.
- Alta temperatura.
- Buena fluidez de la escoria.
- Buena mezcla entre escoria y metal.

La figura 3 nos ilustra el efecto del FeO y la basicidad de la escoria en diferentes procesos sobre la distribución del azufre entre la escoria y el metal, también muestra las diferentes habilidades de desulfuración de los diferentes procesos para la fabricación de acero. Los datos presentados se basaron en las condiciones de equilibrio que existen cuando hay una buena mezcla entre la escoria y el metal. En las prácticas actuales, es

muy difícil obtener un equilibrio verdadero entre la escoria y el metal durante el periodo reductor en el horno eléctrico.

La desulfuración se intensifica si el baño contiene manganeso, verificándose entonces las reacciones siguientes:



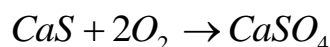
**Fig. 3 Efecto del contenido de oxígeno y la basicidad de la escoria en la distribución del azufre<sup>1</sup>**

Además el sulfuro de manganeso (MnS) es mucho más soluble en la escoria que el sulfuro de hierro (FeS).

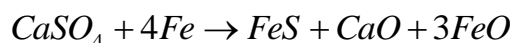
Muchos investigadores han determinado que la cantidad de oxígeno disuelto presente en el baño metálico ejerce una fuerte influencia en el grado de eliminación del azufre del baño, bajos niveles de oxígeno representan una alta eliminación de azufre (bajos niveles de azufre en el baño). Los contenidos de oxígeno y carbono de muestras de acero obtenidos durante los periodos reductores en el horno eléctrico se presentan en la figura 4. Los resultados indican que los valores de carbono y oxígeno se aproximan a la curva de equilibrio carbono-oxígeno. <sup>1</sup>



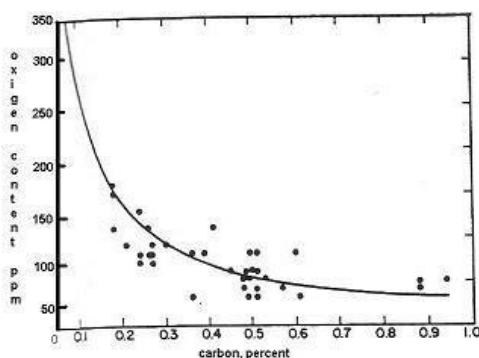
Esta es la razón por la cual la atmósfera de los hornos en el periodo de desulfuración, no debe ser oxidante, sino reductora, pues de otro modo el sulfuro de calcio ( $\text{CaS}$ ), se convertiría en sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ):



Y el sulfato de calcio sería reducido por el hierro sulfurándolo de nuevo:



Estudios anteriores demuestran que además de utilizar coque pulverizado para mantener los niveles de  $\text{FeO}$  bajos durante el periodo de desoxidación, la eliminación de azufre puede mejorar si los se elevan los niveles de silicio residual en el baño metálico durante el periodo de reducción.



**Fig. 4 Datos de oxígeno-carbono par el periodo reductor en el horno eléctrico<sup>5</sup>**

A mayor contenido de silicio residual (con el correspondiente contenido bajo de oxígeno disuelto) en el baño resulta en niveles más bajos de azufre.<sup>5</sup>

### 9.1.8 Marcha general del afino

El afino se puede desarrollar en dos fases, una de oxidación (eliminación de carbono en exceso, el silicio, el manganeso y el fósforo) y otra fase de reducción (eliminación de azufre y reducción de parte del  $\text{FeO}$  producido en la oxidación)





### 9.1.8.1 Fase oxidación

El periodo de oxidación comienza con la formación temprana de una piscina de metal líquido debajo de los electrodos. El grado de oxidación del baño metálico es determinado por las características físicas y químicas de la carga, por la inyección de aire al horno y por la adición de oxidantes.

La chatarra liviana se oxida en la atmósfera del horno mas rápidamente que la chatarra pesada.

Si la chatarra esta húmeda, se podría presentar oxido de hierro e hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Si se usa piedra caliza esta se disociaría en cal ( $\text{CaO}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a una temperatura aproximada de  $900^\circ\text{C}$ .

Desde el punto de vista práctico la oxidación comienza cuando la chatarra esta prácticamente fundida en su totalidad lo cual ocurre dentro del rango de temperatura de  $1300\text{-}1480^\circ\text{C}$ . Durante este periodo se oxidan el fósforo, silicio, manganeso, carbono, etc., también se oxida parte del hierro ( $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que se pierde en la escoria.

El orden en que se verifica la oxidación de los elementos citados depende de:

- **De la afinidad de las impurezas por el oxígeno:** cuya medida relativa la da el calor de combustión que desprenden al combinarse con una misma masa de oxígeno Al calor desprendido por Kg. de fósforo se han añadido 2700 Kcal., correspondientes al calor de escarificación con la cal que se emplea para facilitar su eliminación. La tabla 1 muestra que el orden de afinidad con el oxígeno es: Silicio (Si), manganeso (Mn), Fósforo (P), Hierro (Fe) y Carbono (C). Por tanto, este será el orden en que tendría lugar la oxidación de los elementos si no mediasen otras circunstancias
- **De las temperaturas:** Las temperaturas altas favorecen las reacciones endotérmicas (que absorben calor) y retardan las reacciones exotérmicas (que desprenden calor). Por eso, a medida que se eleva la temperatura, se favorece la combustión del carbono, que es el elemento menos exotérmico de los citados en la tabla anterior, retardándose la oxidación del fósforo.

- **De las concentraciones de los elementos:** Siendo el hierro el elemento mas abundante del baño de afino, resulta naturalmente el mas oxidado, aunque luego resulte reducido por los otros elementos, haciendo entonces el papel de transportador de oxigeno en forma de oxido de hierro. Sin embargo es imposible evitar que parte del oxido de hierro (FeO) y oxido ferrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se pierdan en la escoria.

REACCION	Kcal por Kg. De O <sub>2</sub>	Kcal por Kg. de elemento
$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	6407	7320
$2\text{Mn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}$	6000	1745
$4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$	4612	5950 + 2700
$2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$	4062	1160
$2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	1810	2420

**Tabla 1 Afinidades de las impurezas con el oxigeno.**

- **De la facilidad de eliminación de los óxidos formados:** Siendo reversibles las reacciones de oxidación de las impurezas del acero, resultaran tanto mas eficaces, cuanto mas fácilmente puedan eliminarse los óxidos de carbono (CO) o bien porque resulten absorbidos por la escoria. Las escorias básicas favorecen la eliminación de los elementos que dan anhídridos (SiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y las escorias ácidas favorecen la eliminación de los elementos que dan óxidos (MnO y FeO). La naturaleza de la escoria tiene sobre todo una gran influencia sobre la eliminación del fósforo.

Estos óxidos al tener menor densidad que el metal fundido suben a la superficie y se combinan con la cal adicionada para formar la escoria que cubre el baño. Prácticamente todo el silicio es oxidado a SiO<sub>2</sub> tempranamente en el periodo de fundición y entra a la escoria. Si la cal no estuviera presente, las impurezas ácidas oxidadas atacarían el



refractario básico del horno. Por esto la cal debe estar presente en abundancia en el periodo de fundición para neutralizar estos óxidos.

Mientras la oxidación progresa, la temperatura del baño se aumenta para promover la reacción del carbono y permitir una buena fluidez y poder realizar una evacuación de escoria con relativa facilidad.

Cuando la carga esta totalmente fundida, se mide la temperatura del baño y se toman muestras de metal apropiadas para análisis químicos de carbono, manganeso, fósforo, azufre, silicio, cobre, níquel, cromo, molibdeno, etc. Para este momento se espera que el contenido de carbono se encuentre entre 0.15-0.25% mas alto del requerido. Esto con el fin de promover una ebullición la cual ayuda a agitar el metal logrando una homogenización de la temperatura y de la composición y lograr una buena interacción entre escoria y metal. Si no se diera esa agitación muchas de las reacciones no se realizarían y se reduciría la cantidad final. Esta ebullición se produce por la oxidación del carbono con el oxígeno presente, el cual puede provenir de diferentes fuentes. Puede utilizarse agentes oxidantes o la inyección directa de oxígeno.

#### **9.1.8.2 Fase reducción**

Tiene lugar la eliminación del azufre y la reducción (desoxidación) de los restos de óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) formados en la fase anterior.

##### **9.1.8.2.1 Desulfuración**

La eliminación del azufre se favorece a temperaturas elevadas, en parte para fundir la escoria calcárea que es muy refractaria y en parte por que así se activa la reducción por el carbono que solo es eficaz a temperaturas elevadas. Estas altas temperaturas, solo se pueden obtener en los hornos eléctricos y por tanto en los afinos en convertidores o en hornos Martín-Siemens, la eliminación del azufre será incompleta.

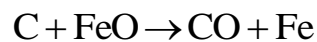
El azufre es introducido en el horno sobre todo por el coque en forma de sulfuro o sulfato. Parte del azufre (del 5-10%) se elimina a medida que desciende la carga por oxidación en forma de anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ). Pero la mayor parte del azufre



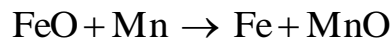
reacciona con el hierro formando sulfuro ferroso (FeS) muy soluble en el acero líquido por lo que es preciso eliminarlo.

#### **9.1.8.2.2 Desoxidación del FeO**

Es indispensable en primer lugar para recuperar el hierro oxidado en la fase oxidativa y en segundo lugar para evitar que el desprendimiento gaseoso de CO en la solidificación del acero forme sopladuras y pueda proyectar películas de hierro fuera de la lingotera. La reacción citada es:



La desoxidación del hierro se hace con ayuda del manganeso que se introduce en el baño al final del afino en general en forma de ferromanganeso y que produce la siguiente reacción:



El óxido de manganeso (MnO) es insoluble en el acero y además de densidad inferior, por lo que tiende a subir a la superficie. Más para esto se necesitaría un tiempo de reposo muy prolongado antes de solidificarse, por lo que en general solo se eliminan las partículas más gruesas. Aunque el óxido de hierro sea reducido, el acero no se ha desoxigenado totalmente, puesto que el oxígeno queda en forma de óxido de manganeso formando inclusiones en las masas metálicas que son menos nocivas que las del óxido de hierro. En general el contenido de óxido de hierro que queda en el acero es inversamente proporcional al contenido de manganeso.<sup>1</sup>

#### **9.1.9 Estructura de escorias líquidas**

En comparación con los metales líquidos, las escorias muestran una mayor diversidad de propiedades, variando enormemente de acuerdo con la temperatura y la composición química. Las razones para este comportamiento están en la diversidad de estructuras de las escorias.



Dos teorías (Slag Atlas, 1995) han sido colocadas para explicar las diversas reacciones con escorias: la molecular y la iónica.

La teoría molecular asume que las escorias líquidas son compuestas de óxidos, sulfuros o fluoruros individuales, como  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{CaF}_2$ . Estas moléculas pueden estar en la forma combinada, por ejemplo,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que existen en equilibrio con las formas disociadas. Este abordaje lleva a la adopción de ideas termodinámicas para el concepto en una escoria líquida. La visión molecular es útil para permitir una descripción formal de las reacciones de la escoria. La constante de equilibrio no puede ser tomada como prueba de la existencia de tales moléculas y compuestos moleculares en la escoria. Igualmente no se puede tomar en cuenta la suposición de la existencia de arreglos moleculares en la escoria líquida, basada en la presencia de estructuras cristalinas definidas en la escoria después de la solidificación. La formación de estructuras uniformes con arreglos a largo tiempo no ocurre en las escorias, ya que sus propiedades varían continuamente con la temperatura y composición.

El argumento más fuerte contra la teoría molecular es fortalecido por ensayos en conductividad eléctrica de escorias. El aumento brusco en la conductividad eléctrica próximo al punto de fusión, muestra que las escorias están constituidas por iones en forma de cationes cargados positivamente y aniones cargados negativamente.

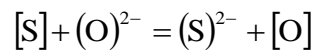
El principio de estructura iónica para escorias líquidas supone que las escorias forman estructuras de iones totalmente disociados:

- a) Cationes simples y móviles como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .
- b) Aniones no metálicos como  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ .
- c) Aniones complejos como  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ .



La formación de cationes libera oxígeno en cuanto que la de aniones complejos consume oxígeno. Si los componentes básicos de una escoria fortalecen iones de oxígeno y los ácidos utilizan este oxígeno, entonces la concentración de oxígeno es una medida de basicidad.

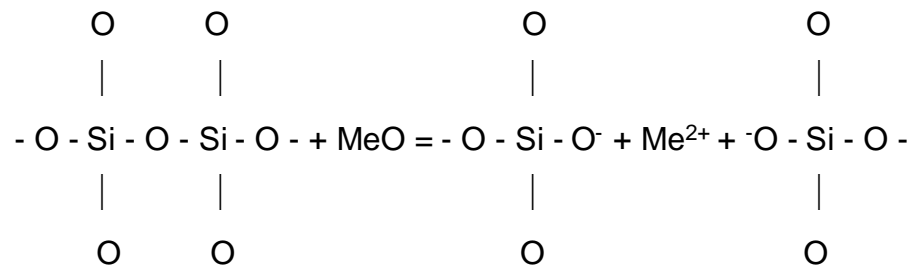
La reacción de eliminación de sulfuro



refuerza la teoría iónica: los óxidos que liberan oxígeno en la ionización (CaO, BaO, MgO) mejoran la eliminación del azufre de las fases metálicas, en cuanto que los óxidos que consumen oxígeno en la ionización inhiben la capacidad de retirada de sulfuro de las escorias (SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Medidas de viscosidad de escorias ácidas e investigaciones en vidrios han mostrado que la viscosidad aumenta cuando se aumenta la concentración de sílice. Este comportamiento es explicado por la red formada por la sílice en la escoria. La sílice líquida forma una red tetraédrica de silicatos ligados por átomos de oxígeno. Debido a que es posible unirse en las cuatro direcciones tetraédricas, la red es tridimensional y esto explica la alta viscosidad de sílice líquida.

La red de silicatos es rota por la adición de óxidos básicos de la siguiente forma:



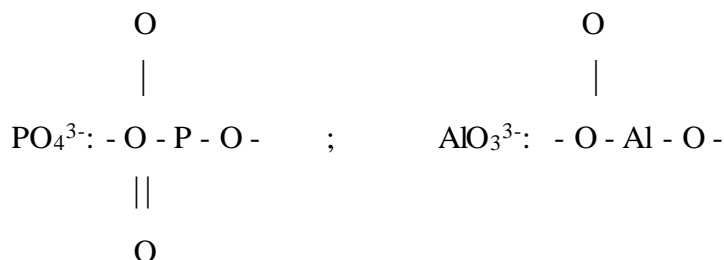


La disolución de un puente de oxígeno deja dos átomos de oxígeno no ligados en las puntas. A medida que la concentración de cationes metálicos aumenta, la rotura de la red de silicatos es acelerada, surgiendo más iones de oxígeno libres.

La clasificación original de los componentes de escorias en óxidos ácidos y básicos, puede, de acuerdo con las proposiciones estructurales, ser entendida de la siguiente forma:

- formadores de red ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- modificadores de red ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$ )
- Óxidos intermediarios ( $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ).

La tendencia de formar red de los óxidos  $\text{P}_2\text{O}_5$  y especialmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es bien menor que de la sílice, debido a la posibilidad que tienen estos iones  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{AlO}_3^{3-}$  de formar una red especial es limitada por el hecho de que solo pueden formar tres enlaces en vez de cuatro como la sílice<sup>2</sup>:



#### 9.1.9.1 Control de la escoria en el proceso básico

El control de la escoria es un factor muy importante en la producción de acero en el horno eléctrico. El horno eléctrico de arco permite que la escoria sea controlada para obtener las características deseadas, lo que demuestra la flexibilidad del horno eléctrico.

La función de la escoria es oxidar el carbono y el fósforo y remover alguna cantidad de azufre y de ciertas sustancias no metálicas. La relación cal-sílice debe estar entre 2.2 y 3.0. el contenido de oxido de hierro en la escoria varia según el contenido de carbono en



el acero al final de la ebullición, y esta dentro del rango de 13.0 a 20.0% para aceros con contenido de carbono medio. Una composición típica de una escoria fundida es:

componente	porcentaje
Cal CaO	40.9
silíce SiO <sub>2</sub>	13.4
Oxido de hierro FeO	14.8
Alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5
Oxido de magnesio MgO	8.2
Oxido de manganeso MnO	12.7
Pentóxido de fósforo P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.6
Azufre S	0.1

**Tabla 2. Composición típica de escoria después de terminado la fundición.<sup>5</sup>**

La relación cal-silíce y el contenido de oxido de hierro pueden ser estimados por la apariencia de las “tortas de escoria” y un operario experimentado puede juzgar esos valores. Una “torta” es una muestra de escoria preparada de escoria fundida en un plato plano de hierro pequeño de 4 pulgadas de diámetro y ½ de pulgada de profundidad. En la solidificación, “la torta” adquiere marcas características de su composición. Rápidos análisis químicos de la escoria pueden ser hechos por técnicas especializadas espectrográficas.

La escoria refinada remueve óxidos disueltos del baño, proteger de la oxidación a los aleantes adicionados y remover el azufre. Esta escoria es de color negro a gris claro, de acuerdo con el carburo presente y se desintegra a polvo cuando se enfría.

Una composición típica de una escoria de este tipo es la siguiente:



componente	porcentaje
Cal CaO	67.8
silice SiO <sub>2</sub>	22.4
Oxido de hierro FeO	0.5
Alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
Oxido de magnesio MgO	6.9
Oxido de manganeso MnO	0.2
Carburo de calcio CaC <sub>2</sub>	1.5
Azufre S	0.3
Oxido de cromo Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4

**Tabla 3. Composición típica de la escoria reductora.<sup>5</sup>**

Es esencial de que las puertas del horno se cierren si se desea que una buena escoria reductora se mantenga. Si la temperatura es muy elevada, la propiedad del carburo en la escoria se podría disminuir muy rápidamente.

Con aceros bajos en carbono (0.15% o menos de carbono), la escoria con carburo es modificada usando mayor relación de cal y menor de coque. Con porcentajes de carbono menores a 0.08%, el ferrosilicio o aluminio es remplazado por carbono en la escoria, formando calcio-silicato o calcio-aluminato.

En la tabla 4 se muestra una composición típica de una escoria cal-sílice sin adición de carbono

La escoria descrita es blanca, y cuando se enfría se vuelve polvo. Para un porcentaje de carbono de 0.12% las escorias cal-sílice y cal-alumina son usadas por su carbono tan bajo y facilidad de manejo<sup>5</sup>.



Componente	porcentaje
Cal CaO	57.9
sílice SiO <sub>2</sub>	27.5
Oxido de hierro (FeO) Oxido de manganeso (MnO)	1.0
Alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7
Oxido de magnesio MgO	7.7
Oxido de cromo Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3

**Tabla 4. Composición típica de escoria cal – sílice sin adición de carbono<sup>5</sup>**

#### **9.1.10 Fundamentos de escoria espumosa y su aplicación práctica para la fabricación de acero en horno eléctrico**

En años recientes el mejoramiento del refractario ha sido alcanzado por la utilización de los principios de la ingeniería de la escoria. El mayor mejoramiento documentado ha sido el efecto de salpicar escoria en el BOF (**Basic Oxygen Furnace- Proceso en horno básico con oxígeno**). De igual manera, la escoria espumosa en el horno eléctrico de arco no solo ha reducido el desgaste del refractario y de los electrodos, sino que también ha tenido un impacto significativo en la eficiencia térmica y en la reducción del tiempo de fusión.

Frecuentemente una escoria espumosa adecuada ocurre al comienzo del afino pero luego disminuye a medida que el calor disminuye. Esta variabilidad en el comportamiento de la escoria ha forzado a muchos aceristas a fundir con bajo carbono para cada grado de acero a pesar de las especificaciones finales de carbono. La pérdida en el rendimiento del acero que resulta en esta practica se compensa con una practica de escoria más predecible.

Para el proceso de formación de escoria espumosa se deben realizar reacciones donde se generen burbujas, la cuales son retenidas en la escoria formada.



### 9.1.11 Balances de masa aproximados para calcular la composición de la escoria

La aproximación con balances de masa, usando simples hojas de desarrollo, es una herramienta fundamental que puede ser empleada para evaluar los parámetros críticos de operación en horno eléctrico de arco. Puede ser usado para aproximarse a la composición de la escoria mediante datos obtenidos como son:

- relación de la escoria con el metal en el horno.
- Composición de la chatarra.
- Flujos.
- Extensión de la inyección y adición de carbono.

Con el uso de análisis anteriores de escorias, es posible que las suposiciones hechas y las condiciones limitantes de los balances de masa puedan ser ajustados para dar una predicción confiable de la composición de la escoria en el horno eléctrico de arco. Esto puede permitir poder ajustar las inyecciones necesarias para optimizar la práctica y mejorarlo considerablemente.

Para este tipo de balances se deben tener en cuenta todas las contribuciones realizadas al horno:

- Escoria residual en el horno.
- El contenido de silicio y aluminio en la chatarra.
- La cantidad de contaminantes (arena) que viene con la chatarra.
- El  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proveniente del DRI (**Direct Reduce Iron- hierro directamente reducido**) y del arrabio.
- La magnitud con la cual la chatarra esta oxidada (lo que incrementa el contenido de  $\text{FeO}$  en la escoria)
- La composición de todos los óxidos (cal y dolomita) adicionados al horno.
- El tamaño de la chatarra (la chatarra pequeña tiende a oxidarse mas rápido que la grande)
- La cantidad de escoria perdida durante el espumado.



Los balances de masa aproximados intentan balancear los óxidos refractarios adicionados (cal y dolomita) con los óxidos fundentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{MnO}$ ) que son generados a partir de la chatarra.

Dependiendo del tipo de operación realizado en el horno la escoria puede cambiar su composición. Existen tres tipos de operaciones:

1. **Convencional:** Chatarra y fundentes (cal y dolomita) son cargados en cubos al horno. En algunos casos, la cal es inyectada neumáticamente.
2. **Convencional / DRI:** Una gran parte de las unidades de hierro son adicionadas como hierro reducido. El DRI y los fundentes son alimentados constantemente por el techo del horno.
3. **Consteel:** Chatarra y fundentes son alimentados constantemente al horno vía cinturón conductor.

En el proceso convencional, la habilidad de adicionar material por el techo del horno no es posible. Todo el material debe ser adicionado en cubos de chatarra.

La cal y la dolomita normalmente son adicionados con la chatarra resultando una escoria inicial la cual es pastosa. La oxidación del silicio y el aluminio en la chatarra normalmente es insuficiente. Cuando la chatarra es fundida, la basicidad de la escoria es constante y corregida por la cantidad de cal adicionada y la cantidad de silicio y aluminio presentes en la chatarra. El conocimiento de la cantidad de silicio y aluminio en la chatarra es importante ya que pueden afectar dramáticamente el rango de basicidad de la escoria.

Como se inyecta oxígeno al baño, el acero es descarburizado, pero se forma  $\text{FeO}$  (principal fundente). La fluidez de la escoria cambia y empieza a espumarse. La cantidad de  $\text{FeO}$  generada obviamente dependerá de la cantidad de oxígeno y carbono adicionados. La adición de carbón / coque de buena calidad (bajo contenido de ceniza y de componentes volátiles) es muy importante, ya que como la ceniza esta compuesta principalmente de óxidos fundentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y álcalis), una adición de ceniza con



alto contenido de estos óxidos podría disminuir la basicidad de la escoria y se afectaría la propiedad espumante de la escoria.

La optimización y el control de las escorias en operaciones en horno eléctrico de arco convencionales es muy difícil debido a la poca disponibilidad de fácil acceso para las realizar las adiciones. Por esta razón es necesario conocer la calidad de la chatarra (Ej.: niveles de silicio y aluminio, oxidación etc). Desafortunadamente, esta información muy rara vez esta disponible. Si la cantidad adicionada de cal y dolomita no se controla según la calidad de la chatarra, el comportamiento de la escoria podría ser errático y de difícil control. Algunas escorias podrían ser básicas y espumar muy tarde y otras podrían ser ácidas y espumar muy rápido.

Para poder controlar la composición química de las escorias en este tipo de operaciones es por adición de carbono o por la inyección de pequeñas cantidades de magnesita o dolomita. Esto solo serviría para obtener una aproximación para la prolongación del espumado en el horno.

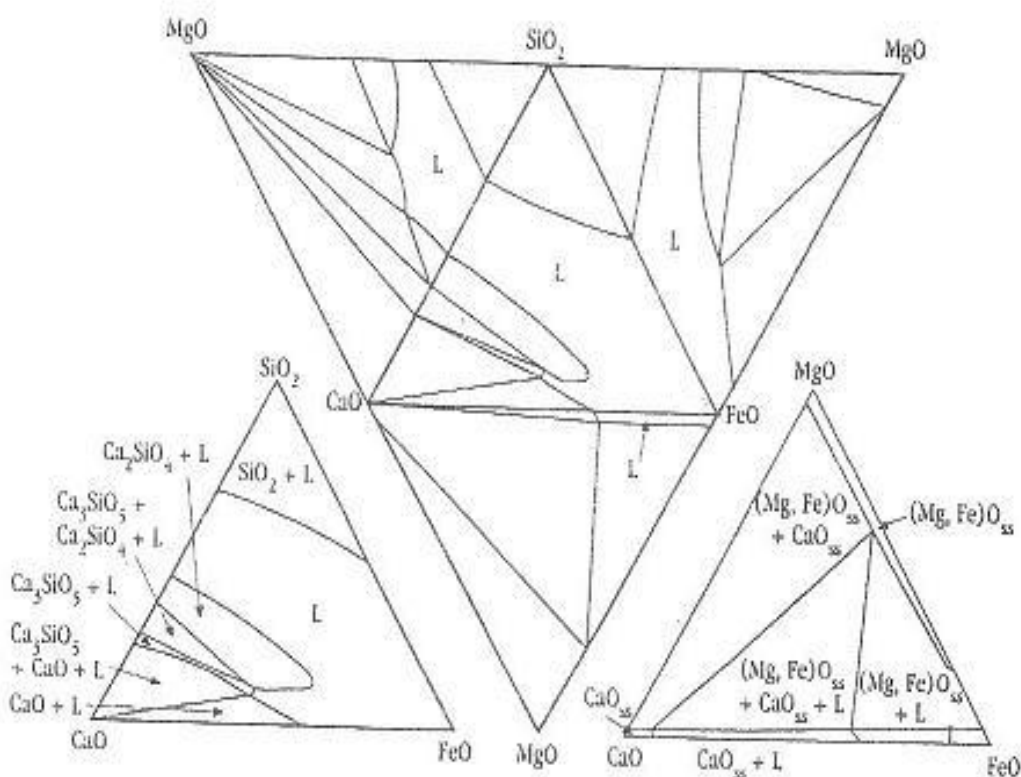
#### **9.1.12 Uso del sistema $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2$ para determinar los niveles de saturación de $\text{MgO}$**

Este sistema fue usado como referencia para encontrar los niveles de saturación de  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  teniendo en cuenta el efecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la solubilidad de estos dos.

El sistema ternario  $\text{CaO-FeO-SiO}_2$  se caracteriza por poseer una zona muy amplia de solo liquido, una zona estable de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  extendida dentro de esta área. Los óxidos fundentes de este sistema son  $\text{SiO}_2$  y  $\text{FeO}$  resultando en el área líquida. En contraste el sistema ternario  $\text{CaO-FeO-MgO}$  es caracterizado por un área líquida pequeña y un área de solución entre  $\text{MgO}$  y  $\text{FeO}$ . Esta fase  $(\text{Mg,Fe})\text{O}_{ss}$  es llamada magnesio-wustita (MW). En este sistema los óxidos refractarios son el  $\text{MgO}$  y el  $\text{CaO}$ , mientras que el  $\text{FeO}$  es el único óxido fundente.

El sistema  $\text{CaO-MgO-FeO-SiO}_2$  (Fig. 5) representa los componentes mayoritarios presentes en las escorias de hornos eléctricos de arco y es un buen sistema para definir ese tipo de escorias. La posición de las líneas de saturación de  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$  en este

sistema son importantes ya que delimitan el área donde partículas sólidas de una segunda fase podrían estar presentes en la escoria<sup>3</sup>.

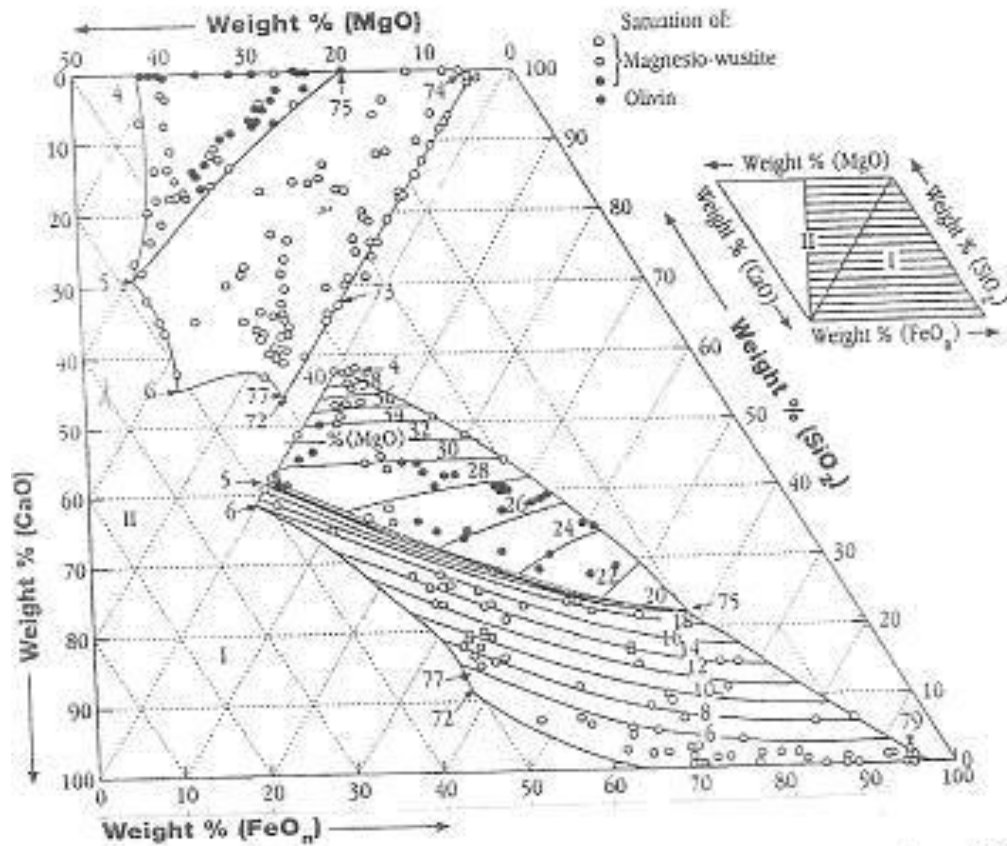


**Fig. 5 sistema FeO-MgO-CaO-SiO<sub>2</sub><sup>3</sup>**

Las líneas de saturación de MgO en solución sólida (Fe,Mg)O y (Fe,Mg)SiO<sub>4</sub> en el sistema CaO-MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> en contacto con hierro metálico han sido proyectados en el sistema CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>. (Fig. 13).

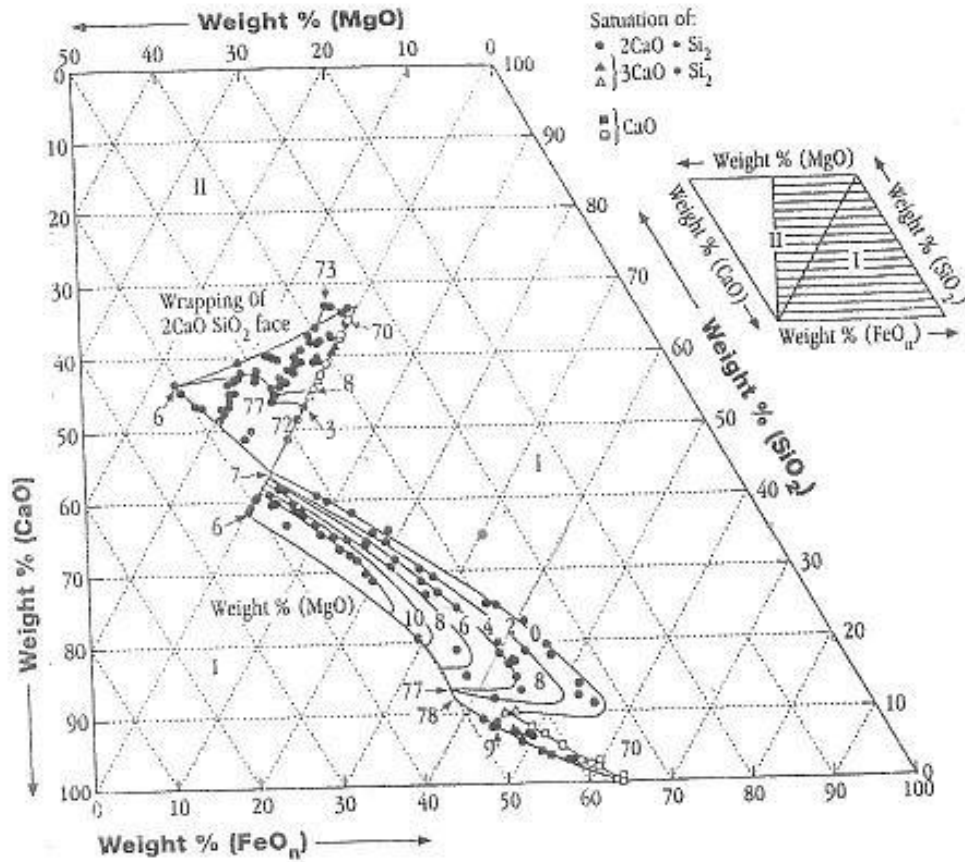
De forma similar, las líneas de saturación de CaO (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) en este sistema han sido proyectadas. (Fig. 14).

Los niveles de saturación de CaO en esta escoria a 1600°C están en el rango de 42-45%. La mayoría de escorias de horno eléctrico de arco contienen CaO por debajo de estos rangos indicando una escoria insaturada con CaO. También es importante observar en esta figura la disminución del área de estabilidad del Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> a medida que el contenido de MgO aumenta.



**Fig. 6 Diagrama con líneas de saturación de MgO<sup>3</sup>**

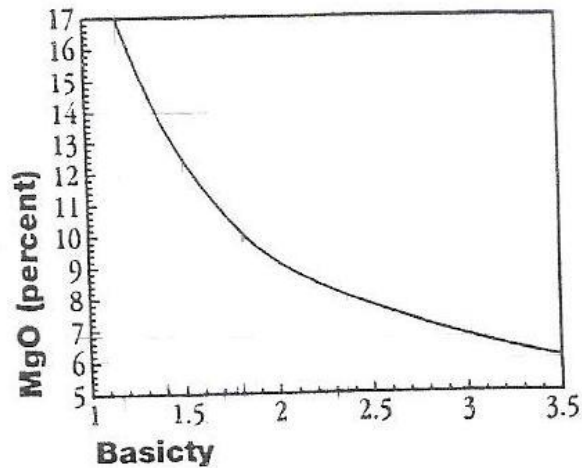
Con los sistemas CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> y CaO-FeO-MgO se pueden obtener los puntos de saturación dual (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y (Fe, Mg)O). El contenido de MgO en la saturación dual se puede observar en la figura 15 en función de la basicidad de la escoria ( $B_2 = \%CaO/\%SiO_2$ ) a 1600°C.



**Fig. 7 Diagrama con líneas de saturación de CaO<sup>3</sup>**

Esta grafica muestra que la saturación con MgO disminuye a medida que la basicidad aumenta. Por esta razón los valores obtenidos en esta grafica nos muestran los valores mínimos requeridos en la escoria para ser compatible con refractarios básicos con una relación de basicidad determinada.





**Fig. 8 Solubilidad de MgO en escorias con saturación dual con respecto al índice de Basicidad (CaO/SiO<sub>2</sub>) a 1600°C<sup>3</sup>**

### 9.1.13 Desarrollo de un modelo de escoria espumosa utilizando balances de masa aproximados

Un modelo de escoria espumosa fue desarrollado en orden para considerar el impacto de los óxidos sobre la relación de fase y el cambio en la composición de la escoria durante la fusión.

Un balance de masa aproximado es utilizado para calcular la composición de la escoria en varios intervalos de la fusión. Esta aproximación incorpora el impacto de todas las contribuciones (adicionadas o producidas durante la fusión) sobre la composición de la escoria.

#### 9.1.13.1 Aplicación del modelo de escoria espumosa

Este modelo puede ser aplicado de dos formas:

1. Diseño y simulación de las condiciones de la escoria en horno eléctrico de arco.
2. Evaluación de escorias existentes.

Desde que el modelo puede dar una estimación de la composición de la escoria en cualquier punto durante la fusión y poder realizar ajustes para mantener las condiciones de espumado. Por ejemplo el tiempo y duración del espumado pueden ser manipulados por el acerista para cambiar el objetivo en la basicidad de la escoria y la



cantidad adicionada de MgO en la fusión. Luego esto se puede comprobar por observación directa en el horno del espumado de la escoria y tomando muestras para análisis.

Este modelo se puede utilizar en escenarios en donde se deban determinar las cantidades de cal y dolomita necesarios para compensar los cambios en la composición química de los materiales cargados.

Este modelo es aplicable por la siguiente composición y rangos de temperatura:

- Basicidad ( $B_3$ ) de 1.2 a 3.5 ( $B_3 = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  )
- Contenido de FeO (%FeO + %MnO) de menos del 55%.
- La suma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{VO}_x$  menores del 3%
- Temperaturas de 1500 a 1750°C (3732-3182°F).

El modelo calcula el punto de saturación de MgO en cualquier escoria a cualquier temperatura y es útil para evaluar la composición de la escoria en términos de compatibilidad con el refractario.

En un estudio realizado por Ito y Fruehan observaron que las condiciones optimas para una escoria espumosa se alcanzaron con un índice de basicidad  $B_3$  de 2 y un contenido de FeO de aproximadamente 20%. Ellos también reportaron que la escoria contenía aproximadamente de 3 a 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a una contaminación por la utilización de crisoles de alúmina. La basicidad de esta escoria se recalculo en términos de  $B_3$  encontrándose un valor de 1.75 lo que coincide con los diversos estudios realizados.

El modelo también se aplico a una operación actual de fabricación de acero. Los encargados en Nucor steel-Darlington quienes producen acero vía Consteel, estuvieron de acuerdo en evaluar su practica de horno eléctrico de arco usando este modelo. También estuvieron de acuerdo en incorporar algunas condiciones recomendadas por el modelo. Las siguientes fueron las condiciones de la escoria objetivo antes de los análisis:

- La Basicidad de la escoria ( $B_2$ ) fue aproximadamente 2.
- El porcentaje de MgO fue aproximadamente de 8 a 9.



- El porcentaje de FeO fue aproximadamente de 20.

En Nucor Darlington, las muestras de escoria son analizadas rutinariamente en cada fundición y los ajustes de los fundentes se hacen en cada fusión para mantener las condiciones objetivo en el horno.

Los parámetros iniciales de la escoria antes descritos fueron graficados en el correspondiente ISD, los cuales mostraron una escoria insaturada con MgO y sobre el vértice donde se convierte en líquido. El espumado de la escoria disminuyó y ocurrió un desgaste del refractario del horno cuando la escoria se volvió menos básica (o el contenido de FeO aumentó) debido a los cambios en la calidad de la chatarra.

Usando los cálculos del modelo, Nucor Darlington cambió de 25 a 20% de MgO-cal, cambió sus cálculos de basicidad incluyendo  $Al_2O_3$  y ajustando el objetivo de la composición química a 1.8 a 2.2 de basicidad ( $B_3$ ) y 10% mínimo de MgO en la escoria. Este nuevo objetivo no solo resultaría en escorias más compatibles con el refractario sino que también menos susceptible a los cambios en los niveles de FeO. Las siguientes condiciones se observaron después de que los cambios fueron implementados:

- Se duplicó el tiempo de vida del ladrillo del horno.
- El consumo de energía bajó de 339 a 323 kWh/ton.
- Toneladas por hora aumentaron de 113 a 119.5.
- El consumo de cal incrementó de 98 a 109 libras /ton.<sup>3</sup>

## 9.2 Principios de la desulfuración

### 9.2.1 Capacidad de sulfuro

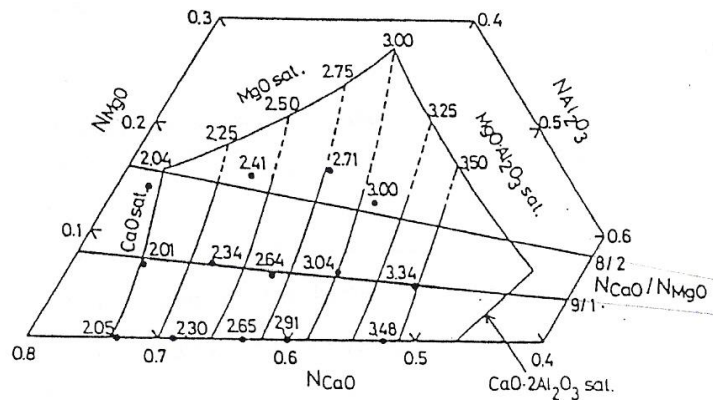
El término Capacidad de sulfuro (Cs) es usado para describir el potencial de una escoria completamente líquida de remover azufre. La capacidad de sulfuro de diversas escorias han sido calculadas de datos experimentales y se observan en las figuras 22 y 23.

La capacidad de sulfuro está definida como<sup>5</sup>:

$$C_s = (\%S) \frac{pO_2^{1/2}}{pS_2^{1/2}}$$

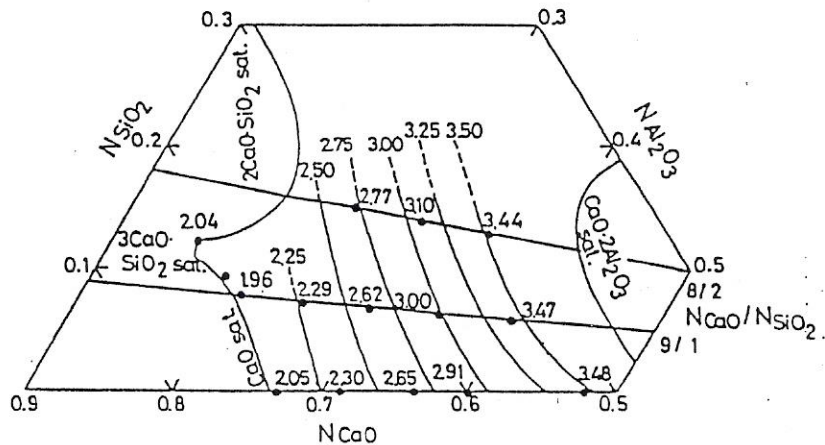
Donde (%S) es el contenido de azufre de la escoria,  $pO_2$  y  $pS_2$  son las presiones parciales de oxígeno y azufre respectivamente.

Las capacidades de sulfuro se expresan usualmente en unidades logarítmicas, por ejemplo:  $\text{Log } C_s = -3.2$ . A menor valor del logaritmo (mayor el número) mejor la capacidad de remover el azufre de la escoria. Ejemplo: una escoria con  $\text{Log } C_s = -1$  tiene mejor capacidad de remover el azufre que una escoria con  $\text{Log } C_s = -3$



**Fig. 9** curvas de capacidad de sulfuro para escorias del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  a  $1600^\circ\text{C}$ . Los valores numéricos muestran los valores de  $\text{Log } C_s^5$

Si una escoria tiene una capacidad de sulfuro favorable no es garantía de que ocurra una buena desulfuración del acero. Esto solo significa que la escoria tiene el potencial de remover el azufre del acero.



**Fig. 10 Curvas de capacidad de sulfuro de escorias del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a  $1600^\circ\text{C}^5$**

## 10. SEGUIMIENTO DEL PROCESO

### 10.1 Proceso de fabricación de acero en Acerías de Caldas s.a.

El proceso de fabricación de acero se divide en dos etapas:

- Preparación de chatarra.
- Fabricación de acero líquido.

#### 10.1.1 Preparación de Chatarra

La chatarra se recibe en los patios de la planta (Fig. 11) y se somete a un proceso de selección por calidades, separando las impurezas, tales como cobre, aluminio, madera, concreto, porcelanas, polímeros, etc. Una vez seleccionada, se inicia el proceso de preparación que consiste en cortarla en tramos de 50 cm. de longitud; la chatarra liviana, latas y hojalata, se compacta en pacas de 250 Kg. aproximadamente o se corta en la misma máquina previa compactación; la chatarra de grueso espesor se somete a corte con un equipo de oxicorte que consta de gas natural y oxígeno para la combustión. La chatarra preparada se almacena en los módulos de la nave principal y



posteriormente es cargada en las cestas, por calidades de acuerdo con la producción, para llevarla al Horno Eléctrico. (Fig. 12)

#### 10.1.1.1 Equipos Utilizados

- Retroexcavadora con pulpo mecánico.
- Compactadora y cortadora de chatarra (Prensa-Cizalla).
- Puente grúas con electroimán.
- Cestas para chatarra.
- Equipos de oxicorte.

#### 10.1.2 Fabricación De Acero En Horno Eléctrico

Una vez la chatarra está en el horno se inicia el arco, que consiste en hacer pasar una corriente eléctrica por los tres electrodos que están en contacto con la chatarra, para la fusión. Durante todo el proceso de fusión de la chatarra se inyecta oxígeno con tres lanzas a una presión aproximada de 80 psi. Para completar la carga total de 21 toneladas de chatarra en promedio es necesario hacer de 5 a 8 cargues dependiendo de la densidad de la misma. Una vez terminada la fusión del acero se da inicio al proceso de afino que se describe a continuación.



**Fig. 11 Patio de preparación de chatarra**



### **10.1.2.1 Proceso de Afino**

Durante el afino se hacen los ajustes de composición química de los principales elementos de aleación tales como: carbono, magnesio, fósforo, azufre, silicio y manganeso. El proceso se inicia con el calentamiento del baño y la generación de Escoria Espumosa para lo cual se adiciona al Horno antracita y se inyecta oxígeno. Posteriormente se retira la escoria creada y se toma una primera muestra de acero para conocer la composición química de acuerdo al análisis espectrométrico y se realiza la primera toma de temperatura. Los resultados de la composición química de la primera muestra definen el camino a seguir en el afino; si los elementos residuales cobre, cromo, níquel y estaño son superiores a lo especificado por la norma se debe retirar acero del horno y volver a cargar o desviar el proceso a una clase de acero que acepte dichos niveles; si los residuales cumplen con la norma, se examina el fósforo y en caso de estar por encima de lo establecido se debe proceder con la etapa de Defosforación, en la cual se deben agregar cal y otros componentes a unas condiciones apropiadas de basicidad y temperatura para retirar el fósforo como óxido en la escoria. Después de llevada a cabo esta etapa se vuelve a tomar una muestra de acero para análisis en el espectrómetro con lo cual se verifica si la composición de fósforo es apropiada, una vez terminada esta etapa se desarrollan otras de acuerdo a los niveles de los elementos carbono, azufre, manganeso y silicio en su orden. Para cada una de ellas se requiere de diferentes condiciones y materiales en el horno. El proceso de afino tiene una duración promedio de 38 minutos. Cuando el acero está a una temperatura de 1680-1700°C y la composición química está de acuerdo a la norma de la clase de acero en proceso, se da por terminado el afino y se procede a vaciarlo del horno.

### **10.1.2.2 Clases de Acero Producidas en el Afino**

Los aceros se clasifican de acuerdo a su composición química, la cual está fuertemente ligada con las propiedades mecánicas que se requieren para la utilización que se le va a dar al producto. Existen normas tanto nacionales como internacionales sobre las especificaciones de composición de los distintos tipos de aceros. Algunas veces se encuentra un mismo acero con diferente denominación de acuerdo a la normatividad.



En acerías de caldas se producen los distintos tipos de aceros:

- **ASTM-A36: USOS:** En la construcción de plataformas, pisos, escaleras, equipamiento de transporte y circulación, y estructuras en general.

#### COMPOSICION QUIMICA (%):

Elementos	ASTM A569	ASTM A36	ASTM A283 Grado C
C	0.15 máx.	0.25 máx.	0.24 máx.
Mn	0.60 máx.	0.8-1.20 (e>3/4")	0.90 máx.
P	0.035 máx.	0.040 máx.	0.035 máx.
S	0.035 máx.	0.050 máx.	0.40 máx.
Si	-	0.40 máx.	0.40 máx.

#### PROPIEDADES MECANICAS:

Calidad	Norma	Límite de Fluencia (Kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la Tracción (Kg/cm <sup>2</sup> )	Alargamiento (%)	Doblado a 180°
Comercial	ASTM A569	-	-	-	Sin fisura
Estructural	ASTM A36 ASTM A283 GC	2550 mín. 2090 mín.	4080-5610 3870-5240	20 mín. 20 mín.	Sin fisura (**)

- **A-572:**

**USOS:** En la fabricación de estructuras de acero de alta resistencia y poco de peso, tales como: torres de transmisión, vigas, viguetas, pórticos de celosía. También se utiliza en plantas industriales, almacenes, techados de grandes luces, industria naval, carrocerías, etc.

#### **REQUERIMIENTOS QUIMICOS (%):**

C = 0.23 máx. Mn = 1.35 máx. P = 0.04 máx. S = 0.05 máx. Si = 0.40 máx. Nb = 0.005 - 0.050

#### **PROPIEDADES MECÁNICAS:**

- Límite de Fluencia mínimo = 3520 kg/cm<sup>2</sup> (50000 lbs/pulg<sup>2</sup>).
- Resistencia a la Tracción = 4580 kg/cm<sup>2</sup> (65000 lbs/pulg<sup>2</sup>) mínimo.
- Alargamiento en 200 mm:  
Espesores:





- 3/16" = 13% mínimo
- 1/4" = 15.5% mínimo
- 5/16" = 18.0% mínimo
- Soldabilidad = Buena soldabilidad, sin precauciones

- **A-588** acero altamente fuerte, baja aleación usado en aplicaciones estructurales como puentes y edificios

### **PROPIEDADES MECANICAS :**

**Tension:** 70 ksi min (4" and under), 67 ksi min (4"- 5") 63 ksi min (Over 5"-8")

**Yield:** 50 ksi min (4" and under), 46 ksi min (4"- 5") 42 ksi min (Over 5"-8")

**Elongacion:** 16% min in 8" 19% min in 2" (for plates wider than 24")

### **10.2. Seguimiento del proceso**

Para poder realizar un primer diagnóstico del proceso realizado en el Horno eléctrico "LECTROMELT" se debió realizar una observación directa en el lugar de trabajo para realizar una comparación entre la práctica y la teoría y así poder validar el procedimiento descrito en la norma "FABRICACIÓN DE ACERO" con respecto a todos los insumos adicionados al horno durante el proceso de afino, las temperaturas en las cuales se realiza este procedimiento y específicamente durante la desulfuración según los balances realizados y los estudios termodinámicos de las reacciones involucradas en la etapa de desulfuración

### **10.3. Análisis y detección de problemas de proceso**

A partir del seguimiento, la observación y el análisis de los datos recogidos se identificaron los siguientes aspectos sobre el proceso de afino.

#### **10.3.1. Características del Proceso**

Se encontraron las siguientes características en el seguimiento del proceso.



- Durante el periodo de fusión de la chatarra se origina una escoria la cual se encarga de eliminar parcialmente impurezas presentes en el acero. La escoria es generada debido a la adición de cal durante la fusión y es removida cuando se va a comenzar el afino.
- Debido a la aleatoriedad que presenta la composición química de la chatarra a fundir, no existe una tendencia en la misma en el inicio del afino y contrario a ello presenta una gran variabilidad.
- La composición química que se requiere obtener al final del afino depende del tipo de acero que se esté produciendo de acuerdo con su especificación técnica.
- Las etapas Desfosforar, Oxidar, Carburar, Desulfurar; se desarrollan solo si la composición del acero en el inicio del afino no cumple con la especificación técnica de la siguiente forma:
  - Si %P > valor según norma (ya sea NTC o interna): Desfosforar.
  - Si %C > valor según norma (ya sea NTC o interna): Oxidar.
  - Si %C < valor según norma (ya sea NTC o interna): Carburar, previa desoxidación.
  - Si %S > valor según norma (ya sea NTC o interna): Desulfurar, previa adición de mezcla reductora.
- En el intermedio de las etapas de afino que son diferenciables según lo antes planteado, se efectúa remoción de escoria y adición de cal para crear escoria limpia.
- La formación de escoria espumosa (formación de CO y CO<sub>2</sub> por inyección de oxígeno gaseoso y adición de antracita en polvo) se inicia en la fusión del último cargue y se mantiene durante todo el afino.
- Algunos elementos residuales, principalmente Cr, Ni, Cu, Sn, no pueden ser manejados en ninguna etapa del afino, por tal motivo su control debe hacerse desde la selección de la chatarra que se carga al horno.



### 10.3.2. Problemas del Proceso

Se identificaron los siguientes problemas o aspectos a mejorar durante el seguimiento del proceso.

- El principal problema que se pudo observar durante el proceso es el consumo de materiales e insumos como antracita, cal viva, cal dolomítica, el cual no se lleva a cabo siguiendo ningún modelo del proceso como base, sino obedeciendo a la experiencia de los encargados del proceso, experiencia que muchas veces es la causante del desperdicio de los materiales mencionados. Además, este consumo no controlado de materiales trae consecuencias negativas al proceso en cuanto al tiempo de duración del mismo.
- La adición de oxígeno al baño en abundancia, ocasiona algunas veces que el proceso se desvíe de la composición deseada del carbono, generándose gastos adicionales por consumo de oxígeno innecesario y por la utilización de materiales en la corrección de la composición hasta el valor deseado.
- No existe un conocimiento pleno y conceptual del proceso por parte de las personas que lo desarrollan lo que ocasiona que haya errores de procedimiento:
  - En la defosforación, se requiere, según el instructivo de trabajo, un manejo específico de la escoria, pero no se cuenta con las ecuaciones o cálculos que se deben realizar para hacer las adiciones de cal.
  - Para la oxidación del carbono, el instructivo de trabajo presenta una ecuación que permite calcular el tiempo necesario para bajar el contenido de carbono determinado porcentaje, pero dicha ecuación no incluye la temperatura como variable. Esta desde el punto de vista termodinámico es una variable que tiene un efecto considerable en la conversión del carbono.
- En la etapa de reducción se observa un incremento en el porcentaje de fósforo, esto de acuerdo con la teoría puede ser producto de remoción incompleta de la escoria del proceso de oxidación, lo cual trae como consecuencia el revertimiento del fósforo.

- Existen etapas del afino que se efectúan simultáneamente como es el caso de la defosforación y oxidación, ambas están caracterizadas por la inyección de oxígeno gaseoso al baño. La Defosforación requiere además de la adición de cal ( $\text{CaO}$ ) sin que esta afecte en nada el proceso oxidativo.
- Otro caso similar ocurre en la Carburación, la cual requiere de una etapa previa de desoxidación y la desulfuración, que de igual manera requiere de una etapa previa llamada adición de mezcla reductora. Generalmente en el proceso de desoxidación se utiliza solo antracita (carbono) y cal sin la intervención del aluminio ni el carburo de calcio y el incremento del porcentaje de carbono (carburación) se da gracias a la adición de mas antracita, aunque en el proceso no es apreciable el desarrollo de dos etapas. En el caso de la adición de mezcla reductora previo a la desulfuración, no se aprecia como una etapa previa, ya que la adición de cal, aluminio, carburo de calcio y antracita se hace una sola vez y no como se registra en el procedimiento de trabajo según el cual dicha mezcla se debe agregar en las dos etapas. la desulfuración está caracterizada por la adición de cal viva.



**Fig. 12 Horno eléctrico de arco**



### 10.3.3 Variables a medir durante el afino

VARIABLES MEDIDAS DURANTE EL AFINO		
VARIABLE A MEDIR	UNIDADES	EQUIPO
tiempo total de afino	(min.)	cronómetro
cantidad de reactivo adicionado	(Kg.)	balanza
volumen de oxígeno gastado	(m <sup>3</sup> )	caudalímetro
hora de inicio y tiempo de cada adición	(min.)	cronómetro
composición química del acero en cada etapa del afino	(% X)	espectrómetro
temperatura del baño	(°C)	termocupla
composición química de la escoria en cada etapa del afino	(% XO)	espectrómetro

**Tabla 5. Variables a medir durante el afino**

## 11. METODOLOGIA

### FUSION

- Ensayo con basicidad de escoria de 1.5 y 1.8
- Peso de la escoria formada en fusión
  - Para obtener el peso exacto de la escoria será necesario hacer el cambio de cubo durante esta etapa del proceso para corroborar con los datos obtenidos en otras prácticas realizadas.
  - Primer análisis de la composición de la escoria (% de óxidos característicos) la cual se hará por duplicado para tener datos comparativos de los resultados.



- Análisis de la composición del acero (C, S, P, Mn, Si, etc) tomando muestras de acero también por duplicado y llevándolas al espectrómetro de emisión óptica
- Determinación de la basicidad de la escoria. La escoria se recomienda que tenga un índice de basicidad de 1.5 a 2.0 para que no sea tan agresiva con el refractario del horno.
- Saturación en MgO para proteger el refractario. Esto se comprueba ubicando los valores de CaO y SiO<sub>2</sub> obtenidos en el análisis de la escoria los cuales se ubican en el diagrama de equilibrio del sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO y se comprueba si en realidad se encuentra saturado, si esta escoria no se encuentra saturada se procede a realizar los ajustes de las adiciones de cal dolomítica mediante balances de masa.

## OXIDACION

- Tratar de evacuar primera escoria y adicionar cal viva para realizar el ajuste.
- Ajuste de la basicidad de la escoria para eliminar el fósforo (balance de masa). Esta basicidad debe estar muy cerca de 2.2 la cual se recomienda para eliminar el fósforo y con los balances de masa se pueden calcular valores muy aproximados de cales para lograr esta basicidad.
- Oxidar si es necesario dependiendo del contenido de fósforo de la primera muestra de acero analizada
- Peso de la nueva escoria. Con el mismo procedimiento de cambio de cubo para obtener un valor real necesario para los cálculos.

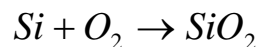
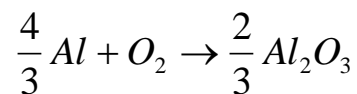


- Análisis de la composición de la nueva escoria. Se tomara muestras de escoria por duplicado
- Basicidad. Si no se obtiene la basicidad adecuada (IB= 2.2) se deberán hacer los ajustes necesarios para obtenerla (balances de masa).
- Análisis de la composición del acero. Para verificar si la eliminación del fósforo fue eficiente se deben tomar muestras por duplicado.
- Oxidación (%O vs. %C). Se realizara una curva con el fin de obtener un valor aproximado del porcentaje de oxígeno para así poder realizar una adecuada desoxidación y obtener una eficiente desulfuración.

## DESOXIDACIÓN-DESULFURACIÓN

- Crear escoria desoxidante-desulfurante (puede ser la misma) con basicidad mayor a 2.

Para las adiciones de los elementos desoxidantes se debe tener en cuenta las siguientes reacciones:



Realizando la relación estequiométrica para cada una de las reacciones se obtuvieron las siguientes ecuaciones para el cálculo de las adiciones necesarias del elemento desoxidante:



### Para el aluminio:

$$Al(Kg) = \frac{0.10792 \times W_T (\%O_i - \%O_f)}{0.96}$$

### Para el Silicio:

$$Si(Kg) = \frac{0.028086 \times W_T (\%O_i - \%O_f)}{0.32}$$

$W_T$  = kilogramos totales del baño de acero líquido.

$\%O_i$  = porcentaje de oxígeno inicial.

$\%O_f$  = porcentaje de oxígeno al cual se quiere llegar.

- Calentar baño y evacuar escoria.
  
- Peso de última escoria. Haciendo el cambio de cubos
  - Análisis de composición de la escoria ( $\%CaS$ ,  $\%FeO$ ,  $\%Al_2O_3$ ,  $\%SiO_2$ ,  $CaO$ ) por duplicado.
  
  - Determinar el índice de Basicidad.

Análisis de la composición del acero (  $\%S$  vs.  $\%O$ ).

### **11.1. Etapa de fusión**

Durante la etapa de fusión se debe controlar el contenido de óxido de Magnesio ( $MgO$ ) debido a que el refractario puede sufrir mucho desgaste por el arco producido, por esta





razón se deben calcular las cantidades necesarias de cales para adicionar al horno (cal viva y cal dolomítica) en esta etapa y alcanzar el índice de basicidad necesario ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.8$  y  $1.5$ ) y una saturación de Oxido de Magnesio suficiente para proteger el refractario del horno. Para estos cálculos se realizan balances de materia aproximados obteniéndose las cantidades necesarios a adicionar.

Se debe tener en cuenta la composición de las cales que se van a adicionar para obtener valores muy cercanos a los deseados. La composición de las cales que se utilizan en ACASA son las siguientes:

**Cal viva:** 90% CaO

**Cal dolomítica:** 55% CaO  
30% MgO

Para la formación de la escoria con índice de basicidad de 1.8 se procedió a calcular el porcentaje de CaO necesario para obtener esta basicidad asumiendo un valor fijo de oxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) de 35% (este valor es representativo de estos tipos de proceso y se comprobó mediante análisis anteriores realizados a escorias de esta etapa del proceso). Los cálculos son los siguientes:

$$IB = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1.8$$

$$\text{CaO} = 1.8\text{SiO}_2$$

como :

$$\text{SiO}_2 = 35\% \Rightarrow \text{CaO} = 1.8(35)$$

$$\text{CaO} = 63\%$$

Estos valores se llevan al diagrama cuaternario del sistema CaO-MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> (Fig. 13) el cual nos muestra las líneas de saturación en MgO el cual es necesario par la protección del refractario del horno.

La línea azul que se observa en la figura 13 nos muestra la ubicación de los valores obtenidos con los cálculos para obtener la escoria con la basicidad deseada. El valor de MgO que se obtuvo fue de 14% el cual se obtiene con la intersección de la línea de basicidad con las líneas de saturación que muestra la figura. Teniendo estos valores se procede a hacer lo respectivos balances de masa para calcular las cantidades de cales necesarias para obtener la escoria, tomando una **masa total de escoria de 1100Kg.** (este valor se obtuvo tomando el peso de la escoria al final de la fusión realizando el cambio de cubo donde se recibe esta)

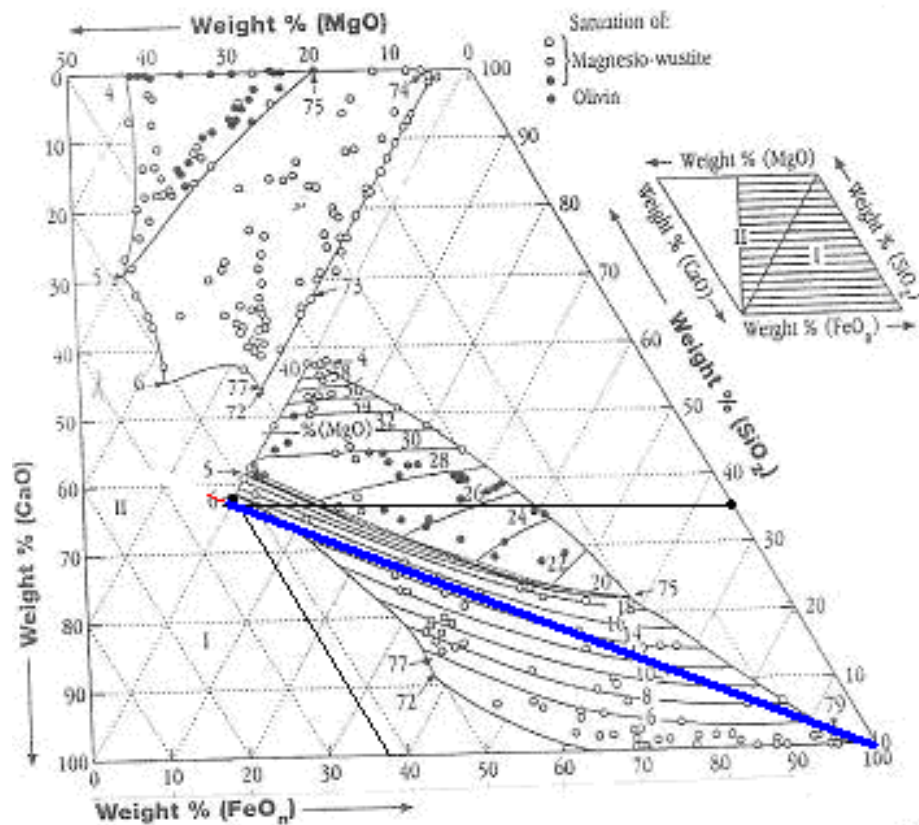


Fig. 13 sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO con línea de basicidad de 1.8



## BALANCE DE MgO

$$\%MgO_{escoria} \times M_T = \%MgO_{Dol.} \times M_{Dol.}$$

$$M_{Dol} = \frac{\%MgO_{escoria} \times M_T}{\%MgO_{Dol}}$$

$$M_{Dol} = \frac{0.14 \times 1100 \text{Kg}}{0.3}$$

$$M_{Dol} = 513.33 \text{Kg}$$

## BALANCE DE CaO

$$\%CaO_{escoria} \times M_T = \%CaO_{viva} \times M_V + \%CaO_{Dol.} \times M_{Dol}$$

$$M_V = \frac{\%CaO_{escoria} \times M_T - \%CaO_{Dol.} \times M_{Dol}}{\%CaO_{viva}}$$

$$M_V = \frac{(0.63 \times 1100) - (0.55 \times 500)}{0.90}$$

$$M_V = 464.44 \text{Kg}$$

$M_T$  = Masa total de la escoria

$M_{Dol.}$  = Masa de cal dolomítica

$M_V$  = Masa de cal viva

**%MgO y CaO<sub>Dol.</sub>** = Porcentaje de MgO y CaO respectivamente de la cal dolomítica

**%MgO y CaO<sub>escoria</sub>** = Porcentaje de MgO y CaO de la escoria respectivamente (el valor hallado en el diagrama)

Otro ensayo que se realizó fue tratar de formar otra escoria con un diferente valor de basicidad y así poder concluir cual de las dos basicidades ayuda a que el refractario se proteja más. Los cálculos se realizaron de igual forma, utilizando una basicidad de 1.5.

$$IB = \frac{CaO}{SiO_2}$$

$$\frac{CaO}{SiO_2} = 1.5$$

$$CaO = 1.5SiO_2$$

como :

$$SiO_2 = 35\% \Rightarrow CaO = 1.5(35)$$

$$CaO = 52.5\%$$

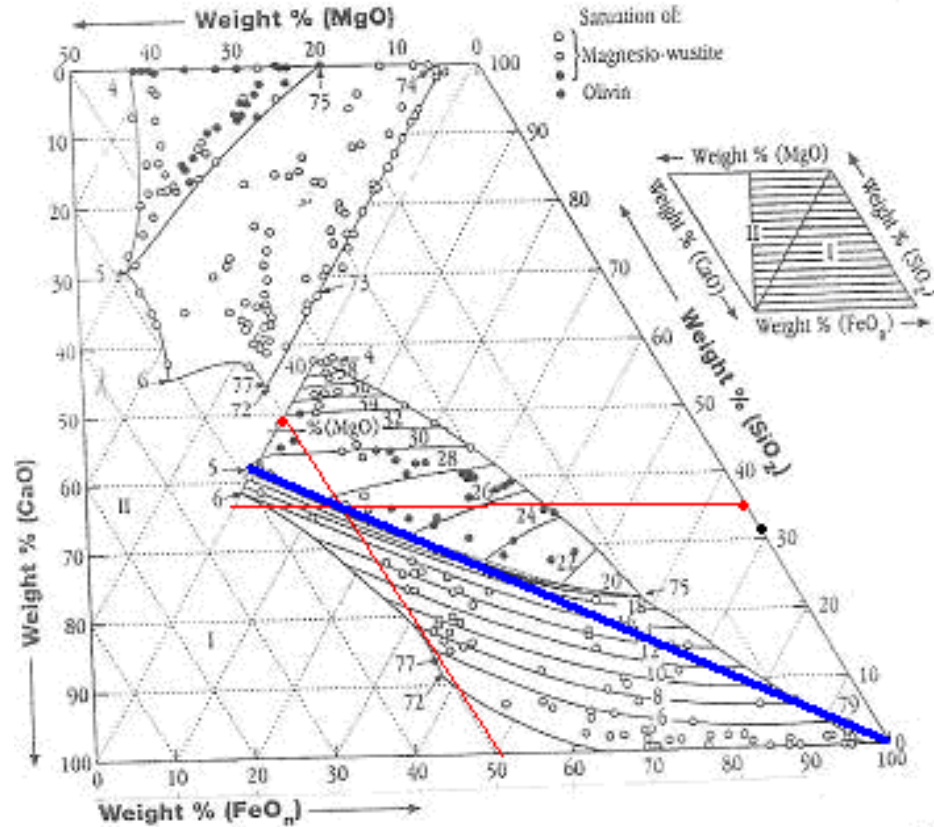


Fig. 14 sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO con línea de basicidad de 1.5

%MgO en la escoria: 20% (tomado de la figura 14)

#### BALANCE DE MgO

$$\%MgO_{escoria} \cdot xM_T = \%MgO_{Dol} \cdot xM_{Dol}$$

$$M_{Dol} = \frac{\%MgO_{escoria} \cdot xM_T}{\%MgO_{Dol}}$$

$$M_{Dol} = \frac{0.2 \cdot 1100 \text{ Kg}}{0.3}$$

$$M_{Dol} = 733.33 \text{ Kg}$$

#### BALANCE DE CaO

$$\%CaO_{escoria} \cdot xM_T = \%CaO_{viva} \cdot xM_V + \%CaO_{Dol} \cdot xM_{Dol}$$

$$M_V = \frac{\%CaO_{escoria} \cdot xM_T - \%CaO_{Dol} \cdot xM_{Dol}}{\%CaO_{viva}}$$

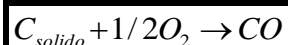
$$M_V = \frac{(0.525 \cdot 1100) - (0.55 \cdot 733.33)}{0.90}$$

$$M_V = 193.52 \text{ Kg}$$



## 11.2. Etapa de oxidación

Antes de poder realizar una buena desulfuración es necesario contar con un baño muy bien desoxidado, por esta razón es necesario tener en cuenta la siguiente reacción:



Esta reacción fue tomada en cuenta debido a análisis anteriores consignados en el trabajo de grado realizado por el ingeniero Químico Alfredo Flores Uva el cual lleva como nombre “Estandarización del proceso de fabricación de acero líquido en el horno eléctrico de arco LECTROMELT de la empresa Acerías de Caldas S.A.”, ya que se determinó por medio de estos que presenta una constante de equilibrio mucho menor que otras reacciones de oxidación que toman parte en este proceso. Con los datos termodinámicos tabulados en la literatura (**ANEXO 7**) es posible calcular el cambio en la energía libre de Gibbs y observar el comportamiento de esta reacción en la etapa de oxidación

Sustancia	Cp(cal/mol)			$\Delta H^{\circ}298$ (cal/mol)	S <sup>°298</sup> (cal/mol K)	Temperatura °K
	A	B	C			
C	4.03	1.14E-3	2.04E5	0	1.36	273-T
O <sub>2</sub>	7.16	1E-3	0.4E5	0	49.02	
CO	6,790	9,80E-04	1,10E+04	-26420	47,3	273-T

**Tabla 6 Datos termodinámicos de algunos elementos y compuestos en la fabricación de acero**

$$\Delta H_R = -26420 \quad \Delta S_R = 21.43$$

$$\Delta C_p = \Delta A + \Delta B T - \Delta C T^{-2}$$

$$\Delta A = 6.79 - \frac{7.16}{2} - 4.03 = -0.82$$

$$\Delta B = 0.98 \times 10^{-3} - \frac{1 \times 10^{-3}}{2} - 1.14 \times 10^{-3} = -6.6 \times 10^{-4}$$

$$\Delta C = 0.11 \times 10^5 - \frac{0.4 \times 10^5}{2} - 2.04 \times 10^5 = -213000$$



$$\Delta G^\circ = \Delta H_R - T\Delta S_R = \Delta H_R^\circ + \int_{273}^T \Delta C_p dT - T \left( \Delta S_R^\circ + \int_{273}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right)$$

$$\Delta G^\circ = -26420 - 21.43T + \int_{273}^T (-0.82 - 6.6 \times 10^{-4}T + 213000T^{-2}) dT$$

I

$$-T \int_{273}^T \left( -\frac{0.82}{T} - 6.6 \times 10^{-4} + 213000T^{-3} \right) dT$$

II

$$I = -0.82(T - 273) - \frac{6.6 \times 10^{-4}}{2} (T^2 - 273^2) - 213000 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{273} \right)$$

$$II = -T \left( -0.82 \ln T + 0.82 \ln 273 - 6.6 \times 10^{-4} (T - 273) - \frac{213000}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{273^2} \right) \right)$$

$$I = -0.82T + 223.86 - 3.3 \times 10^{-4}T^2 + 24.59457 - \frac{213000}{T} + 780.219$$

$$-0.82T - 3.3 \times 10^{-4}T^2 - \frac{213000}{T} + 1028.6735$$

$$II = 0.82T \ln T - 4.5997T + 6.6 \times 10^{-4}T^2 - 0.18018T + \frac{106500}{T} - 1.4289T$$

$$0.82T \ln T - 6.20878T + 6.6 \times 10^{-4}T^2 + \frac{106500}{T}$$

$$\Delta G^\circ = 0.82T \ln T - 28.45878T + 3.3 \times 10^{-4}T^2 - \frac{106500}{T} - 25391.3265$$



Es necesario tener en cuenta las energías de dilución del carbono y oxígeno en acero líquido para los cálculos, las cuales fueron tomadas del libro **“ELECTRIC FURNACE STEELMAKING”** y fueron sumadas a la ecuación calculada obteniéndose lo siguiente:

$$\text{Ecuación de dilución del carbono: } C_s \rightarrow \underline{C} \longrightarrow (1)$$

$$\text{Ecuación de dilución del oxígeno: } 1/2O_{2(G)} \rightarrow 1/2\underline{O} \longrightarrow (2)$$

$$\Delta G^\circ = 0.82T \ln T - 28.45878T + 3.3 \times 10^{-4} T^2 - \frac{106500}{T} - 25391.326$$

$$\Delta G^\circ = -5400 + 10.1T \longrightarrow (1)$$

$$\Delta G^\circ = 2800 + 0.69T \longrightarrow (2)$$

$$\Delta G_T^\circ = 0.82T \ln T - 17.6687T + 3.3 \times 10^{-4} T^2 - \frac{106500}{T} - 2791.326 \Rightarrow (3)$$

Ecuación de energía libre de gibbs de la reacción total de oxidación.

Para efecto de comparación se tomaron las ecuaciones de energía libre de Gibbs encontradas en el libro **“ELECTRIC FURNACE STEEL MAKING”**, realizando el mismo procedimiento que a la ecuación calculada (3) con los datos termodinámicos:

Obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\Delta G_1^\circ = -28200 - 20.16T \rightarrow C_{\text{solido}} + 1/2O_2 \rightarrow CO$$

$$\Delta G_2^\circ = -5400 + 10.1T \rightarrow \underline{C} \rightarrow C_{\text{SOLIDO}}$$

$$\Delta G_3^\circ = 28000 + 0.69T \rightarrow \underline{O} \rightarrow 1/2O_2$$

$$\Delta G_T^\circ = -5600 - 9.37T \rightarrow \underline{C} + \underline{O} \rightarrow CO \Rightarrow (4)$$

Los términos **C** y **O** indican el carbono y oxígeno disueltos en el baño de acero líquido respectivamente.

Se calcularon las constantes de equilibrio para ambas ecuaciones asumiendo una temperatura de 1600°C (1873K)

Las constantes se calcularon de la siguiente manera:



$$- \Delta G^{\circ} = RT \ln K$$

Donde:

$\Delta G_R^{\circ}$ : energía libre de Gibbs

**R**: constante universal de los gases.

**T**: temperatura en kelvin.

**K**: constante de equilibrio de la reacción.

Se calcularon las energías libres de Gibbs con las dos ecuaciones obtenidas y se calcularon las respectivas constantes de equilibrio.

$$- \Delta G^{\circ} = RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G_R^{\circ}}{RT}$$

$$K = \exp\left(- \frac{\Delta G_R^{\circ}}{RT}\right)$$

Las energías libres de Gibbs para cada una de las ecuaciones son las siguientes:

$$\Delta G^{\circ}_{(3)} = -23210.81839 \longrightarrow \text{calculado}$$

$$\Delta G_R^{\circ}_{(4)} = -23318.58 \longrightarrow \text{teórico}$$

Para ambas ecuaciones se calculo la correspondiente constante de equilibrio de la siguiente forma:

$$K = \exp\left(- \frac{\Delta G_R^{\circ}}{RT}\right)$$

$$K_3 = 522.5644$$

$$K_4 = 537.9717$$





Es indispensable un buen control del oxígeno que se encuentra presente en el baño para poder obtener una buena desulfuración. Es posible calcular ese contenido de oxígeno teóricamente, teniendo en cuenta la composición del acero en ese punto del proceso.

Es necesario tener en cuenta las actividades de los elementos que se encuentran en concentraciones muy bajas en baño metálico las cuales se pueden asumir igual a sus composiciones multiplicadas por su respectivo coeficiente de actividad de acuerdo con la ley de Henry. Y en el caso de concentraciones muy elevadas cercanas a uno, la actividad también puede ser considerada como la composición debido a la regla de Lewis y Randal, como es el caso del hierro en el afino.

Las actividades del carbono, oxígeno y monóxido de carbono son las siguientes:

$$a_{\underline{O}} = \%O * f_o$$

$$a_{\underline{C}} = \%C * f_c$$

$$a_{\underline{CO}} = Y_{CO} * P$$

$$Y_{CO} = 1$$

$$P = 0.77 \text{atm}$$

los términos  $f_o$  y  $f_c$  (coeficientes de actividad del oxígeno y del carbono respectivamente), se pueden calcular utilizando unas correlaciones encontradas en el libro **“ELECTRIC FURNACE STEELMAKING”** las cuales dependen de la composición del acero

$$\begin{aligned} \text{Log}(f_{\underline{C}}) = & e_{\underline{C}}^{Mn} \times \%Mn + e_{\underline{C}}^{Si} \times \%Si + e_{\underline{C}}^S \times \%S + e_{\underline{C}}^P \times \%P + e_{\underline{C}}^{Cr} \times \%Cr \\ & + e_{\underline{C}}^{Ni} \times \%Ni + e_{\underline{C}}^{Cu} \times \%Cu + e_{\underline{C}}^{Sn} \times \%Sn + e_{\underline{C}}^C \times \%C \end{aligned}$$



$$\text{Log}(f_{\underline{O}}) = e_{\underline{O}}^{\text{Mn}} \times \% \text{Mn} + e_{\underline{O}}^{\text{Si}} \times \% \text{Si} + e_{\underline{O}}^{\text{S}} \times \% \text{S} + e_{\underline{O}}^{\text{P}} \times \% \text{P} + e_{\underline{O}}^{\text{Cr}} \times \% \text{Cr}$$

$$+ e_{\underline{O}}^{\text{Ni}} \times \% \text{Ni} + e_{\underline{O}}^{\text{Cu}} \times \% \text{Cu} + e_{\underline{O}}^{\text{Sn}} \times \% \text{Sn} + e_{\underline{O}}^{\text{C}} \times \% \text{C} + e_{\underline{O}}^{\underline{O}} \times \% \underline{O}$$

El término  $e_j^i$  (Ej.  $e_{\underline{O}}^{\text{S}}$ ) es el coeficiente de interacción de energía libre y depende de la composición del acero (%) **(ANEXO 5)**. Estos valores se pueden encontrar tabulados en diferentes textos sobre acería.

i \ j	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Sn	C	O
C	-0.012	0.08	0.046	0.051	-0.024	0.012	0.016	0.041	0.14	-
O	-0.021	-0.131	-0.133	0.07	-0.04	0.006	-0.013	-0.0111	-0.45	-0.20

**Tabla 7. Coeficientes de interacción de primer orden  $e_j^i$  en acero líquido**

Se utilizaron valores teóricos realizados a diferentes coladas en análisis anteriores para realizar los cálculos necesarios

Se realizó el seguimiento a diferentes coladas para poder realizar los cálculos correspondientes a los coeficientes de actividad del carbono y del oxígeno respectivamente. Los datos obtenidos del seguimiento de la colada se muestran a continuación:

Elemento	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Sn
Composición %	0.17	0.15	0	0.041	0.013	0.08	0.08	0.26	0.038

**Tabla 8 Composición porcentual típica de una colada en esta etapa del proceso.**

Con los datos registrados en las tablas 8 y 9 se procede a realizar los cálculos correspondientes para encontrar los valores de los coeficientes de actividad.

$$\text{Log}(f_{\underline{C}}) = -0.012(0.15) + 0.08(0) + 0.046(0.041) + 0.051(0.013) - 0.024(0.08) + 0.016(0.26) + 0.14 \times \% \underline{C}$$

$$\text{Log}(f_{\underline{C}}) = 0.005507 + 0.14 \times \% \underline{C}$$



$$f_{\underline{C}} = 10^{(0.005507 + 0.14 \times \% C)}$$

De igual manera se realizaron los cálculos para hallar el coeficiente de actividad del oxígeno obteniéndose el siguiente resultado:

$$f_{\underline{O}} = 10^{(-0.014221 + 0.45 \times \% C - 0.20 \times \% O)}$$

Asumiendo idealidad en el sistema de acuerdo con lo anterior se pueden expresar las constantes de equilibrio, ya calculadas en función de las composiciones de equilibrio

$$K = \frac{a_{CO}}{a_{\underline{C}} \times a_{\underline{O}}}$$

Reemplazando los valores de las actividades se obtiene la siguiente ecuación de equilibrio:

$$K = \frac{Y_{CO} \times P}{(\% \underline{C} \times f_{\underline{C}})(\% \underline{O} \times f_{\underline{O}})}$$

$$K = \frac{0.77}{(\% \underline{C} \times 10^{(0.005507 + 0.14 \times \% C)})(\% \underline{O} \times 10^{(-0.014221 + 0.45 \times \% C - 0.20 \times \% O)})}$$

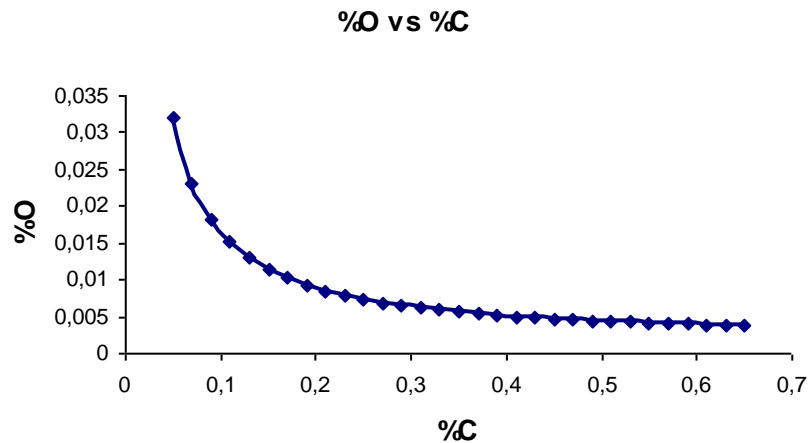
$$\% \underline{O} = \frac{0.77}{(\% \underline{C} \times 10^{(0.005507 + 0.14 \times \% C)})(K \times 10^{(-0.014221 + 0.45 \times \% C - 0.20 \times \% O)})}$$

Con los datos consignados en la tabla 10 se construyó una curva donde se indican los porcentajes de oxígeno calculados dependiendo del porcentaje de carbono que está presente en el acero (Fig. 15)



%C	%O	%C	%O	%C	%O
0,05	0,032147	0,27	0,0068849	0,49	0,0044338
0,07	0,023196	0,29	0,0065011	0,51	0,0043209
0,09	0,018259	0,31	0,0061682	0,53	0,0042174
0,11	0,015132	0,33	0,0058768	0,55	0,0041223
0,13	0,012975	0,35	0,00562	0,57	0,0040347
0,15	0,011399	0,37	0,0053921	0,59	0,0039538
0,17	0,010197	0,39	0,0051887	0,61	0,0038791
0,19	0,0092508	0,41	0,0050061	0,63	0,0038098
0,21	0,0084872	0,43	0,0048415	0,65	0,0037456
0,23	0,0078583	0,45	0,0046925		
0,25	0,0073318	0,47	0,0045572		

**Tabla 9 Datos de carbono y oxígeno durante el periodo de oxidación**



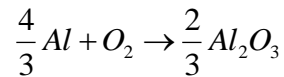
**Fig. 15 Datos de Carbono-oxígeno durante el periodo de oxidación**

### 11.3. Desoxidación-desulfuración

Es necesario crear en esta etapa del proceso una escoria con un índice de basicidad de aproximadamente 3 o mayor (relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) debido a que se necesita una escoria altamente básica para realizar una buena desulfuración pero antes de esto de debe realizar un buen control del contenido de oxígeno presente en el acero ya que el indicador de la desulfuración es la formación de Sulfuro de calcio ( $\text{CaS}$ ), el cual no se forma en la cantidad deseada si el baño de acero líquido no se encuentra bien desoxidado. Esto se puede lograr realizando una adición de un elemento desoxidante



como el aluminio para reducir la cantidad de oxígeno presente teniendo en cuenta la siguiente reacción:



En el mercado se encuentran diferentes tipos de desoxidantes como lo son el aluminio, silicio y manganeso; pero por economía en ACASA se utiliza el aluminio ya que es el mas económico, aunque con este desoxidante se debe tener mucho cuidado de no utilizarlo en mucha cantidad debido a que el producto de esta reacción, la alúmina ( $Al_2O_3$ ), puede producir inclusiones en el acero y producir taponamientos en la maquina de colada continua y producir demoras en la producción.

Realizando la relación estequiométrica de esta reacción es posible calcular la cantidad aproximada de desoxidante necesaria para reducir el contenido de oxígeno presente en el acero

La relación que se obtiene es la siguiente:

$$Al(Kg) = \frac{0.10792 \times W_T (\%O_i - \%O_f)}{0.96}$$

$W_T$  = kilogramos totales del baño de acero liquido.

$\%O_i$  = porcentaje de oxígeno inicial.

$\%O_f$  = porcentaje de oxígeno al cual se quiere llegar.

Para la formación de la escoria con basicidad de 3.0 es necesario también tener en cuenta el porcentaje de óxido de Magnesio ( $MgO$ ) ya que en todas las etapas del proceso el refractario del horno sufre desgaste debido a la acción de la escoria misma por eso también es necesario adicionar cal dolomítica para administrar el  $MgO$  necesario para proteger el refractario.

Teniendo en cuenta la composición de las cales anteriormente descritas se procede a hacer los balances teóricos para calcular las adiciones de cales.

como :

$$SiO_2 + CaO = 100$$

$$IB = \frac{CaO}{SiO_2}$$

$$\frac{CaO}{SiO_2} = 2.3$$

$$CaO = 3.0SiO_2$$

Reemplazando :

$$SiO_2 + 3.0SiO_2 = 100$$

$$4.0SiO_2 = 100$$

$$SiO_2 = 25$$

entonces :

$$CaO = 3.0(25)$$

$$CaO = 75\%$$

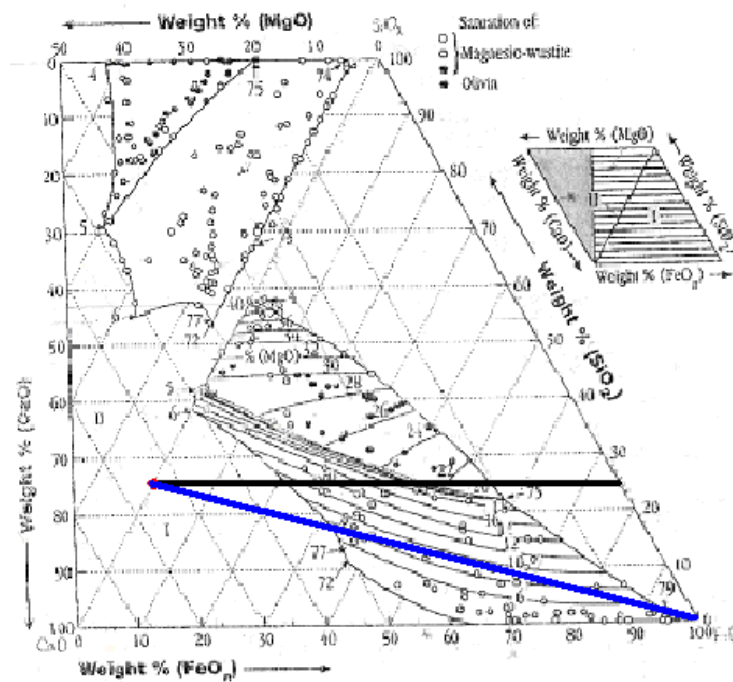


Fig. 16 Sistema CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO con línea de basicidad de 3.0



Se obtuvo un valor de MgO del **8%** con lo cual se procede a realizar el balance de masa teórico

### Balance de MgO

$$\%MgO_{escoria} \cdot xM_T = \%MgO_{Dol.} \cdot xM_{Dol.}$$

$$M_{Dol} = \frac{\%MgO_{escoria} \cdot xM_T}{\%MgO_{Dol.}}$$

$$M_{Dol} = \frac{0.08 \cdot 500 \text{ Kg}}{0.3}$$

$$M_{Dol} = 133.33 \text{ Kg}$$

### Balance de CaO

$$\%CaO_{escoria} \cdot xM_T = \%CaO_{viva} \cdot xM_V + \%CaO_{Dol.} \cdot xM_{Dol}$$

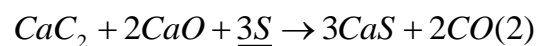
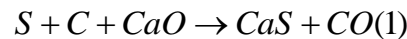
$$M_V = \frac{\%CaO_{escoria} \cdot xM_T - \%CaO_{Dol.} \cdot xM_{Dol}}{\%CaO_{viva}}$$

$$M_V = \frac{(0.70 \cdot 500) - (0.55 \cdot 133.33)}{0.90}$$

$$M_V = 307.409 \text{ Kg}$$

#### 11.3.1. Reacciones involucradas en el proceso de desulfuración

Dentro de la teoría consultada en diferentes textos especializados sobre acería eléctrica, se encontraron diferentes tipos de reacciones con respecto a la desulfuración, teniendo en cuenta el proceso realizado en Acerías de Caldas S.A. se optó por tomar las siguientes dos reacciones que se acoplaban más a el proceso realizado en dicha empresa:



Donde **S** nos indica el azufre que se encuentra disuelto en el acero el cual puede estar presente como Sulfuro de Hierro (FeS) o Sulfuro de Manganeso (MnS). Debido a que los análisis que se le realizan al acero solo nos indican la cantidad de azufre total presente en el baño sin especificar las combinaciones de este, es recomendable tomarlo como azufre disuelto para los cálculos termodinámicos.

Para conocer el comportamiento de las reacciones en la etapa de desulfuración, se debe realizar un estudio termodinámico donde se conozcan los valores de las energías



libres de Gibbs, con lo cual se sabría si esas reacciones son factibles durante esta etapa. Para el cálculo de estas energías se necesitó de datos termodinámicos como entalpías y entropías de formación, temperaturas de cambio de fase y correlaciones de calor específico para cada compuesto en cada rango de temperatura. Dichos datos termodinámicos fueron proporcionados por diferentes fuentes bibliográficas de acuerdo a la necesidad, pero en su mayoría se obtuvieron del libro “**The Making, Shaping and Treating of Steel. Cap.13. Parte 1**”. (ANEXO 7)

A las ecuaciones de  $\Delta G^\circ$  para las reacciones obtenidas a partir de los compuestos en sus estados puros a las condiciones de operación se sumaron las energías libres de dilución en hierro puro para una mejor aproximación al proceso real.

Otra fuente de datos termodinámicos o correlaciones para energía libre de Gibbs como una función de la temperatura fue el libro “**Electric Furnace Steelmaking**”.

A continuación se muestra el procedimiento para el cálculo de las energías libres de Gibbs de las reacciones de desulfuración y el manejo de los datos termodinámicos

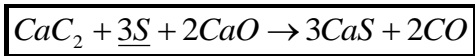
### 11.3.2. Cálculos de las energías libres de gibbs

Para estos cálculos es necesario conocer las capacidades caloríficas de cada uno de los compuestos que intervienen en las reacciones, igualmente son necesarias las entalpías y entropías estándares a 298°K así como los calores de transición y de cambio de fase.

Para la mayoría de los elementos se asumieron puros a 1 atm de presión y temperatura del sistema, exceptuando el azufre que se eligió como elemento disuelto en hierro líquido a 1 atm de presión y temperatura del sistema.

Como para el primer intervalo de temperatura  $T_1 = 298^\circ\text{K}$  (estado estándar), se deben calcular los cambios en la entalpía, entropía y cambio en la energía libre de Gibbs a esta temperatura. Estos cálculos se realizan con las siguientes ecuaciones:

Para la reacción:



Los cálculos para la energía libre de Gibbs son los siguientes:



$C_p = A + BT - CT^2$							
sustancia	$\Delta H^\circ_{298}$ (cal/mol)	$S^\circ_{298}$ (cal/mol)	A	B	C	T °K	$\Delta H$ CAMBIO FASE
CO	-26420	47.3	6.79	9.80E-04	1.10E+04	298-T	-
CaS	-114300	13.5	10.2	3.80E-03	-	298-973	-
CaO	-151500	9.5	11.67	1.08E-03	1.56E+05	298-T	-
CaC <sub>2</sub>	-14100	1.36	4.03	1.14E-03	2.04E+05	298-T	-
S	0	7.62	3.58	6.24E-03	-	298-368	335
			6.2	-	-	368-392	-
			8.73	-	-	392-717	-

**Tabla 10 Datos termodinámicos de algunos elementos y compuestos en la fabricación de acero**

Es necesario realizar una integral en cada intervalo de temperatura debido a las transiciones de fase que sufren los compuestos involucrados en la reacción lo cual se puede observar en la curva de la energía libre de Gibbs.

A continuación se muestran los cálculos realizados para encontrar la ecuación de energía libre de Gibbs de la reacción de desulfuración

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum v_i \times H_i^\circ$$

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum v_i \times S_i^\circ$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298(\Delta S^\circ_{298})$$

$H^\circ_i$ : Entalpía de formación de la especie i.

$S^\circ_i$ : Entropía de formación de la especie i.



$\Delta G^\circ$ : Energía libre de Gibbs de la especie i.

$\nu_i$ : Coeficiente estequiométrico de la especie i.

La ecuación de energía libre de Gibbs es la siguiente:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p^\circ(T) = \Delta A + \Delta B T + \frac{\Delta C}{T^2}$$

$$\Delta A = \sum \nu_i \times A$$

$$\Delta B = \sum \nu_i \times B$$

$$\Delta C = \sum \nu_i \times C$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^T \left( \Delta A + \Delta B T + \frac{\Delta C}{T^2} \right) dT - T \Delta S_{T_1} - T \int_{T_1}^T \left( \frac{\Delta A}{T} + \Delta B + \frac{\Delta C}{T^3} \right) dT$$

Resolviendo las integrales se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & \Delta H_{T_1}^\circ - T \Delta S_{T_1} + \left( \Delta A \times (T - T_1) + \frac{\Delta B}{2} (T^2 - T_1^2) - \Delta C \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \\ & - T \left( \Delta A (\ln T - \ln T_1) + \Delta B (T - T_1) - \frac{\Delta C}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \right) \end{aligned}$$

**(298 – 368)**

$$\Delta H_{298} = -78640$$

$$\Delta S_{298} = 76.44$$

$$\Delta A = -6.3$$

$$\Delta B = -0.01032$$



$$\Delta C = -497000$$

$$\Delta G_T = -78640 - 76.44T + \int_{298}^T \left( -6.3 - 0.01032T - \frac{497000}{T^2} \right) dT$$

$$- T \int_{298}^T \left( -\frac{6.3}{T} - 0.01032 + \frac{497000}{T^3} \right) dT$$

$$\Delta G_T = -78640 - 76.44T + (-6.3 \times (T - 298) + 5.16 \times 10^{-3}(T^2 - 298^2))$$

$$+ 497000 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left( -6.3(\ln T - \ln 298) - 0.01032(T - 298) - 248500 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right)$$

$$\Delta G_T = -78640 - 76.44T - 6.3T + 1877.4 - 5.16 \times 10^{-3}T^2 + 458.228 - \frac{497000}{T} + 1667.785$$

$$+ 6.3T \ln T - 35.891T - 0.01032T^2 - 3.075T + \frac{248500}{T} - 2.79T$$

$$\Delta G_T = 6.3T \ln T - 124.496T + 5.16 \times 10^{-3}T^2 - \frac{248500}{T} - 74971.587$$

**(368 - 392)**

$$\Delta G_{368} = -107065.299$$

$$\Delta A = 18.64$$

$$\Delta B = -2.84 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -497000$$

$$\Delta G_T = -18.64T \ln T + 129.044T - 4.18 \times 10^{-3}T^2 - \frac{248500}{T} - 113140.348$$

**(392 - 692)**

$$\Delta G_{392} = -107462.637$$

$$\Delta A = 4.44$$



$$\Delta B = 8.36 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -497000$$

$$\Delta G_T = -4.44T \ln T + 32.612T - 4.18 \times 10^{-3} T^2 - \frac{248500}{T} - 108577.575$$

### (692 - 717)

$$\Delta G_{692} = -108462.8511$$

$$\Delta A = -21.75$$

$$\Delta B = 8.36 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -497000$$

$$\Delta G_T = 21.75T \ln T - 158.718T - 4.18 \times 10^{-3} T^2 - \frac{248500}{T} - 94695.2931$$

### (717-720)

$$\Delta G_{717} = -108454.9101$$

$$\Delta A = 4.44$$

$$\Delta B = 8.36 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -497000$$

$$\Delta G_T = -4.44T \ln T + 39.14T - 4.18 \times 10^{-3} T^2 - \frac{248500}{T} - 113094.1171$$

### (720-T)

$$\Delta G_{720} = -108457.9183$$

$$\Delta A = 36.24$$

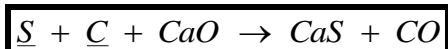
$$\Delta B = 9.2 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -290000$$

$$\Delta G_T = -36.24T \ln T + 281.017T - 4.6 \times 10^{-3} T^2 - \frac{145000}{T} - 136532.58$$

De igual manera se realizaron los mismos cálculos para la reacción:

	$\Delta H^{\circ}_{298}$ (cal/mol)	$S^{\circ}_{298}$ (cal/mol)	$C_p = A + BT - CT^2$			T °K	$\Delta H$ CAMBIO FASE
			A	B	C		
<b>CO</b>	-26420	47.3	6.79	9.80E-04	1.10E+04	298-T	-
<b>CaS</b>	-114300	13.5	10.2	3.80E-03	-	298-973	-
<b>CaO</b>	151500	9.5	11.67	1.08E-03	1.56E+05	298-T	-
<b>C</b>	0	1.36	4.03	1.14E-03	2.04E+05	298-T	-
<b>S</b>	0	7.62	3.58	6.24E-03	-	298-368	335
			6.2	-	-	368-392	-
			8.73	-	-	392-717	-



**Tabla 11. Datos termodinámicos de algunos elementos y compuestos en la fabricación de acero**

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \sum v_i \times H_i^{\circ}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum v_i \times S_i^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298(\Delta S^{\circ}_{298})$$



$H^{\circ}_i$ : Entalpía de formación de la especie i.

$S^{\circ}_i$ : Entropía de formación de la especie i.

$\Delta G^{\circ}$ : Energía libre de Gibbs de la especie i.

$v_i$ : Coeficiente estequiometrico de la especie i.

La ecuación de energía libre de Gibbs es la siguiente:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298} - T \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p^{\circ}(T) = \Delta A + \Delta B T + \frac{\Delta C}{T^2}$$

$$\Delta A = \sum v_i \times A$$

$$\Delta B = \sum v_i \times B$$

$$\Delta C = \sum v_i \times C$$

$$\Delta D = \sum v_i \times D$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^T \left( \Delta A + \Delta B T + \frac{\Delta C}{T^2} \right) dT - T\Delta S_{T_1} - T \int_{T_1}^T \left( \frac{\Delta A}{T} + \Delta B + \frac{\Delta C}{T^3} \right) dT$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{T_1}^{\circ} - T\Delta A_{T_1} + \left( \Delta A \times (T - T_1) + \frac{\Delta B}{2} (T^2 - T_1^2) - \Delta C \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$$

$$- T \left( \Delta A (\ln T - \ln T_1) + \Delta B (T - T_1) - \frac{\Delta C}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \right)$$

Para cada intervalo de temperatura se debe calcular una nueva integral con los datos termodinámicos consignados en la tabla 10 teniendo en cuenta las entalpías de cambio de fase:



**(298 - 368)**

$$\Delta A = -2.29, \Delta B = -3.68 \times 10^{-3}, \Delta C = -349000$$

$$\Delta H_{298} = -42055$$

$$\Delta S_{298} = 42.32$$

$$\Delta G_{298} = -12601.08$$

$$\Delta G_T = -42055 - 42.32T + \left( -2.29 \times (T - 298) - \frac{3.68 \times 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) \right) + 349000 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left( -2.29(\ln T - \ln 298) - 3.68 \times 10^{-3}(T - 298) - 174500 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right)$$

$$\Delta G_T = 2.29T \ln T - 56.787T + 1.84 \times 10^{-3} T^2 - \frac{174500}{T} - 42380.321$$

**(368 - 392)**

$$\Delta A = -4.91, \Delta B = 2.56 \times 10^{-3}, \Delta C = -349000$$

$$\Delta G_{368} = -58524.082$$

$$\Delta G_T = 4.91T \ln T - 31.688T + 1.28 \times 10^{-3} T^2 - \frac{174500}{T} - 57339.913$$

**(392 - 717)**

$$\Delta A = -7.44, \Delta B = 2.56 \times 10^{-3}, \Delta C = -349000$$

$$\Delta G_{392} = -58910.444$$

$$\Delta G_T = 7.44T \ln T - 51.997T - 1.28 \times 10^{-3} T^2 - \frac{174500}{T} - 55300.343$$

**(717 - 973)**

$$\Delta A = 1.29, \Delta B = 2.56 \times 10^{-3}, \Delta C = -349000$$

$$\Delta G_{717} = -58408.99$$



$$\Delta G_T = -1.29T \ln T + 11.267T - 1.28 \times 10^{-3} T^2 - \frac{174500}{T} - 57655.34$$

(973 - T)

$$\Delta A = -8.91, \Delta B = -1.24 \times 10^{-3}, \Delta C = -349000$$

$$\Delta G_{717} = -56719.756$$

$$\Delta G_T = 8.91T \ln T - 71.603T + 6.2 \times 10^{-4} T^2 - \frac{174500}{T} - 47104.671$$

De igual manera que para la reacción de oxidación, en este caso se tuvieron en cuenta también las energías libres de dilución del carbono, del oxígeno y del azufre (**ANEXO 6**) obteniéndose la ecuación de energía libre de Gibbs total y así poder calcular la constante de equilibrio de esta reacción

$$\Delta G_T = 8.91T \ln T - 71.603T + 6.2 \times 10^{-4} T^2 - \frac{174500}{T} - 47104.671 \Rightarrow \underline{S} + \underline{C} + CaO \rightarrow CaS + CO$$

Con respecto a esta ecuación se calcula la constante de equilibrio asumiendo una temperatura de 1600°C (1873 K) dentro de la cual es más eficiente la desulfuración.

$$- \Delta G^\circ = RT \ln K$$

Donde

$\Delta G^\circ$ : energía libre de Gibbs

R: constante universal de los gases.

T: temperatura en kelvin.

K: constante de equilibrio de la reacción.

Se calculo la energía libre de Gibbs con la ecuación obtenida y luego se calculo la respectiva constante de equilibrio





$$- \Delta G^{\circ} = RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}_R}{RT}$$

$$K = \exp\left(- \frac{\Delta G^{\circ}_R}{RT}\right)$$

La energía libre de Gibbs la ecuación es las siguientes:

$$\Delta G^{\circ}_{(1)} = -53382.944$$

Con este valor se calculo las constante de equilibrio para la reacción.

$$K = \exp\left(- \frac{\Delta G^{\circ}_R}{RT}\right)$$

$$K = 1784410.048$$

La capacidad de sulfuro es un término importante que se debe tener en cuenta para obtener una buena desulfuración por lo cual es necesario realizar ciertos cálculos teniendo en cuenta los porcentajes de  $\text{CaS}$ ,  $\underline{O}$  y  $\underline{S}$  con respecto a sus coeficientes de actividad y a las constantes de equilibrio de las reacciones de dilución del azufre y del oxígeno respectivamente



$$C_s = \frac{\%CaS \times f_o \times K_s \times \%O}{\%S \times f_s \times K_o}$$

$$\%O = \frac{n_o \times PM_o \times 100}{n_T \times PM_{escoria}} = \frac{X_o \times 32}{PM_{escoria}} = \left( \frac{n_o + E}{n_{Tescoria}} \right) \left( \frac{16}{PM_{escoria}} \right)$$

$$n_o^i = \frac{\%O \times M_{escoria}}{PM_o} = \frac{\%O \times M_{escoria}}{16}$$

$$\%O = \left( \frac{\%O^i \times M_{escoria} + E}{1.6} \right) \left( \frac{1.6}{M_{escoria}} \right)$$

$$\%O = \%O^i + \frac{1.6E}{M_{escoria}}$$

De igual manera se realizó el cálculo para el azufre obteniéndose la siguiente relación:

$$\%S = \%S^i + \frac{3.2E}{M_{escoria}}$$

$C_s$  = Capacidad de sulfuro.

$\%O^i$  = Porcentaje de Oxígeno disuelto inicial

$\%S^i$  = Porcentaje de azufre inicial.

$M_{escoria}$  = Masa de la escoria. (Kg.) en esta etapa del proceso.

$E$  = Avance de la reacción.

$f_o$  = Coeficiente de actividad del oxígeno.

$f_s$  = Coeficiente de actividad del azufre.

$K_s$  = Constante de equilibrio de la reacción de dilución del azufre.

$K_o$  = Constante de equilibrio de la reacción de dilución del oxígeno.

Reemplazando en la ecuación de  $C_s$  se tiene:



$$C_s = \left( \frac{0.1323 \times \left( \% \underline{O}^i + \frac{1.6E}{M_{escoria}} \right)}{\left( \% \underline{S}^i + \frac{3.2E}{M_{escoria}} \right)} \right)$$

Se asume  $f_o$  y  $f_s$  como 1 debido a que estos elementos se pueden tomar como elementos diluidos infinitamente ya que se encuentran en cantidades muy pequeñas dentro del baño. El término **0.1323** corresponde a la relación  $\frac{K_s}{K_o}$  la cual se obtiene de las reacciones de dilución del azufre y del oxígeno respectivamente a una temperatura de 1600°C (1873 K):

$$\begin{aligned} \Delta G_s^\circ &= -32280 + 5.6T \rightarrow 1 / 2S_2 \rightarrow \underline{S} \\ \Delta G_s^\circ &= -21791.2 \\ \Delta G_o^\circ &= -28000 - 0.69T \rightarrow 1 / 2O_2 \rightarrow \underline{O} \\ \Delta G_o^\circ &= -29273.64 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_s &= 356.363 \\ K_o &= 2693.578 \end{aligned}$$

$$\frac{K_s}{K_o} = 0.1323$$

La masa de escoria en esta etapa del proceso es de **500Kg**

Simplificando la ecuación de  $C_s$  obtenemos:

$$C_s = \left( \frac{0.1323 \times \left( \% \underline{O}^i + 3.2 \times 10^{-3} E \right)}{\left( \% \underline{S}^i + 6.4 \times 10^{-3} E \right)} \right)$$



La capacidad de sulfuro ( $C_s$ ) se puede calcular conociendo la basicidad de la escoria y leer el valor en las graficas reportadas en el articulo “**CURSO SOBRE FUNDAMENTOS, OPERACION Y REFRACTARIOS PARA HORNOS CUCHARAS**”

Teniendo en cuenta que la escoria que se forma con las adiciones calculadas tendría una basicidad de 3.0 se puede ir directamente a las graficas (**ANEXO 8**) ya antes mencionadas teniendo en cuenta los valores de Oxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) presente en la escoria y así hallar el valor del avance de la reacción (E).

Utilizando la grafica para un porcentaje de MgO del 10% y un porcentaje de  $Al_2O_3$  del 16% se puede observar que se obtiene una Capacidad de sulfuro ( $C_s$ ) del **0.038**

Ya con este valor es posible calcular el valor del avance de la reacción (E) para luego calcular los valores correspondientes de %S, %O finales



## 12. ANALISIS DE RESULTADOS

### 12.1. Etapa de fusión

La utilización de los diagramas cuaternarios del sistema  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-FeO}$  son una herramienta muy valiosa para la solución de problemas en este tipo de procesos debido a que este sistema es característicos de la acería eléctrica y los datos que se obtienen se pueden ajustar al proceso realizado en Acerías de Caldas S.A.

Con el cálculo de los porcentajes de  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ , los cuales son necesarios para que la escoria producida tenga las basicidades requeridas para esta etapa del proceso, y con el porcentaje de  $\text{MgO}$  indispensable para la saturación de la escoria se realizaron los balances de masa obteniéndose las cantidades de cales necesaria las cuales son:

- Escoria con índice de basicidad de 1.8:

**cal viva: 464.44 Kg.,**

**cal dolomítica: 513.33 Kg.**

- Escoria con índice de basicidad de 1.5:

**cal viva: 193.52 Kg.,**

**cal dolomítica: 733.33 Kg.**

Estas adiciones se hacen con el fin de:

- Evitar que el refractario que recubre el interior del horno se desgaste por efecto de una escoria muy acida (contenido de  $\text{SiO}_2$  muy elevado y contenido de  $\text{CaO}$  muy bajo) provocando que la escoria retire  $\text{MgO}$  presente en este refractario tratando de suplir sus necesidades y así alcanzando un equilibrio.
- Y reducir el tiempo de fusión al evitar por medio de esta escoria que el calor producido se disperse y no se concentre sobre la chatarra.

Mediante la técnica analítica conocida como SEM siglas en ingles que significan Scanning Electronic Microscope (microscopio electrónico de barrido) se pudo realizar un análisis preliminar de cómo se comportaba la escoria con estas adiciones obteniéndose los siguientes resultados:

ADICIONES EN FUSION		ADICIONES EN FUSION	
CAL DOLOMITICA	513.33Kg.	CAL DOLOMITICA	733.33Kg.
CAL VIVA	464.44Kg.	CAL VIVA	193.52Kg.
COLADA N°29329		COLADA N°29330	
CaO	60.8%	CaO	50.4%
MgO	17.6%	MgO	20.6%
SiO <sub>2</sub>	30.2%	SiO <sub>2</sub>	35.6%

Tabla 12 datos obtenidos con la técnica SEM/EDAX

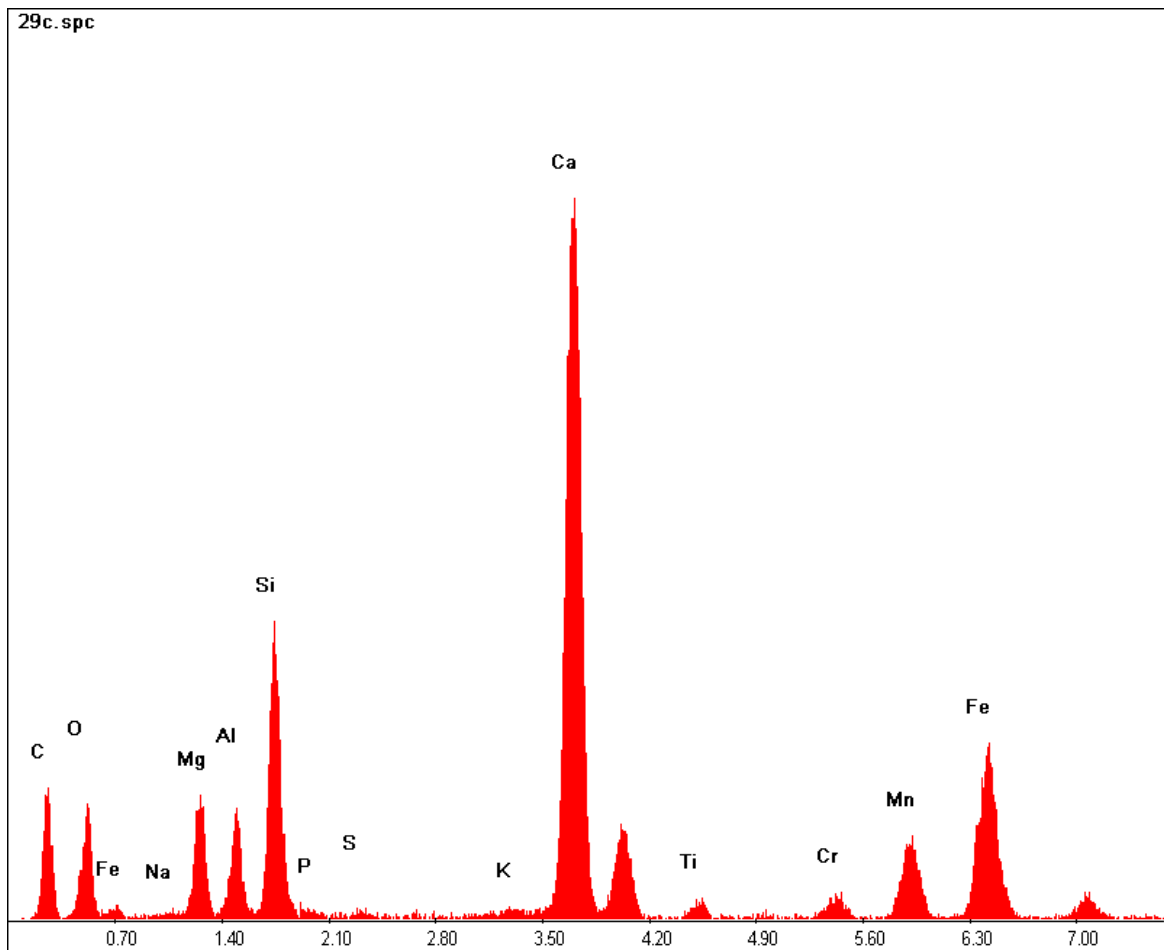
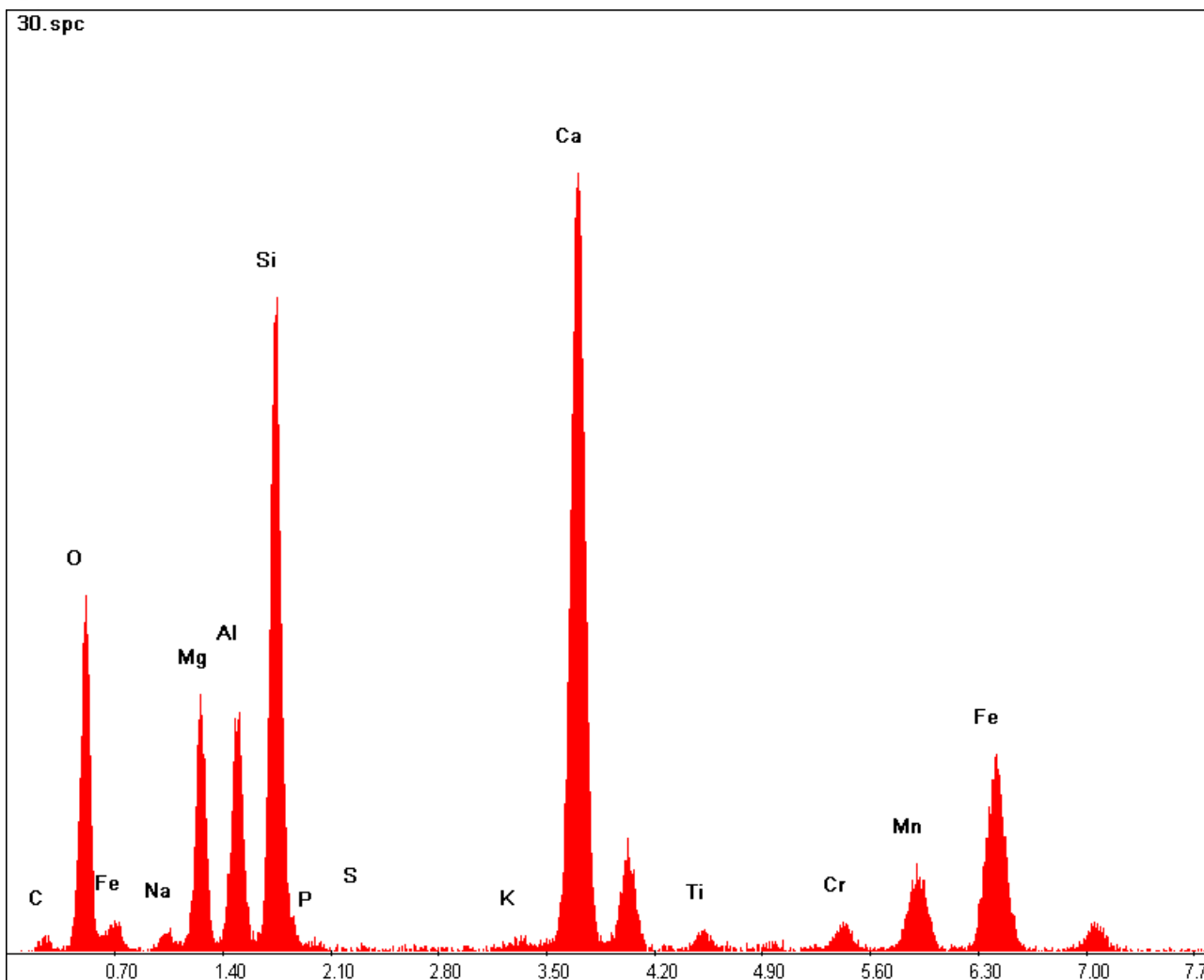


Fig. 17 Espectro Obtenido de la colada 29329 con la técnica SEM/EDAX

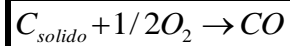


**Fig. 18 Espectro Obtenido de la colada 29330 con la técnica SEM/EDAX**

Con el estudio realizado a las escorias se puede observar que comparando las dos adiciones se puede contemplar que con la basicidad 1.5 se obtienen mejores resultados ya que el porcentaje de MgO obtenido con esta adición esta mas cercano al calculado lo que significa que no le roba MgO al refractario, caso contrario se observa al formar la escoria con basicidad de 1.8 al obtenerse un porcentaje de MgO mucho mayor que el calculado lo que significa que el refractario sufre daño con esta.

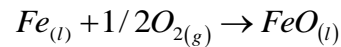
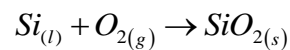
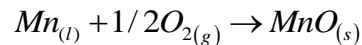
## 12.2. Etapa de oxidación

Para esta etapa del proceso se tuvo en cuenta solamente la siguiente reacción:



Debido a que en estudios anteriores se demostró que ejerce una gran influencia sobre el proceso lo que se comprobaba mas adelante.

Las otras reacciones que tienen lugar en esta etapa son:



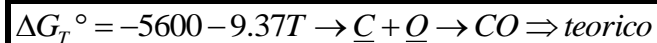
Y no se tienen en cuenta debido a que presentan una constante de equilibrio muy elevada lo que significa que estas reacciones llegan casi hasta el final del proceso y no ejercen mucho efecto sobre este proceso

A la reacción predominante de oxidación se le calculo la energía libre de Gibbs mediante correlaciones encontradas en la literatura encontrando la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_T = 0.82T \ln T - 17.6687T + 3.3 \times 10^{-4} T^2 - \frac{106500}{T} - 2791.326 \Rightarrow \text{calculado}$$

Para obtener esta ecuación fue necesario tener en cuenta las energías de dilución del carbono y el oxígeno debido a que estos elementos se encuentran en el acero en este estado por las altas temperaturas que se manejan en este proceso.

De igual manera se realizaron estos cálculos para la ecuación de formación de monóxido de carbono encontrada en la literatura



Las energías libres de Gibbs para cada una de las ecuaciones son las siguientes:

$$\Delta G^{\circ}_{(3)} = -23210.81839 \longrightarrow \text{calculado}$$





$$\Delta G_R^{\circ(4)} = -23318.58 \longrightarrow \text{teórico}$$

Se puede observar que ambos resultados obtenidos tienen valores negativos lo que indica que a la temperatura de operación del proceso las reacciones son viables y por tal motivo se deben tener en cuenta estas reacciones.

Con estos datos se calcularon las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones obteniéndose los siguientes resultados:

$$K_{\text{calculado}} = 522.5644$$

$$K_{\text{teórico}} = 537.9717$$

Al comparar ambos resultados se observa que la diferencia entre los dos es muy pequeña lo que indica que estas reacciones a esta temperatura son muy lentas por lo que ejercen una gran influencia en el proceso de oxidación, y debido a que los dos resultados tanto el teórico como el calculado son muy similares se puede proceder a tener en cuenta la ecuación que se obtuvo realizando la integral.

Para tener un buen control del oxígeno en esta etapa del proceso fue necesario tener en cuenta la constante de equilibrio de esta reacción y la composición de acero en este punto. La ecuación que se obtiene es la siguiente

$$K = \frac{Y_{CO} \times P}{(\%C \times f_C)(\%O \times f_O)}$$

Con correlaciones encontradas en la literatura fue posible calcular los coeficientes de actividad tanto del carbono como el oxígeno y se obtuvieron los siguientes resultados

$$f_C = 10^{(0.005507 + 0.14 \times \%C)}$$

$$f_O = 10^{(-0.014221 - 0.45 \times \%C - 0.20 \times \%O)}$$

Los cuales se reemplazan en la fórmula de la constante de equilibrio

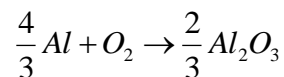


$$\%O = \frac{0.77}{\left( \%C \times 10^{(0.005507 + 0.14 \times \%C)} \right) \left( K \times 10^{(-0.01422 + 0.45 \times \%C - 0.20 \times \%O)} \right)}$$

Con esta fórmula y conociendo el contenido de carbono en esta etapa se construyó una gráfica donde se graficó el %C vs. %O (Fig. 15) con lo que es posible calcular los contenidos de oxígeno que se encuentra disuelto en el acero en el momento en que se termina de oxidar el baño para así poder obtener valores muy aproximados a la realidad realizando un buen control del oxígeno y así calcular la cantidad requerida de desoxidante necesaria para reducir esos porcentajes a valores muy bajos.

### 12.3. Desoxidación-desulfuración

La reacción que se utilizó para calcular estequiometricamente la cantidad de desoxidante fue la siguiente:



Debido a que según su constante de equilibrio, la cual es muy elevada ( $1.3688 \times 10^{24}$ ) (dato tomado del trabajo "ESTANDARIZACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE ACERO LÍQUIDO EN EL HORNO ELÉCTRICO DE ARCO "LECTROMELT" DE LA EMPRESA ACERIAS DE CALDAS S.A.") y por lo cual esta llega casi hasta el final del proceso y ejerce un amplio efecto en la desoxidación. Se le realizó la estequiometría encontrándose la siguiente relación para calcular la cantidad de aluminio necesaria para adicionar al acero y reducir el contenido de oxígeno

$$Al(Kg) = \frac{0.10792 \times W_T (\%O_i - \%O_f)}{0.96}$$

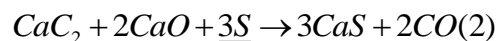
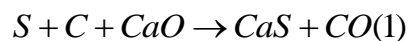
Gracias a la gráfica se pueden calcular los valores de oxígeno final e inicial para reemplazarlos en la ecuación y calcular el aluminio necesario.



$$Al(Kg) = \frac{0.10792 \times 18000(0.012868 - 0.007868)}{0.96}$$
$$Al(Kg) = 10.1175Kg.$$

Los datos de oxígeno final e inicial que se utilizaron en la fórmula se obtuvieron del cuadro de composición Química que se utiliza en Acerías de Caldas (**ANEXO 3**) con respecto al porcentaje de carbono presente en el acero

Adicionalmente se calcularon las cantidades de calces para crear una escoria nueva y libre de impurezas para el proceso de desulfuración la cual debe tener una basicidad de 3 o mayor esto con el fin de crear una escoria muy básica con gran contenido de CaO para que el proceso de desulfuración se lleve a cabo. Para esta desulfuración se deben tener en cuenta dos reacciones



A las cuales se les calculó las energías libres de Gibbs para determinar si se llevan a cabo en el proceso obteniéndose los siguientes resultados

$$\Delta G^\circ_{(2)} = -135878.8009$$

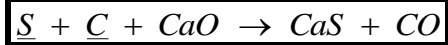
$$\Delta G^\circ_{(1)} = -53382.944$$

Se trazó la gráfica en una hoja de cálculo de Excel para observar el comportamiento de esta reacción en el intervalo de temperatura en la cual se realiza el proceso. Se pudo observar que presenta una tendencia a lo negativo dentro de este intervalo lo que demuestra que estas reacciones sí se llevan a cabo en este proceso.

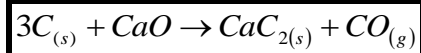
Como se ve en las gráficas de las energías libres de Gibbs (ANEXO 4), teóricamente ambas reacciones se dan en este proceso ya que sus energías libres de Gibbs tienen



valores negativos indicando que en el intervalo de temperatura a la que se realiza el afino estas dos reacciones se realizan pero por cuestiones de economía la reacción predominante en ACASA es



Ya que la reacción que involucra el carburo de calcio ( $CaC_2$ ) resultaría mas costosa y mas tediosa debido a que se debería adicionar grandes cantidades de carburo muy cerca de los electrodos para que la temperatura sea la necesaria para que la reacción se lleve a cabo y también por que la reacción de formación de carburo de calcio



Termodinámicamente no se realiza en esta etapa del proceso debido a las altas temperaturas necesarias para que la reacción se realice.

Con el valor de la energía libre de Gibbs se calculo también la constante de equilibrio obteniéndose un valor de

$$K = 1784410.048$$

El valor obtenido de la constante de equilibrio es relativamente bajo comparado con otras reacciones que tienen valores de K del orden de  $10^{24}$ , lo que nos indica que la desulfuración no se realiza con facilidad y hay que controlar otras condiciones dentro del baño como lo son el estado de oxidación del baño metálico (concentración de oxígeno diluido) el cual debe ser un valor muy bajo para que no influya en la desulfuración, por esta razón es necesario que la adición del elemento desoxidante se produzca de acuerdo a la relación estequiométrica, también se debe tener en cuenta la basicidad de la escoria la cual debe estar muy aproximada a tres o mas elevada para que el contenido de Oxido de Calcio se eleve.



Para esto se realizaron unos balances de masa aproximados con los que se obtuvieron los siguientes resultados:

**Cal dolomítica:** 133.33Kg.

**Cal viva:** 307.409Kg.

Luego de realizar estas adiciones se realizaron los análisis de las muestras tomadas de escoria para observar el comportamiento de esta en esta etapa

ADICIONES EN FUSION		ADICIONES EN FUSION	
<b>CAL DOLOMITICA</b>	513.33Kg.	<b>CAL DOLOMITICA</b>	513.33Kg.
<b>CAL VIVA</b>	464.44Kg.	<b>CAL VIVA</b>	464.44Kg.
COLADA N°29333		COLADA N°29334	
CaO	60.8	CaO	60.8
MgO	12,87	MgO	12,87
SiO <sub>2</sub>	30.2	SiO <sub>2</sub>	30.2
CaS	10.2	CaS	11.5

**Tabla 13 datos obtenidos con la técnica de SEM/EDAX**

Gracias a estos resultados se puede ver que la desulfuración si se lleva a cabo y que se puede seguir adelante con este proceso teniendo en cuenta otros factores que afectan a esta.

Un factor que influye en la desulfuración es la capacidad de sulfuro (Cs) de la escoria y para realizar los cálculos se debe tener en cuenta la siguiente ecuación

$$C_s = \frac{\%CaS \times f_o \times K_s \times \%O}{\%S \times f_s \times K_o}$$

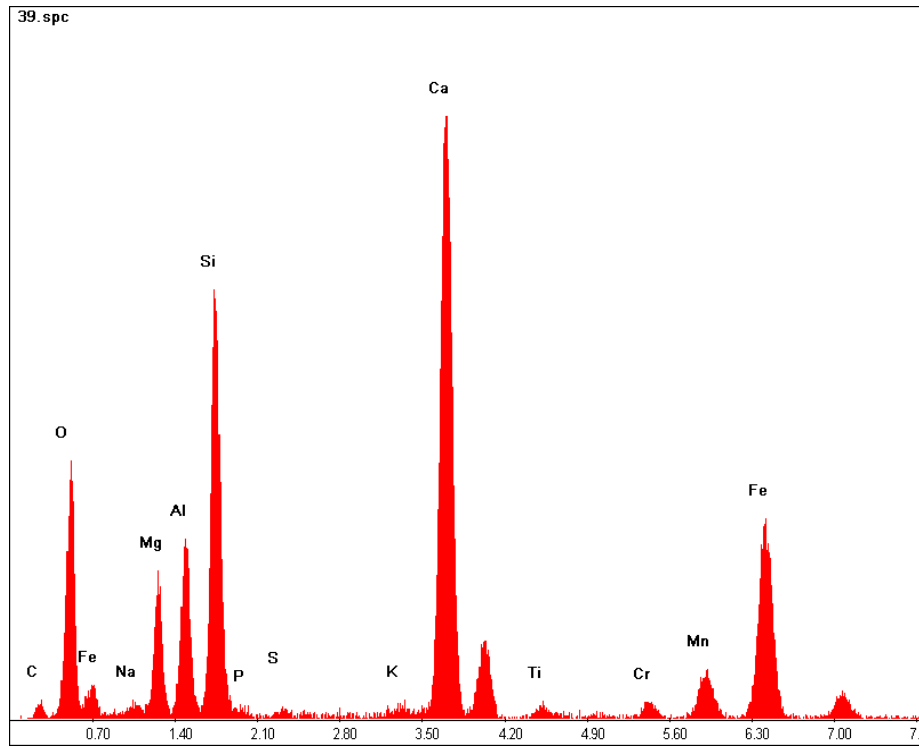


Fig. 19 espectro de la colada 29333 obtenida con la técnica SEM/EDAX

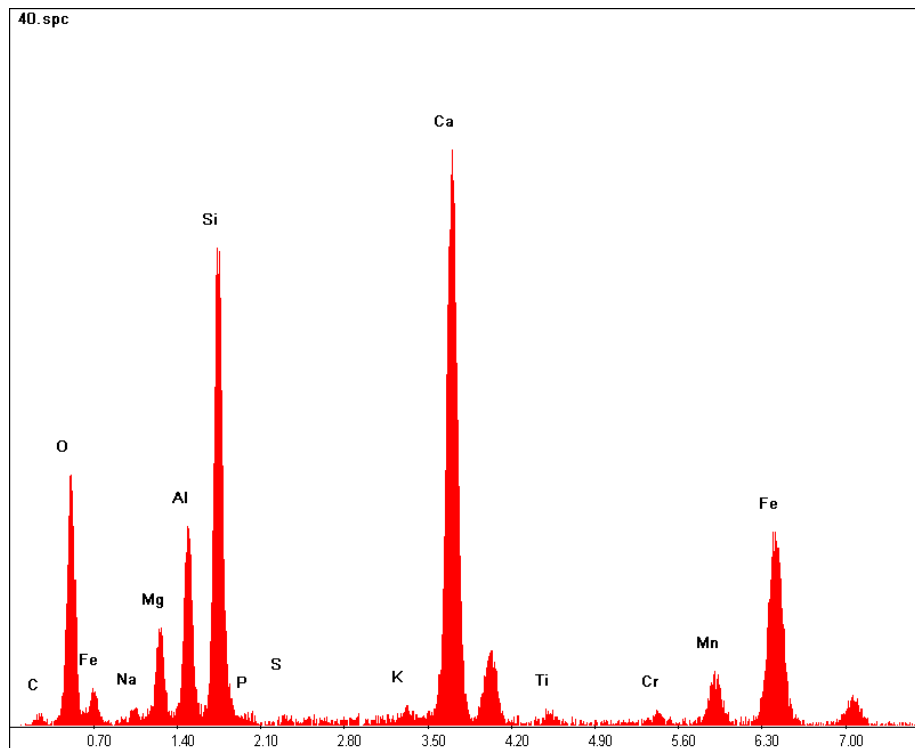


Fig. 20 espectro de la colada 29334 obtenido con la técnica SEM/EDAX



A raíz de la cual se pueden calcular los valores de oxígeno y azufre que se recomiendan tener al final del proceso para obtener un acero que cumpla con los requerimientos necesarios para suplir con las necesidades del consumidor

Esta capacidad de sulfuro se pudo calcular gracias a la aplicación de unas graficas reportadas en el articulo “**CURSO SOBRE FUNDAMENTOS, OPERACION Y REFRACTARIOS PARA HORNOS CUCHARAS**” estas graficas relacionan la capacidad de sulfuro con la basicidad de la escoria y tendiendo en cuenta que esta basicidad es de 3.0 se obtiene un valor de **Cs = 0.038**. Ya teniendo este valor es posible calcular el avance de la reacción con el cual se calcula los porcentajes de oxígeno y azufre que estarían presentes al final del proceso ya con todas las adiciones realizadas.

Reemplazando el valor del avance de reacción se obtienen los siguientes resultados:

$$\begin{aligned}\% \underline{O} &= \% \underline{O}^i + \frac{1.6E}{M_{escoria}} & \% \underline{S} &= \% \underline{S}^i + \frac{3.2E}{M_{escoria}} \\ \% O &= 0.012868 + \frac{1.6(-1.5625)}{500} & \% S &= 0.035 + \frac{3.2(-1.5625)}{500} \\ \% O &= 0.007868 & \% S &= 0.025\end{aligned}$$

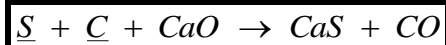
El porcentaje de oxígeno inicial se obtuvo de la grafica de %O vs %C (fig. 15)

Como se puede observar el valor de oxígeno es muy pequeño lo que indica que la adición del agente desoxidante fue eficiente y se logro reducir este valor para obtener el valor deseado de azufre.



## 13. CONCLUSIONES

- Se realizó una observación preliminar a todo el proceso para comprobar el comportamiento de todas las variables y encontrar posibles errores y falencias del proceso.
- Se realizaron los balances de masa en cada una de las etapas del proceso encontrándose las cantidades necesarias para la producción de la escoria en estas etapas y así mejorar el proceso evitando que se gasten materias primas innecesariamente
- Se determinaron las condiciones de formación de Sulfuro de Calcio (CaS) el cual es un indicador de que se llevo a cabo una buena desulfuración las cuales son:
  - Un bajo nivel de oxígeno en el baño de acero líquido
  - Una escoria con un índice de basicidad mayor a 3 y altamente básica (contenido de CaO elevado)
- Se determinaron las diferentes reacciones de desulfuración que pueden realizarse en el proceso llevado a cabo en Acerías de Caldas S.A. determinando que la que sucede en el proceso es



- Se determinó una ecuación con la cual se puede calcular el porcentaje de azufre final teniendo en cuenta la lectura realizada por el espectrómetro de emisión atómica con respecto a la composición del acero en esta etapa del proceso.
- Se establecieron las condiciones de operación de las diferentes variables del proceso de desulfuración las cuales son:





- Temperatura: entre 1600-1700°C
- Adición de cales: la cuales se calcularon mediante los balances de masa.
- Tiempo: es una variable importante ya que para mejorar la producción se busca reducir los tiempos del proceso.

## 14. RECOMENDACIONES

- Adquirir equipos de análisis como el equipo de Fluorescencia de rayos X el cual es una herramienta muy confiable para los estudios de las escorias y así poder realizar investigaciones sobre este tema.
- Capacitar a los operarios sobre este tema ya que ellos solo se basan en su experiencia y algunos no conocen el proceso a fondo, también implementar una guía donde se les explique lo que sucede químicamente en el proceso.
- Realizar las adiciones aca reportadas y tomar muestras de las escorias en cada una de las etapas del proceso para poder validar el procedimiento y así evitar gastos innecesarios de materia prima y reducir costos y tiempos de producción.



## 15. BIBLIOGRAFÍA

1. **LASBERAS Y ESTEBAN, José María.** Tecnología del Acero. 2 ed. Zaragoza: Autor-Editor, 1967. p. 56-65
2. **DE OLIVEIRA, Simão Pedro** - Curso sobre fundamentos, operación y refractarios para hornos cucharas. Escorias y mecanismos de desgaste de refractarios para hornos Cucharas. Magnesita S.A. - Septiembre de 1997.
3. **E.B. Pretorius and R.C. Carlisle.** Foamy Slag Fundamentals and Their Practical Application to Electric Furnace Steel making. ISS 56<sup>th</sup> Electric furnace conference New Orleans, LA 1998
4. **WAELEKENS, Gerardo; ALGARRA, Luis; RIBERA, Emilio; BILOTTI, Marcelo.** Físicoquímica Metalúrgica: Diagramas de Equilibrio ternario, diagramas de Ellingham, teoría de las escorias, el nivel de oxidación del baño de acero, cinética metalúrgica Buenos Aires: código IAS de edición. Pág. 1 – 173
5. **UNITED STATES STEEL.** The Making, Shaping and Treating of Steel. Pag. 390 – 399
6. **FLORES UVA Alfredo.** Estandarización Del Proceso De Fabricación De Acero Líquido En El Horno Eléctrico De Arco “Lectromelt” De La Empresa Acerías De Caldas S.A. Universidad Nacional de Colombia. Manizales 2004