



Departamento de Ingeniería en Materiales

ANÁLISIS DE REFOSFORACIÓN EN ACERACIÓN ELÉCTRICA Y ESTIMACIÓN DE PASAJE DE ESCORIA



Proyecto Final presentado por: **Juan Pablo Gaspari**

Para optar al título de: **Ingeniero en Materiales**

Director: **M. Sc. Matías R. Martínez Gamba**

Mar del Plata, Agosto 2009



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

*“Life is what happens to you
while you’re busy making
other plans”*

J.L. (1940-1980)

AGRADECIMIENTOS

A las siguientes personas les agradezco por su colaboración en el desarrollo de este Proyecto Final:

- A Guillermo Torga y Fabián Fuhr, por confiar en mí este trabajo y brindarme la capacitación, el apoyo y su valiosa experiencia. Por darme el espacio para poder expresarme y desenvolverme con total libertad a lo largo de todo el proyecto.
- A Matías Martínez Gamba, por tomar el difícil papel de director de un proyecto basado en una experiencia de pasantía. Por aportar toda su disponibilidad, y por guiarme con precisión en cada etapa del trabajo.
- A los técnicos de los hornos de fusión y de los hornos cuchara, por brindarme un ámbito ameno, y por su predisposición a colaborar con un proyecto de desarrollo dentro de un marco de producción plena.

También quiero recordar a todos, los que de una forma u otra, caminaron junto a mí todos estos años:

- A mi mamá Susana, por ser el motor de este gran emprendimiento. Por darme su apoyo incondicional, y no dudar de mí ni siquiera en los momentos más difíciles. Cada gramo de esfuerzo a lo largo de estos años, puedo reflejarlo en este trabajo gracias a ella.
- A mi papá Luis, por darme toda su experiencia y apoyo. Por tener la gran virtud de hacerme ver lo importante, en momentos donde lo pequeño parece todo.
- A mi hermana Paola, por ser siempre fuente de fuerza y apoyo. Por creer siempre en mí, y alentar hasta el último momento.
- A Anita, por todo su compañerismo e incondicionalidad. Por enseñarme tantas cosas lindas que siempre llevaré conmigo, y por acompañarme en esta nueva etapa.
- A mis amigos de toda la vida, por estar siempre en el camino y no cambiar nunca. Los buenos momentos, los malos, los consejos, las charlas reflexivas y las “preguntas-prueba”. Me quedo con todo.

A mis amigos de la facultad, por hacerme formar parte de un grupo maravilloso. Por las “noches-negras” de estudio y los mates del laboratorio, los partidos y las salidas. En la vida de estudiante todo es necesario, y ustedes me dieron todo.

RESUMEN

Como es bien sabido el fósforo es perjudicial en el acero, dado que incrementa la tendencia a la fisuración en caliente durante la operación de colado, y además deteriora las propiedades del producto final. Por lo tanto, el control de este residual es un punto crítico a lo largo del proceso de aceración. Esto sólo se logra al trabajar bajo condiciones óptimas que favorezcan la eliminación del mismo.

El presente trabajo fue realizado en el marco de una Pasantía Educativa de Verano en la planta TenarisSiderca. Durante el mismo se estudió el comportamiento y la evolución del fósforo, desde la etapa de fusión del acero en el horno eléctrico, hasta su tratamiento de afino en el horno cuchara. De modo paralelo, y en íntima relación con la refosforación, se estudió el pasaje de escoria al sangrado. El seguimiento abarcó un total de 40 coladas a lo largo de las cuales se extrajeron muestras de acero y escoria en distintos momentos del proceso. Se analizaron los datos de composición química en conjunto con las mediciones de temperatura, y actividad de oxígeno. Además se presentaron diferentes modelos termodinámicos propuestos en la literatura para describir el equilibrio del fósforo entre el metal y la escoria. Los principales resultados de los análisis propuestos son:

- El modelo de Suito – Balajiva es aquel que mejor describe el comportamiento del fósforo en el sistema estudiado. En general, la concentración de fósforo presente en el acero luego del calentamiento final es mucho menor a la predicha por todos los modelos bajo condiciones de equilibrio. Esto se debe a que la cinética de transferencia de fósforo entre el acero y la escoria actúa como paso limitante de la reacción.
- La refosforación al sangrado es más crítica que la refosforación en horno. A su vez, el pasaje de escoria es la componente que mayor fósforo aporta durante este proceso. Por otro lado la distribución de refosforación, tanto en horno como al sangrado, presenta una alta dispersión debido a las numerosas variables que afectan ambas etapas. De este modo es necesario, para cada colada en particular, poner mayor o menor énfasis sobre cada una de estas variables.
- La composición instantánea de la escoria juega un rol tan importante como la temperatura en la refosforación en horno. Por ello es fundamental su control y renovación continua.
- No existe una relación directa entre el pasaje de escoria y la actividad de oxígeno al sangrado o la cantidad de coladas del Tap Hole. De esta manera se acentúa la importancia del operador para evitar, en la medida posible, la ocurrencia de este evento.

INDICE

Agradecimientos	3
Resumen	4
Índice	5
Lista de Figuras	7
Lista de Tablas	9
1. Introducción	10
1.1. Objetivos	11
1.2. Efecto del fósforo sobre las propiedades de los aceros al carbono	11
1.2.1. Efecto del fósforo sobre la resistencia	11
1.2.2. Efecto del fósforo sobre la ductilidad	13
1.2.3. Efecto fragilizante del fósforo	13
1.3. Descripción del proceso de aceración eléctrica	14
1.3.1. Proceso de obtención del acero	14
1.3.2. Horno eléctrico de fusión	16
1.3.3. Horno cuchara (LF)	23
2. Revisión Bibliográfica	28
2.1. Termodinámica de equilibrio	28
2.2. Reacción de defosforación	29
2.3. Revisión de modelos termodinámicos	32
2.4. Cinética de defosforación	34
2.5. Mecanismos de defosforación en escorias heterogéneas	37
3. Desarrollo Experimental	41
3.1. Seguimiento realizado en planta	41
3.2. Metodología de muestreo	42
3.2.1. Muestreo en horno	42
3.2.2. Muestreo en horno cuchara	45
3.3. Metodología de análisis	46
4. Análisis de Resultados y Discusión	48
4.1. Análisis de equilibrio	48
4.2. Análisis de refosforación y sus variables	50
4.2.1. Cuantificación de refosforación	51
4.2.2. Influencia de la temperatura sobre REHO	52
4.2.3. Influencia de la basicidad sobre REHO	53
4.2.4. Influencia de la maniobra de escoriado sobre REHO	54
4.2.5. Influencia del agregado de FeSiMn sobre RESA	55
4.3. Estimación de pasaje de escoria y análisis de sus variables	56
4.3.1. Cuantificación del pasaje de escoria	57
4.3.2. Influencia de la actividad de oxígeno al sangrar sobre MESHO	58
4.3.3. Influencia de la cantidad de coladas del Tap Hole sobre MESHO	58
4.3.4. Estimación de la masa de escoria al ingreso y egreso del horno cuchara	60
4.3.5. Comparación de masa de escoria calculada y masa de escoria estimada por cámara detectora	60

5. Conclusiones y Trabajos Futuros	62
6. Recomendaciones	64
Referencias	65
Anexos:	
Anexo I: Características de los equipos de la acería de TenarisSiderca	67
Anexo II: Principales partes de un horno eléctrico de fusión	68
Anexo III: Principales partes de un horno cuchara de arco eléctrico	70
Anexo IV: Variables de proceso en horno cuchara	71
Anexo V: Datos y mediciones del seguimiento	72
Anexo VI: Cálculo de valores de [P] de equilibrio a partir de los modelos propuestos	78
Anexo VII: Balance de masas de horno eléctrico – horno cuchara	79
Anexo VIII: Balance de masas – Análisis de sensibilidad	82
Anexo IX: Resultados de las estimaciones realizadas a partir del balance de masas.	84
Anexo X: Cámara detectora de escoria	85

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1: Cambio en la tensión de fluencia en aceros al carbono en función del tipo y la cantidad de aleantes.	12
Figura 1.2: Relación entre disminución de elongación a rotura e incremento de tensión máxima.	13
Figura 1.3: Layout del proceso de aceración eléctrica.	15
Figura 1.4: Esquema de carga del horno eléctrico.	17
Figura 1.5: Secuencia de escoriado inducido.	22
Figura 1.6: Sangrado del horno en modo EBT (Eccentric Bottom Tapping).	22
Figura 1.7: a) Inclusión de Alúmina en forma de partícula aislada; b) Inclusión de Aluminato de Calcio.	26
Figura 1.8: Inclusiones de MnS elongadas en la dirección del laminado.	27
Figura 1.9: Esquemización de la morfología de las inclusiones bifásicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot(\text{Mn,Ca})\text{S}$.	27

Capítulo 2

Figura 2.1: Perfil de concentración de fósforo en metal y escoria de un sistema limitado por la transferencia de fósforo.	36
Figura 2.2: Perfil de concentración de P_2O_5 en partículas de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.	38
Figura 2.3: Diagrama de la secuencia de reacción en la interfase $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ /escoria.	39
Figura 2.4: Imagen de SEM e ilustración de la reacción de una partícula de CaO con una escoria tipo $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Fe}_t\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$.	40

Capítulo 3

Figura 3.1: Esquema de carga metálica y cal en horno - Puntos de extracción de muestras.	43
Figura 3.2: Brazo robótico para la extracción de muestras.	44
Figura 3.3: Imagen de inmersión de lanza robótica en acero líquido.	44
Figura 3.4: Cartucho de medición de temperatura y actividad de oxígeno.	44
Figura 3.5: Cartucho de muestreo de acero y medición de temperatura.	44
Figura 3.6: Muestreo de escoria de horno.	45
Figura 3.7: Muestra de escoria de horno.	45
Figura 3.8: Puntos de muestreo en Horno Cuchara.	46

Capítulo 4

Figura 4.1: Ejemplificación de ciclos térmicos en “zona ciega”.	49
Figura 4.2: Curvas de distribución en función de $([\text{P}]_{\text{eq}} - [\text{P}]_{\text{exp}})$.	50
Figura 4.3: Curvas de distribución de refosforación en horno y al sangrado.	51
Figura 4.4: Influencia de la Temperatura sobre la refosforación en horno.	53
Figura 4.5: Influencia de la basicidad sobre la refosforación en horno.	54
Figura 4.6: Influencia del agregado de FeSiMn sobre la refosforación al sangrado.	56
Figura 4.7: Curva de distribución de pasaje de escoria.	57
Figura 4.8: Influencia de la actividad de Oxígeno al sangrar sobre el pasaje de escoria.	58
Figura 4.9: Influencia de las coladas del Tap Hole sobre el pasaje de escoria.	59
Figura 4.10: Curvas de distribución de masa de escoria al ingreso y egreso del LF.	60
Figura 4.11: Contraste del pasaje de escoria estimado por balance de masas versus el determinado por sistema de detección.	61

Anexo 2

Figura A2.1: Esquemización de horno eléctrico de fusión.	68
Figura A2.2: Vista lateral en corte del horno eléctrico de fusión.	69

Anexo 3

Figura A3.1: Esquematización del Horno Cuchara. 70

Anexo 4

Figura A4.1: Evolución de temperatura del acero y caudal de burbujeo de Argón. 71

Figura A4.2: Evolución de composición química del acero. 71

Anexo 8

Figura A8.1: Variación de MESH0 en función del contenido de fósforo en acero y escoria de horno. 83

Anexo 10

Figura A10.1: Secuencia de pasaje de escoria al final del sangrado captada cámara detectora de escoria. 85

LISTA DE TABLAS

Capítulo 1

Tabla 1.1: Características de los desoxidantes metálicos.	24
Tabla 1.2: Leyes y rendimiento de ferroaleaciones y aditivos.	25

Capítulo 3

Tabla 3.1: Variables contempladas en el seguimiento y su obtención.	41
Tabla 3.2: Muestras y mediciones realizadas en el horno eléctrico de fusión.	42
Tabla 3.3: Muestras y mediciones realizadas en el Horno Cuchara.	45
Tabla 3.4: Valores de fósforo, temperatura y actividad de oxígeno de acero en horno eléctrico.	46
Tabla 3.5: Valores de fósforo y temperatura de acero en horno cuchara.	47
Tabla 3.6: Composición química de escoria de horno eléctrico de fusión.	47
Tabla 3.7: Valores de (Fe_2O) de escoria de horno cuchara.	47

Capítulo 4

Tabla 4.1: Resultado del contraste entre los valores de los modelos y los valores experimentales.	50
Tabla 4.2: Resultados de refosforación en horno y al sangrado.	52
Tabla 4.3: Comparativa de coladas escoriadas y no escoriadas.	55

Anexo 1

Tabla A1.1: Características de los hornos eléctricos de fusión.	67
Tabla A1.2: Características de los hornos eléctricos de afinado.	67
Tabla A1.3: Características de las máquinas de colada continua.	67

Anexo 5

Tabla A5.1: Mediciones y datos generales del seguimiento.	72
Tabla A5.2: Análisis químico de muestras de acero y escoria de fin de fusión.	73
Tabla A5.3: Análisis químico de muestras de acero y escoria al ingreso del LF.	74
Tabla A5.4: Análisis químico de muestras de acero y escoria al egreso del LF.	75
Tabla A5.5: Agregados de aditivos al sangrado.	76
Tabla A5.6: Agregados de aditivos en el LF.	77

Anexo 6

Tabla A6.1: Cálculo de valores de $[P]$ de equilibrio a partir de los modelos propuestos.	78
---	----

Anexo 7

Tabla A7.1: momentos de muestreo de acero y escoria.	79
--	----

Anexo 8

Tabla A8.1: Valores de composición promedio del acero y escoria al fin de fusión, acero al ingreso y egreso del LF.	82
---	----

Anexo 9

Tabla A9.1: Resultados de las estimaciones realizadas a partir del balance de masas.	84
--	----

1. INTRODUCCIÓN

El uso cada vez más frecuente de chatarra como materia prima en la fabricación del acero ha ido provocando un incremento de los elementos residuales (como cobre, níquel, estaño, etc.). Estos elementos, al no poder eliminarse por oxidación en el proceso de aceración, se van acumulando en las sucesivas re-utilizaciones de la chatarra. Cuando superan un determinado valor crítico, los residuales pueden favorecer la formación de defectos en el material colado o incluso alterar las propiedades del producto final.

Una forma de disminuir el contenido de residuales, consiste en incrementar la proporción de hierro esponja agregada al horno. Dado que el hierro esponja tiene bajos contenidos de residuales, su incorporación permite diluir los elementos presentes en la chatarra. Sin embargo, la utilización del hierro esponja presenta dos inconvenientes: un mayor costo y un mayor aporte de fósforo al baño (según la calidad del hierro esponja, el contenido de fósforo puede llegar a ser 5 a 10 veces mayor que el de la chatarra).

El fósforo también tiene un efecto nocivo en la calidad de los productos colados y en las propiedades del producto final. No obstante, a diferencia de los otros residuales, puede ser eliminado en presencia de condiciones oxidantes. Estas condiciones se dan, principalmente, en la etapa de elaboración en el horno eléctrico. Sin embargo, dado que las condiciones de operación (proporción de hierro esponja, composición de la escoria, temperatura del baño, etc.) pueden variar sensiblemente de una colada a otra, resulta de gran utilidad poder utilizar herramientas que permitan predecir el tenor final de fósforo esperable al finalizar el proceso.

Si bien se han desarrollado numerosos modelos para predecir el comportamiento del fósforo en el baño metálico, los resultados obtenidos varían apreciablemente de un modelo a otro, aún para las mismas condiciones de temperatura y composición de escoria. Por otro lado, estos modelos normalmente corresponden a las situaciones de equilibrio, las cuáles no siempre se alcanzan en el proceso industrial.

1.1 OBJETIVOS

Este trabajo tiene como propósito determinar el nivel de refosforación a lo largo del proceso de aceración eléctrica. Además, estudiar la influencia de las distintas variables de operación en el comportamiento de fósforo del acero. Entre ellas se mencionan:

- Ciclo térmico del baño
- Composición instantánea de la escoria y renovación de la misma
- Agregado de ferroaleaciones al sangrado

De manera estrechamente relacionada, también se propone el desarrollo de un balance de masas para estimar el pasaje de escoria al sangrar, y el análisis de los factores que afectan el mismo.

1.2 EFECTO DEL FÓSFORO SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS ACEROS AL CARBONO¹.

El fósforo en el acero produce efectos beneficiosos así como perjudiciales. Es uno de los aleantes con mayor poder de endurecimiento sobre la ferrita. La adición de un 0,17% incrementa las tensiones de fluencia y rotura en alrededor de 60 Mpa, y mejora el comportamiento al trabajado en frío en aceros de bajo carbono. Debido a estas propiedades, los aceros refosforizados de alta resistencia son utilizados en aplicaciones de conformado en frío. El fósforo es también usado como aditivo en aceros para mejorar el comportamiento al maquinado y la resistencia a la corrosión atmosférica.

Por otro lado, los efectos perjudiciales del fósforo incluyen distintos tipos de fragilización que disminuyen la ductilidad y la tenacidad. El caso más común es el fenómeno de fragilización al templado en aceros de baja aleación térmicamente tratados. Este es causado por la segregación de fósforo y otras impurezas al borde de grano de la austenita durante el proceso de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$.

1.2.1 EFECTO DEL FÓSFORO SOBRE LA RESISTENCIA

Tal como se mencionó, el fósforo es uno de los aleantes con mayor poder de endurecimiento sobre la ferrita. Por lo tanto, es frecuente su utilización en pequeñas cantidades para aumentar la resistencia de aceros al carbono en un modo económico. La Figura 1.1 compara el cambio en la tensión de fluencia de aceros al carbono en función del tipo y la cantidad de aleantes.

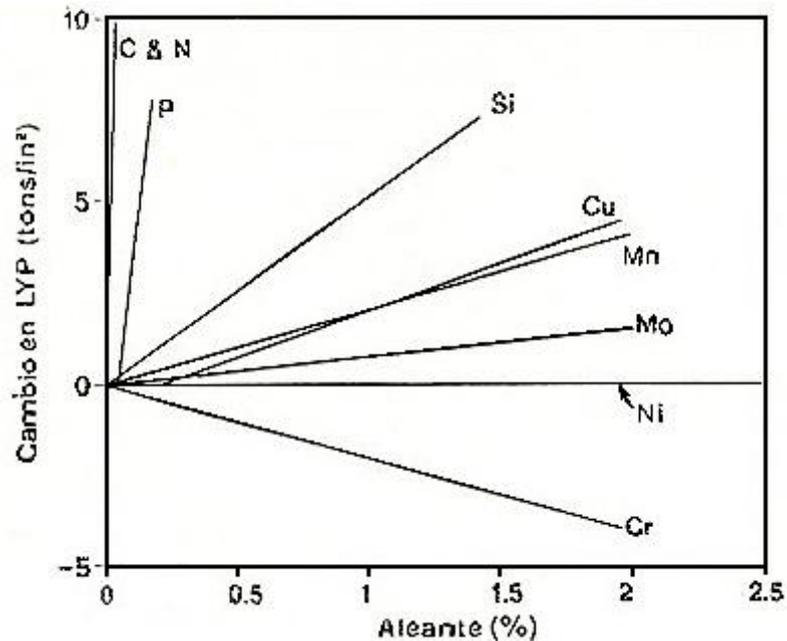


Figura 1.1: Cambio en la tensión de fluencia en aceros al carbono en función del tipo y la cantidad de aleantes.

Entre los elementos considerados, sólo el carbono y el nitrógeno tienen un efecto más endurecedor que el fósforo. Esto ocurre debido a que el fósforo entra en la red cristalina en forma sustitucional, mientras que el carbono y el nitrógeno lo hacen intersticialmente.

La resistencia a la tracción se comporta en forma similar a la tensión de fluencia, aumentando a razón de unos 60 Mpa por cada 0,1% de fósforo adicionado. Es importante aclarar que el efecto endurecedor no aparenta ser sensible al contenido de carbono del acero.

Por otro lado, el fósforo tiene una tendencia a disminuir la tasa de endurecimiento por deformación de la ferrita. En aceros de bajo carbono calmados con aluminio, se observa sólo una pequeña disminución de n^1 para contenidos de P hasta de un 0,12%. El efecto perjudicial del fósforo sobre n es mayor en aceros de ultra bajo carbono (ULC) estabilizados con titanio. Sin embargo, el coeficiente de este acero mantiene un valor aceptable hasta contenidos de P de 0,27%. Por lo tanto la capacidad de endurecimiento por deformación de la ferrita no se ve seriamente afectada por pequeñas adiciones de fósforo.

¹ La curva tensión – deformación de muchos metales puede ser aproximada, en la región de deformación homogénea, mediante una función potencial: $\sigma = k \epsilon^n$ donde n es el coeficiente de endurecimiento por deformación. Este coeficiente puede adoptar valores que van desde 0 (para el caso de comportamiento perfectamente plástico) hasta 1. Para la mayoría de los metales los valores de n están comprendidos entre 0,1 y 0,5.

1.2.2 EFECTO DEL FÓSFORO SOBRE LA DUCTILIDAD

Como es de esperar, el efecto endurecedor del fósforo viene acompañado por una disminución en la ductilidad. Por ejemplo, la Figura 1.2 muestra la relación entre la disminución de la elongación a rotura y el incremento de la resistencia a la tracción como resultado de la adición de P, Mn y Si a un acero ULC estabilizado con titanio. De esta manera se establece una relación de compromiso entre ductilidad y resistencia como resultado del efecto de los distintos aleantes. Por encima de ciertos niveles de fósforo, y dependiendo de la composición y el procesamiento, la ductilidad puede quedar limitada por fenómenos de fragilización.

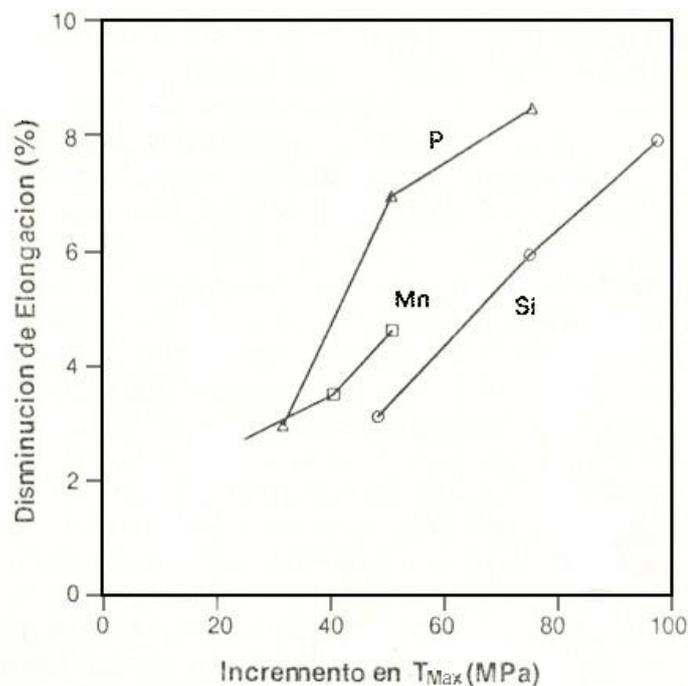


Figura 1.2: Relación entre disminución de elongación a rotura e incremento de tensión máxima.

1.2.3 EFECTO FRAGILIZANTE DEL FÓSFORO

La presencia de fósforo en el acero favorece la activación de diversos mecanismos de fragilización, reduciendo su tenacidad y causando fracturas durante su procesamiento o servicio. Cada mecanismo requiere una relación específica de química, historio termomecánica y condiciones de servicio del acero. La fragilización puede medirse en términos de pérdida de ductilidad a la tracción, un incremento en la temperatura de transición dúctil/frágil o disminución en la energía absorbida por la fractura.

Fisuración Asistida por Hidrógeno

Los residuales metaloides como Sb, S o P afectan la resistencia a la fisuración por hidrógeno. La segregación de estas impurezas al borde de grano durante los tratamientos térmicos, favorece la propagación intergranular de fisuras. En aceros de alta resistencia, la HIC² es causada por la difusión de hidrógeno hacia inclusiones, interfases y bordes de grano, donde queda anclado. Este hidrógeno actúa reduciendo las fuerzas de cohesión entre las intercaras, y de esta forma combina su acción con la del fósforo presente. Así aumenta la susceptibilidad a la ocurrencia de fractura intergranular. En el caso de aceros de baja resistencia, el camino de propagación intergranular es menos favorecido, puesto que la fuerza de cohesión de los límites de grano es mayor que la resistencia a la deformación de la matriz. En efecto, la segregación de P sobre el límite de grano no beneficia la HIC, y el modo de fractura generalmente es transgranular. Como consecuencia es el contenido de P en la matriz el factor que se relaciona directamente con la HIC.

Fragilización de aceros con estructura de martensita revenida

En aceros con estructura de martensita revenida, los límites de grano están sujetos a los límites de grano de la austenita primaria. Estos límites consisten en caminos preferenciales de propagación de fractura intergranular, dado que en general son de alto ángulo. Como consecuencia el efecto fragilizante del fósforo segregado en estos límites es menor que el propio de la morfología del límite.

1.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ACERACIÓN ELÉCTRICA

1.3.1 PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACERO

El Acero es básicamente una aleación o combinación de hierro y carbono (alrededor de 0,05% hasta menos de un 2% de carbono). Algunas veces, otros elementos de aleación específicos tales como el cromo o níquel se agregan con propósitos determinados.

Los dos procesos de aceración mas utilizados actualmente son el *Proceso de Aceración al Oxígeno* (ruta integrada) y el *Proceso de Aceración Eléctrica* (ruta de reciclado).

En la aceración al oxígeno el mineral de hierro es reducido en el *Alto Horno*, produciendo arrabio. El arrabio líquido es luego procesado en un equipo denominado *Convertidor*, el cual a través de la utilización de oxígeno, convierte el arrabio en acero líquido.

² HIC: Hydrogen Induced Cracking (Fisuración Inducida por Hidrógeno).

En el *Proceso de Aceración Eléctrica*, la fusión de la carga metálica se logra mediante el aporte de energía eléctrica y química, en un equipo denominado *Horno Eléctrico*. La carga metálica consiste principalmente en chatarra reciclada, o un mix de chatarra y otros materiales con alto contenido en hierro como el hierro esponja, proveniente de la reducción del mineral de hierro, o inclusive fundición o arrabio sólido.

En las décadas del sesenta y setenta la ruta integrada era la dominante, sin embargo, en los últimos veinte años la ruta de reciclado ha sufrido un importante crecimiento, por lo que es cada vez más frecuente el uso de chatarra en la fabricación del acero.

En las acerías eléctricas usualmente se utiliza la línea de producción ilustrada en la Figura 1.3:

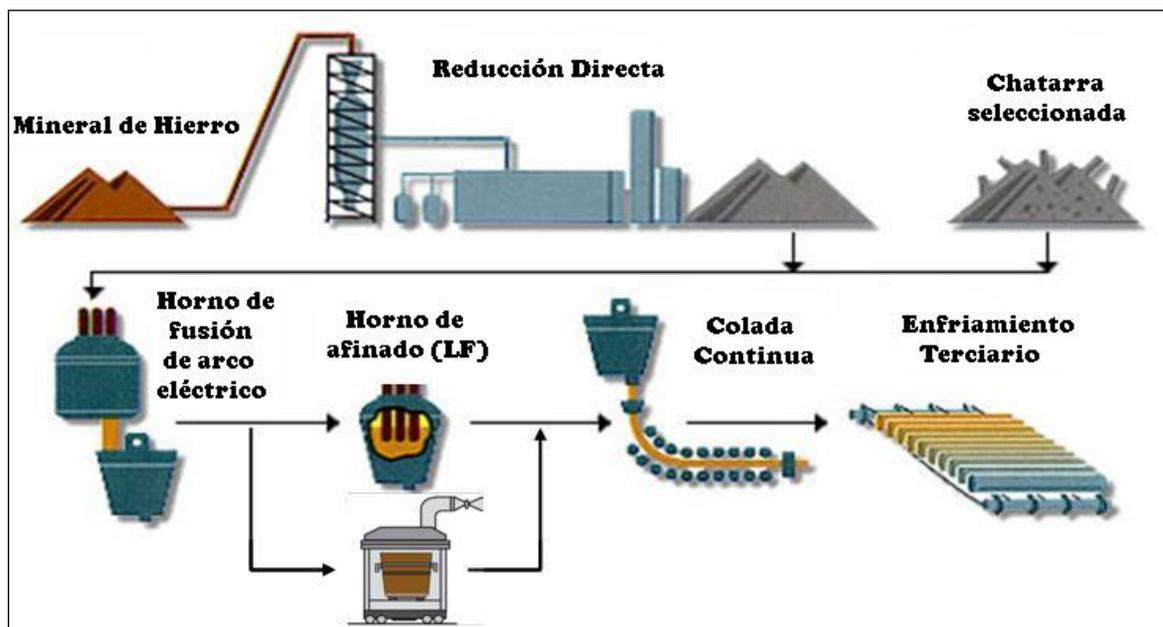


Figura 1.3: Layout del proceso de aceración eléctrica.

1. *Horno Eléctrico*: En este equipo se lleva a cabo la fusión de la carga metálica y se realizan algunas operaciones de afino del acero como la defosforación y la decarburación.
2. *Horno Cuchara*: La elaboración del acero se completa en esta etapa, en la cual se lleva a cabo la desoxidación, desulfuración, ajuste de la composición química y limpieza del acero.
3. *Colada Continua*: Es la etapa donde se produce la solidificación del acero líquido.

En el caso de Tenaris Siderca³, empresa en la cual se desarrolló el presente trabajo, la acería tiene dos líneas de producción, cada una tiene un Horno de Arco Eléctrico, un Horno Cuchara (LF) y una máquina de Colada Continua de barras redondas (CC).

Las características de los equipos de la acería de Tenaris Siderca se muestran en Anexo1. En Anexo 2 se presenta un esquema de las principales partes de un horno eléctrico de fusión.

1.3.2 HORNO ELÉCTRICO DE FUSIÓN.

El proceso que se lleva a cabo en el horno eléctrico es un proceso discontinuo. En cada ciclo de operación, denominado tap-to-tap, se produce una cierta cantidad de acero llamada "colada". Las principales operaciones que se llevan a cabo en cada ciclo son las siguientes:

- Carga
- Fusión
- Afinación
- Escoriado
- Sangrado
- Preparación

Carga

El Horno de Arco Eléctrico se carga con una mezcla seleccionada y clasificada de chatarra y hierro esponja, que es obtenido de la *planta MIDREX*⁴.

La proporción de hierro esponja en la carga depende del tipo de acero a fabricar y de la situación del mercado de chatarra. La principal ventaja de la utilización del hierro esponja es su bajo nivel de residuales como cobre, estaño, plomo, etc. Como contrapartida tiene un mayor costo y un mayor contenido de fósforo que la chatarra.

El hierro de reducción directa (DRI) tiene un mínimo de metalización de un 92% aproximadamente, un mínimo de hierro total de 90% y un contenido de carbón entre 1,8 y 2,2%.

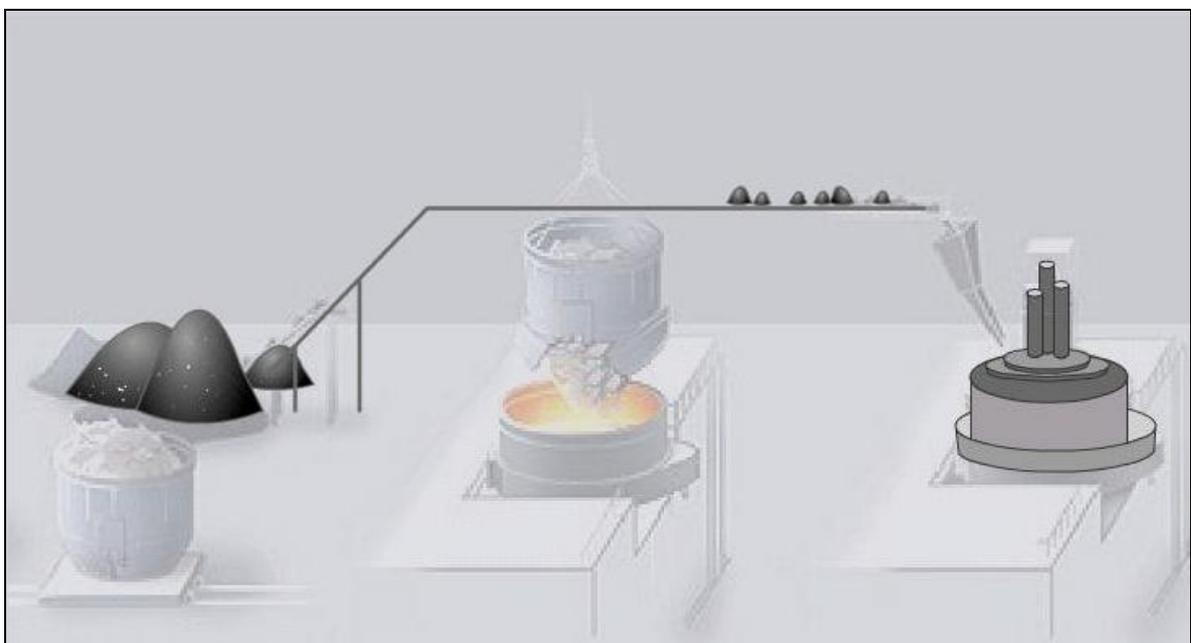
Como se puede observar en la Figura 1.4, la chatarra se coloca en cestas y se carga por la parte superior del horno, girando la bóveda después de levantarla. El hierro esponja se carga en forma continua a través de una cinta transportadora.

3 Tenaris Siderca., está ubicada en la ciudad de Campana, provincia de Buenos Aires, Argentina. Es una planta totalmente integrada, con una capacidad productiva de 850.000 toneladas por año, de las cuales el 80% de la misma se destina a usos petroleros (normas API) y el 20% restante para usos mecánicos

4 El objetivo de la planta MIDREX es procesar el mineral de hierro (hematita) para transformarlo en hierro metálico. El producto obtenido se denomina hierro de reducción directa o hierro esponja. El proceso consiste en la reducción del mineral de hierro, en su estado sólido, con una mezcla de gases reductores (hidrógeno y monóxido de carbono). Es un proceso continuo que se lleva a cabo en un reactor de lecho móvil.



La chatarra metálica se carga al horno por medio de una cesta



El hierro esponja se carga en forma continua a través de una cinta transportadora

Figura 1.4: Esquema de carga del horno eléctrico.

Fusión

La fusión de la materia prima se logra mediante el aporte de energía eléctrica y química. La energía eléctrica es suministrada a través de electrodos de grafito. El proceso se inicia con la carga de una cesta con chatarra. Al comienzo de la fusión de esta primera cesta se utiliza una tensión relativamente baja, hasta que los electrodos hayan perforado las capas superiores de chatarra. Usualmente se coloca chatarra liviana en la parte superior de la cesta para acelerar este primer periodo, llamado *periodo de perforación inicial*.

Aproximadamente el 15% de la chatarra se funde durante la perforación inicial. Luego de este periodo inicial, los electrodos habrán penetrado la chatarra lo suficiente, como para que pueda utilizarse una tensión mayor (arco largo), sin peligro de dañar la bóveda. El arco largo maximiza la transferencia de potencia a la chatarra. Este segundo periodo es el llamado de *perforación principal*. Durante el mismo se forma un baño líquido en el centro del horno. Una vez que se ha fundido la mayor parte de la chatarra cargada, puede cargarse una segunda cesta y repetirse el proceso. Cuando se ha fundido la mayor parte de la última cesta, comienza la carga continua de hierro esponja. Este periodo de fusión del hierro esponja se denomina *baño plano*. El objetivo en este período es mantener una temperatura estable y baja, y además, lograr que todo el hierro esponja agregado se funda por contacto con el acero líquido. Durante esta etapa, las paredes del horno están expuestas a una importante radiación proveniente del arco eléctrico (ya no existe chatarra protegiendo las paredes). Por ello es de fundamental importancia trabajar con una escoria espumosa que proteja las paredes del horno y permita un mejor aprovechamiento de la energía.

La energía química proviene de diversas reacciones de oxidación. Para que dichas reacciones ocurran, debe inyectarse oxígeno al horno. En el caso de los hornos eléctricos de Tenaris Siderca, en uno de ellos se utilizan quemadores de oxígeno – metano (co-jets) y en el otro, lanzas de oxígeno.

El oxígeno reacciona con la chatarra caliente, oxidando principalmente al hierro, reacción que produce un intenso calor que ayuda a cortar la chatarra. Durante la etapa de baño plano, este oxígeno reaccionará con numerosos componentes del baño tales como aluminio, silicio, manganeso, fósforo, carbono y hierro. Todas estas reacciones son exotérmicas, es decir, generan calor y suministran energía adicional para la fusión. Los óxidos metálicos que se generan, pasarán a formar parte de la escoria.

En muchos hornos eléctricos, además del oxígeno se adiciona coque en piedras o finos, a fin de aprovechar la energía suministrada por la reacción del carbono con el oxígeno.

Afinación

El proceso de afinación que se lleva a cabo en el horno eléctrico consiste en la remoción de ciertos residuales presentes en la materia prima, los cuales son considerados impurezas en el acero.

Hay cuatro elementos principales que pueden ser removidos en el horno eléctrico: *carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo*.

Existe otra serie de residuales que no pueden ser eliminados durante el proceso de aceración: cobre, níquel, estaño, plomo. Estos residuales son introducidos con la chatarra. Una forma de disminuir la proporción de los mismos en el acero es por dilución, mediante la utilización de hierro esponja en la carga al horno.

El azufre y el oxígeno también son perjudiciales en el acero, pero estos son reducidos en etapas posteriores al horno eléctrico (en el horno cuchara).

Carbono

La decarburación se basa en el control del equilibrio entre carbono, oxígeno y monóxido de carbono:



[] indica fase metal y (g) indica fase gas

El carbono reacciona con el oxígeno inyectado y con el oxígeno presente en el baño para formar monóxido de carbono. Esta reacción es de suma importancia ya que además de ser útil para obtener el porcentaje de carbono deseado, suministra una forma más económica de energía. Por otra parte la generación de monóxido es fundamental para la formación de una escoria espumosa. Si la escoria tiene la viscosidad adecuada, las burbujas de monóxido formadas causarán el espumado de la escoria y, de esta manera, las paredes del horno estarán protegidas del arco eléctrico, disminuyendo el consumo de refractario y mejorando el aprovechamiento de energía.

Nitrógeno e Hidrógeno

El nitrógeno es introducido al acero mediante la adición de coque, de ferroaleaciones o por exposición del acero desoxidado al aire. Las fuentes de hidrógeno son principalmente las cales adicionadas para la formación de escoria, el coque y la humedad de la atmósfera. Ambos gases pueden reducirse en el horno eléctrico, gracias a la evolución del monóxido de carbono generado durante la decarburación.

Fósforo

Como ya se mencionó, el fósforo es introducido al acero principalmente con el hierro esponja, pero también está presente en la chatarra, en el coque y en las ferroaleaciones. La defosforación es necesaria debido a que el fósforo aumenta la susceptibilidad a la fisuración en caliente del acero.

La remoción del fósforo del acero se realiza mediante la siguiente reacción metal-escoria:



[] indica fase metal y () indica fase escoria

El fósforo presente en el acero reacciona con el oxígeno del baño y con los óxidos básicos de la escoria para formar un óxido iónico complejo que es incorporado a la escoria. Como se verá en detalle en el siguiente capítulo, para favorecer la reacción de defosforación es necesario trabajar con escorias básicas (para lo cual generalmente se adiciona cal cálcica al horno), altas actividades de oxígeno y bajas temperaturas. Para lograr estas condiciones en la práctica, se agregan escorificantes (Ej. cal cálcica) para obtener la basicidad deseada y se inyecta oxígeno a fin de tener una escoria rica en FeO y un baño oxidado. Ambas operaciones se realizan cuando la temperatura del baño aún es baja. Antes de alcanzar temperaturas mayores (superiores a 1600° C) es conveniente remover la escoria a fin de evitar la reversión del fósforo de la escoria al acero.

Escoriado

El escoriado consiste en la remoción de la escoria del horno eléctrico. El escoriado se realiza para eliminar las impurezas presentes en la escoria, principalmente el fósforo, que se encuentra formando un óxido básico complejo.

El escoriado se realiza basculando el horno hacia atrás y la escoria es eliminada por la puerta del horno, tal como se muestra en la Figura 1.5.

Si se trabaja con escoria espumosa, el volumen de escoria puede aumentar considerablemente debido al gas presente en la misma, y puede producirse un *escoriado natural* del horno, ya que el nivel de escoria sobrepasa el nivel de la puerta del horno.

Sangrado

Una vez que se ha logrado la composición y temperatura del acero deseadas, se bascula el horno hacia delante, se abre el tap-hole del horno (orificio de salida) y el acero es volcado a un recipiente denominado *cuchara* que luego será transferido a la próxima estación de tratamiento (generalmente el horno cuchara).

Las cucharas utilizadas son precalentadas a 1100 °C para evitar el shock térmico al recibir el acero y minimizar la pérdida calorífica. Están construidas con refractarios de alto contenido de Magnesita, y poseen tapones porosos en su parte inferior. Estos permiten inyectar gases inertes para homogeneizar química y térmicamente el acero.

Durante el sangrado se adicionan desoxidantes para disminuir el contenido de oxígeno del acero. Este proceso se conoce como “calmado del acero”. Los desoxidantes más utilizados son el aluminio y el silicio en forma de ferrosilicio o ferrosílicomanganeso. Generalmente también se agregan las ferroaleaciones en función del análisis realizado antes de sangrar y del tipo de acero a fabricar.

Otros agregados que se realizan en esta etapa son los componentes formadores de la nueva escoria que será necesaria en el proceso del horno cuchara. Los mismos consisten en una mezcla de fundentes compuestos por cal cálcica y dolomítica.

Preparación

El período de preparación, es el comprendido entre el final del sangrado y la carga de la siguiente colada. Durante este período se realiza la inspección del refractario del horno y si es necesario su reparación. La reparación se realiza inyectando material refractario sobre las zonas dañadas. En el caso de los hornos eléctricos con EBT (eccentric bottom tapping) también se realiza el sellado del tap-hole, es decir se rellena el orificio de salida con arena de sellado.

Durante esta etapa puede realizarse lo que se denomina *precarga de cal*, que consiste en realizar un agregado anticipado de cal mezcla antes de la carga de chatarra, con el fin de proteger el refractario. La desventaja de esta operación es que alarga el periodo de preparación, aumentando el tiempo off de la colada.⁵

⁵ Tiempo off: tiempo durante el cual el horno está parado, sin aportar energía eléctrica. El tiempo on, es el tiempo durante el cual el horno realiza aporte de energía.

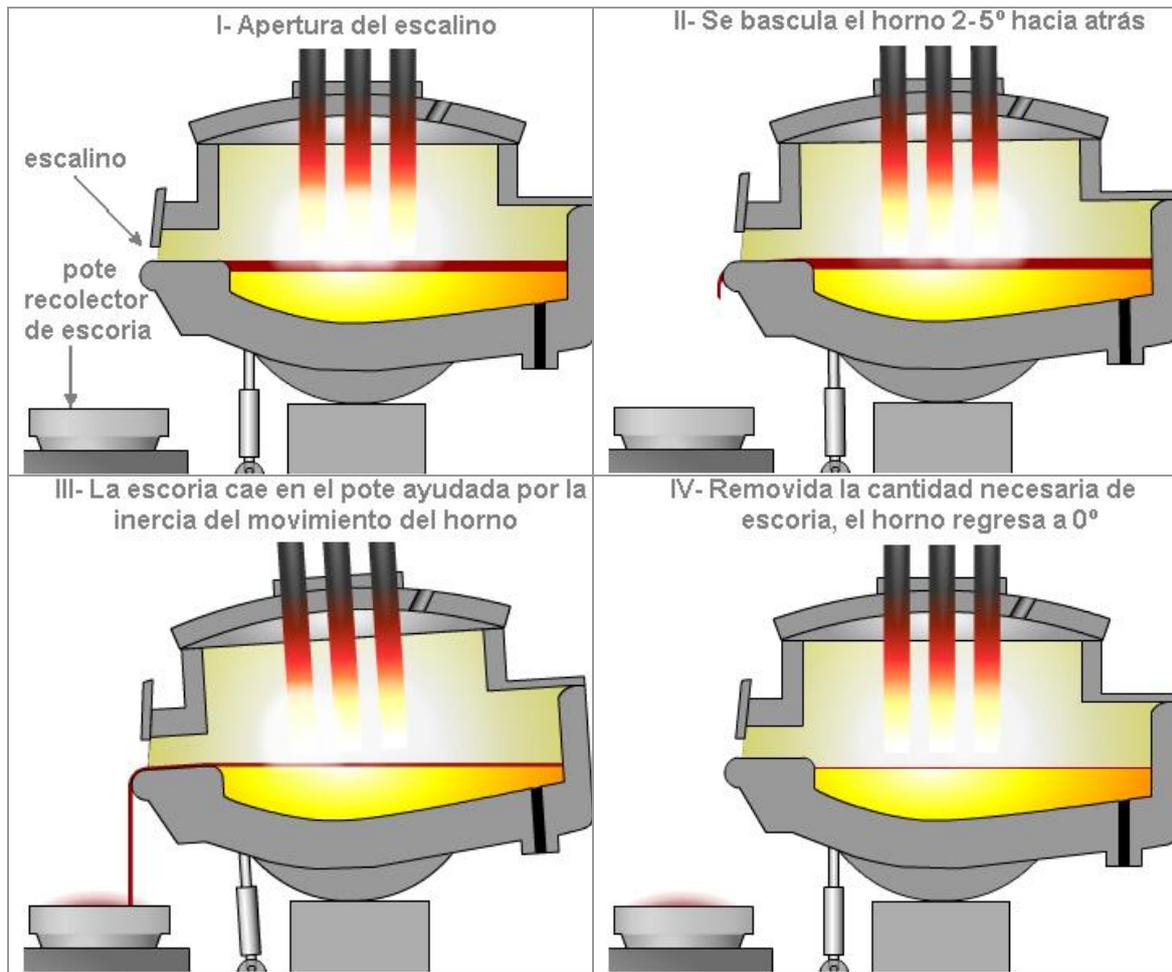


Figura 1.5: Secuencia de escoriado inducido.

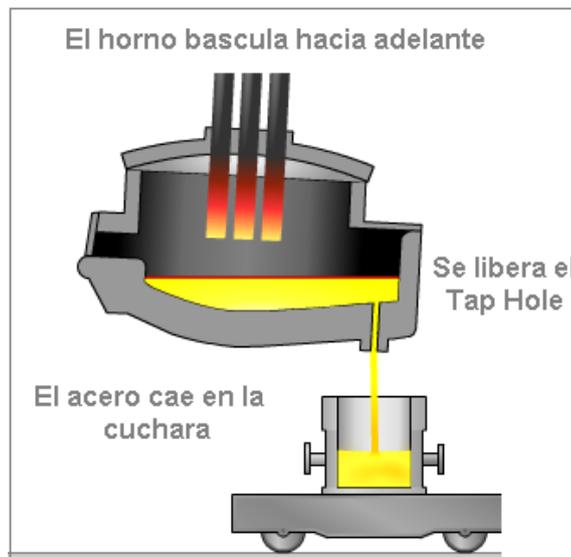


Figura 1.6: Sangrado del horno en modo EBT (Eccentric Bottom Tapping).

1.3.3 HORNO CUCHARA (LF)

En esta etapa se busca ajustar la composición del acero dentro de los límites especificados, de acuerdo a la calidad requerida por el cliente, y a su vez alcanzar las condiciones óptimas para el colado del mismo.

Los principales eventos que se llevan a cabo en esta estación son:

- Stirring con gases inertes
- Desoxidación y desulfuración profunda
- Ajustes finales para alcanzar especificaciones
- Flotación, floculación y modificación de inclusiones
- Ajuste de temperatura

En Anexo 3 se presenta un esquema del horno cuchara similar al utilizado en TenarisSiderca. En Anexo 4 se muestran esquemas de evolución de temperatura, caudal de burbujeo y evolución de la composición química durante el proceso.

Stirring con gases inertes

Consiste en la inyección de un gas inerte (Argón) a través de tapones porosos. Se inicia luego del sangrado y se extiende hasta finalizar el afinamiento del acero. El caudal varía por etapas de acuerdo a los eventos que tienen lugar en el proceso.

Luego del sangrado se establece en la cuchara un gradiente de temperaturas. Este se origina por la extracción de calor propia desde la cuchara hacia el exterior. Por otro lado, la adición de ferroaleaciones en estado sólido genera un perfil de composición química.

El agitado con Argón contrarresta estos perfiles que deterioran las propiedades del producto final, homogeneizando térmica y químicamente el baño. El caudal de inyección está comprendido entre 20 y 40 Nm³ por hora.

Desulfuración^{II} y Desoxidación^{III}

El método utilizado para desulfurar consiste en transportar el azufre disuelto en el baño hacia una escoria básica reductora (*escoria desulfurante*). Esta se compone por óxidos básicos como CaO, MgO, MnO y FeO. La composición típica de la escoria desulfurante está comprendida entre los siguientes rangos: 35-60% CaO + MgO, 10-25% FeO, 15-30% SiO₂, 5-20% MnO.

La transición del azufre desde el acero líquido hacia la escoria queda determinada por la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_p = \frac{a_{[O]} a_{(CaS)}}{a_{[S]} a_{(CaO)}} \quad (1.5)$$

El proceso de desulfuración se inicia en el sangrado, durante el cual la energía del acero al caer es aprovechada para mezclar el mismo con la escoria desulfurante. La remoción de azufre también se ve favorecida con el posterior burbujeo con argón, lo que acelera la cinética de reacción, y maximiza el área de la interfase acero/escoria.

La desoxidación se lleva a cabo por medio de desoxidantes metálicos. Estos son agregados durante el sangrado, y presentan como principal característica la formación de óxidos fuertemente estables. Los desoxidantes más utilizados son: aluminio, silicio y manganeso. En la tabla 1.1 se detallan sus principales características:

Desoxidante	Reacción	Constante de equilibrio	Constante de equilibrio a 1600 °C
Al	$2[Al] + 3[O] \rightarrow (Al_2O_3)$	$K_p = \frac{a_{(Al_2O_3)}}{a_{[Al]}^2 a_{[O]}^3}$	13,018
Mn	$[Mn] + [O] \rightarrow (MnO)$	$K_p = \frac{a_{(MnO)}}{a_{[Mn]} a_{[O]}}$	1,318
Si	$[Si] + 2[O] \rightarrow (SiO_2)$	$K_p = \frac{a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]} a_{[O]}^2}$	4,518

Tabla 1.1: Características de los desoxidantes metálicos

Como puede observarse, el aluminio es el desoxidante más efectivo, puesto que a 1600 °C (temperatura cercana a la temperatura de sangrado) su constante de equilibrio cuatriplica a la del Si, y es un orden de magnitud superior a la del Mn.

Ajustes finales para alcanzar especificaciones

Para alcanzar la composición química de cada acero, se adicionan entre 500 y 2500 kilogramos de ferroaleaciones. Las ferroaleaciones comúnmente utilizadas son: FeSiMn, FeSi, FeMn, FeCr, FeMo, FeV y FeTi; que a su vez se pueden agregar en forma de alambre o piedras.

Por otro lado para brindar las condiciones óptimas de desulfuración, desoxidación o modificación de inclusiones; se agregan otros aditivos tales como aluminio, carbón, bauxita y cal.

Existen dos parámetros de uso práctico propios de cada ferroaleación o aditivo: la ley y el rendimiento. La ley de una ferroaleación indica el porcentaje de aleante contenido por cantidad de ferroaleación agregada. El rendimiento, por su parte, da idea del aprovechamiento del aleante en función de las posibles pérdidas, ya sea durante su aplicación (por ejemplo polvo suspendido) o una vez dentro del baño metálico (formación de óxidos en la escoria o inclusiones). En la tabla 1.2 se muestran las leyes y los rendimientos de las ferroaleaciones y aditivos utilizados:

LEYES			Rend
FeSi	Si	0,753	0,85
FeMn	Mn	0,754	0,95
FeCr	Cr	0,665	0,93
FeSiMn	Mn	0,65	0,95
FeSiMn	Si	0,16	0,85
FeMo	Mo	0,68	0,92
Ni	Ni	0,999	0,99
Cu	Cu	0,999	0,99
FeTi	Ti	0,702	0,82
FeV	V	0,79	0,9
SiCa (60/30)	Si	0,6	0,9
SiCa (60/30)	Ca	0,3	0,15
SiCa (30/60)	Si	0,3	0,9
SiCa (30/60)	Ca	0,6	0,15
Al en alambre	Al	0,995	0,74
Carbón en alambre	C	0,95	0,99
Carbón degas.	C	0,95	0,99

Tabla 1.2: Leyes y rendimiento de ferroaleaciones y aditivos.

Flotación, floculación y modificación de inclusiones

Una de las mayores causas de disminución de la calidad del acero, es la presencia de inclusiones no metálicas. Cada calidad de acero presenta inclusiones características de acuerdo a su obtención. A pesar de presentarse en pequeñas cantidades, este tipo de inclusiones afectan las propiedades mecánicas del material, así como también la maleabilidad o la terminación superficial del mismo^{IV}.

Las inclusiones no metálicas se forman en su mayoría durante la etapa de desoxidación en horno cuchara. Cuando estas partículas no son capturadas por la escoria, indefectiblemente pasan a formar parte del producto final deteriorando sus propiedades.

Como su densidad es menor que la del acero, tienden a ser transportadas hacia la superficie del baño. La velocidad de ascenso depende de la densidad, tamaño y forma de las partículas, así como de la viscosidad y la densidad del acero.

Al inyectar alambre de *Aluminio* en el baño, se produce una reacción con el oxígeno disuelto. Como resultado se obtienen partículas de *alúmina* que se pueden presentar tanto en forma aislada, como en clusters. Estas permanecen sólidas, dado que su temperatura de fusión es mayor que la temperatura de tratamiento, lo que puede conducir a serias complicaciones de obstrucción durante la etapa de colado. La agitación con gas inerte favorece la eliminación de la mayor parte de estas impurezas, promoviendo la flotación de las mismas hacia la escoria^V. En la Figura 1.7 se muestran dos microfotografías de sendas morfologías.

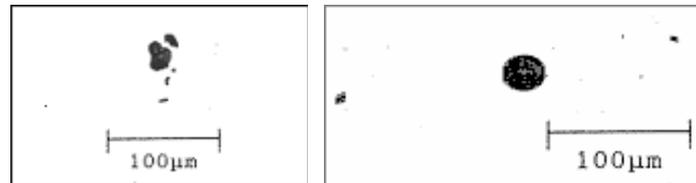


Figura 1.7.a

Figura 1.7.b

Figura 1.7: a) Inclusión de Alúmina en forma de partícula aislada; b) Inclusión de Aluminato de Calcio

El agregado de SiCa produce cambios en la composición y en la morfología de las inclusiones de Alúmina remanentes, tal como se muestra en la Figura 1.7.b. La reacción con calcio da lugar a la formación de *aluminatos de calcio* de bajo punto de fusión. Estos aluminatos permanecen en estado líquido durante el tratamiento, y solidifican en forma conjunta con el acero en caso de no ser eliminados. De esta forma las inclusiones adoptan una morfología globular que es más beneficiosa para las propiedades del producto final, y facilitan su separación del acero por flotación durante la última etapa de burbujeo suave.

Al inicio del tratamiento, el *azufre* se encuentra combinado con manganeso o hierro formando pequeños sulfuros de morfología globular u ovalada. Estos sulfuros son extremadamente dúctiles, y durante el procesamiento del acero se elongan en la dirección de los esfuerzos deteriorando el aspecto de la superficie. Por lo tanto actúan como sitios de nucleación de fisuras y provocan una significativa disminución en la tenacidad del material. En la Figura 1.8 se muestra este tipo de inclusiones deformadas.

Al agregar SiCa, algunas de estas inclusiones reaccionan con el calcio y se obtienen inclusiones de (Mn,Ca)S. Estas, al tener mayor punto de fusión, son menos susceptibles a ser deformadas y tienden a mantener su forma esferoidal, lo que mejora tanto las propiedades mecánicas como la terminación superficial del producto final^{VI}.

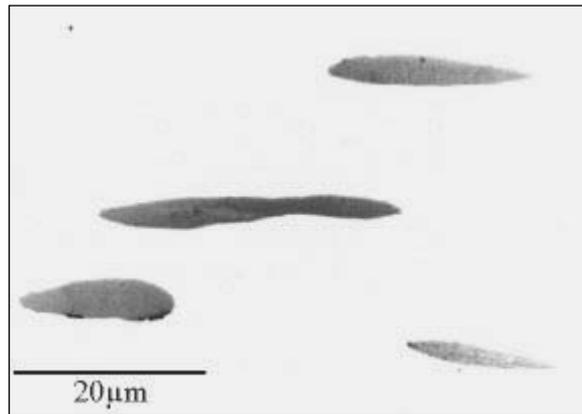


Figura 1.8: Inclusiones de MnS elongadas en la dirección del laminado^{VII}.

En el caso de los aceros con alto contenido de aluminio y azufre, ocurre un fenómeno metalúrgico como resultado de la interacción entre los aluminatos y los sulfuros de calcio. Los aluminatos, por tener punto de fusión más alto, solidifican en primera instancia aportando sitios de nucleación para la posterior solidificación de los sulfuros. La morfología resultante se esquematiza en la Figura 1.9.

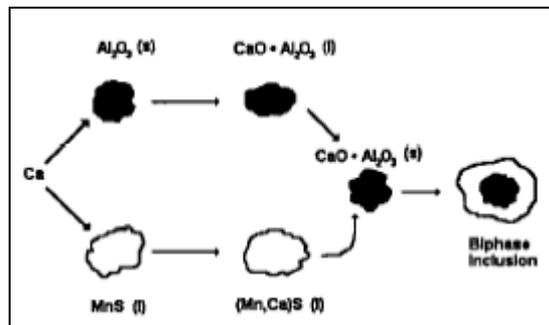


Figura 1.9: Esquemización de la morfología de las inclusiones bifásicas de $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot (Mn,Ca)S$.

Ajuste de temperatura

Al término de la operación en el LF, la temperatura del acero debe ser la adecuada para entrar al tundish. Ésta debe ser de un máximo de 30° por encima de la temperatura de liquidus para asegurar un flujo apropiado al colar. Al final del proceso en el LF la cuchara se cubre apropiadamente, para evitar la pérdida de calor, y es transportada al tundish⁶ de colada continua.

⁶ El tundish es el último recipiente a través del cual fluye el acero líquido antes de ingresar en los moldes de colada continua. Su función es mantener una reserva de metal para mantener alimentados los moldes durante el cambio de cuchara, y de esta forma asegurar la continuidad del proceso.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los estudios fisicoquímicos de las reacciones que tienen lugar en las interfases gas – escoria y escoria – metal, y la medición de propiedades termo y fisicoquímicas involucradas durante el proceso de aceración, han transcurrido durante diferentes etapas en los últimos 60 años^{VIII}. Entre estas reacciones se destaca la transferencia de fósforo entre el metal y la escoria.

En la literatura se presentan diferentes reacciones propuestas para explicar la defosforación del baño metálico en presencia de una escoria. El presente capítulo se divide en cinco secciones. En la primera se realiza un breve repaso de los parámetros termodinámicos necesarios para describir el proceso. En la segunda parte se resumen las reacciones propuestas a través de los años para explicar el fenómeno de defosforación. En la tercera parte se revisan los modelos predictivos del comportamiento del fósforo de mayor aceptación. Estos modelos están orientados a determinar la concentración de fósforo de equilibrio en función de la temperatura y la composición de la escoria. En la cuarta sección se desarrolla el enfoque cinético del fenómeno. Por último, en la quinta sección se describen los mecanismos de captación y transferencia de fósforo.

2.1 TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO

Durante el proceso de aceración, los reactivos y productos de las diferentes reacciones que tienen lugar, se encuentran en forma de solución. La *actividad* de un componente i en solución es el parámetro que se utiliza para definir su estado, es decir, es una medida de la tendencia de los átomos de i a dejar la solución^{IX}. La actividad se define como:

$$a_i = \gamma_i \times N_i \quad (2.1)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i y N_i su fracción molar. El coeficiente de actividad generalmente se determina experimentalmente.

Las escorias pueden considerarse soluciones concentradas, por lo tanto las actividades de sus componentes (mezclas de óxidos) pueden aproximarse con la *Ley de Raoult*:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} \cong 1 \quad (2.2)$$

es decir, la actividad de la especie i se aproxima a su concentración molar.

Cuando la concentración de soluto es muy diluida, como es el caso de los elementos disueltos en el baño metálico, las actividades de los componentes siguen la *Ley de Henry*^X:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} \cong \text{constante} \quad (2.3)$$

La actividad de Henry h_i se utiliza para el cálculo de energía libre y se calcula como:

$$h_i = f_i(\text{wt}\%)_i \quad (2.4)$$

donde h_i es la actividad de Henry, f_i el coeficiente de actividad de Henry y $(\text{wt}\%)_i$ la concentración en masa de la especie i en solución. Esta actividad tiene como característica que, para soluciones diluidas con comportamiento ideal, el coeficiente de actividad f_i es igual a 1.

2.2 REACCIÓN DE DEFOSFORACIÓN

Los primeros estudios, realizados hacia fines de la década del 40, se basaban en la teoría molecular de la escoria. *Balajiva* desarrolló su modelo termodinámico proponiendo la siguiente reacción:



La información experimental recopilada durante sus ensayos fue interpretada en función de la relación bajo condiciones de equilibrio^{XII}:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{(\text{P}_2\text{O}_5)}}{a_{[\text{P}]}^2 a_{(\text{FeO})}^5} \quad (2.6)$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{\gamma_{(\text{P}_2\text{O}_5)} N_{(\text{P}_2\text{O}_5)}}{f_{[\text{P}]}^2 [\text{P}]^2 \gamma_{(\text{FeO})}^5 N_{(\text{FeO})}} \quad (2.7)$$

La ecuación 2.7 puede reordenarse, agrupando los términos que se pueden medir experimentalmente de la siguiente manera:

$$\frac{(\text{P}_2\text{O}_5)}{[\text{P}]^2 (\text{FeO})^5} = \frac{K_{\text{eq}} f_{[\text{P}]}^2 \gamma_{(\text{FeO})}^5 C_{(\text{FeO})}^5}{\gamma_{(\text{P}_2\text{O}_5)} C_{(\text{P}_2\text{O}_5)}} \quad (2.8)$$

donde $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ y C_{FeO} son constantes que relacionan las fracciones molares $N_{\text{P}_2\text{O}_5}$ y N_{FeO} con los pesos moleculares⁷.

El término de la izquierda de la ecuación 2.8 se denomina *capacidad de fosfato*, la cual relaciona la habilidad de la escoria para remover fósforo desde

⁷ C_i se calcula mediante la siguiente expresión $C_i = PM_i \sum \frac{(\text{wt}\%)_i}{PM_i}$ donde $(\text{wt}\%)_i$ es el porcentaje en peso del óxido i y PM_i su peso molecular.

el baño con su temperatura y composición^{XVI}. La capacidad de fosfato se define:

$$K_p = \frac{(P_2O_5)}{[P]^2(FeO)^5} \quad (2.9)$$

En la ecuación 2.8 se puede observar que la capacidad de fosfato depende principalmente de la composición de la escoria y de la temperatura (por la presencia de la constante de equilibrio K_{eq}). En menor medida, también depende de la composición del baño ($f_{[P]}$). Por lo tanto, midiendo la capacidad de fosfato para distintas condiciones de composición y temperatura es posible derivar correlaciones para el término de la derecha de la ecuación (2.8)^{XIII}.

Paralelamente *Turkdogan & Pearson* estimaron el coeficiente de actividad del P_2O_5 en escorias complejas. La estimación se basa en una aproximación de la energía libre del pentóxido de fósforo tras suponer la siguiente reacción^{XIV}:

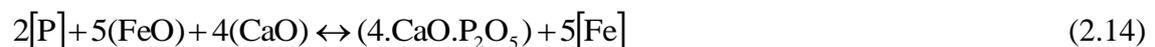
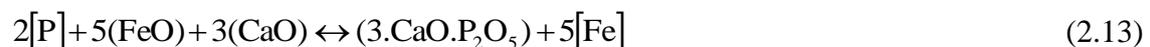


$$K_{eq} = \frac{a_{(P_2O_5)}}{a_{[P]}^2 a_{[O]}^5} \quad (2.11)$$

En este caso la capacidad de fosfato se define como:

$$K_p = \frac{(P_2O_5)}{[P]^2 [O]^5} = \frac{K_{eq} f_{[P]}^2 f_{[O]}^5}{\gamma_{(P_2O_5)} C_{(P_2O_5)}} \quad (2.12)$$

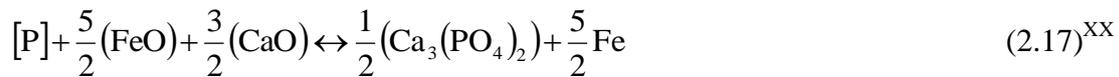
La defosforación con escorias ricas en CaO fue estudiada por *Ban-ya & Matoba* quienes propusieron los siguientes equilibrios^{XV}:



$$K_p = \frac{(P_2O_5)^3}{[P]^2(FeO)^5(CaO)^3} \quad (2.15)$$

A partir de su trabajo, se han desarrollado numerosos estudios acerca de la influencia del CaO en la reacción de defosforación que intentan explicar los mecanismos actuantes. En la sección 2.5 se describen aquellos de mayor aceptación.

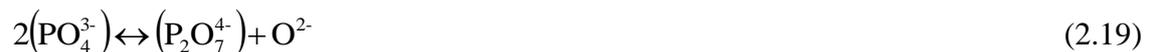
Las reacciones 2.5, 2.10, 2.13 y 2.14 se enmarcan, tal como se mencionó, en la teoría molecular de la escoria. Las corrientes surgidas a partir de la década del 70 asumieron que el fósforo presente en la escoria lo hace en forma iónica. Como consecuencia se formularon otras expresiones para la reacción:



Donde [P] y [O] representan la concentración de fósforo y oxígeno disueltos en el acero y (O^{2-}) la concentración de iones oxígeno disueltos en la escoria, la cual es proporcional a la basicidad de la misma. Asumiendo que todo el fósforo presente en la escoria se encuentra en forma de iones (PO_4^{3-}) , la capacidad de fosfato para la ecuación 2.15 queda definida como^{XVI}:

$$K_p = \frac{(PO_4^{3-})}{[P][O]^{5/2}} \quad (2.18)$$

Cabe aclarar que si bien las ecuaciones 2.15, 2.16 y 2.17 fueron planteadas considerando al monómero orto-fosfato (PO_4^{3-}) como la única unidad estructural de fósforo en la escoria, se ha demostrado la coexistencia con el dímero piro-fosfato $(P_2O_7^{4-})$ en escorias ricas en fósforo^{XVI, XVIII}. La dimerización del orto-fosfato puede expresarse como:



A pesar de que se acepta que la defosforación ocurre a partir de una disociación iónica en la escoria, en general se utilizan por simplicidad los modelos moleculares para desarrollar distintos análisis. Por otro lado, tanto las iónicas como las moleculares concuerdan en tres premisas generales para favorecer la reacción de defosforación^{XX}:

1. Se necesita una escoria fuertemente básica para tomar fósforo desde el metal.
2. Debe existir una alta actividad de oxígeno para forzar al fósforo desde el baño hacia la escoria.
3. Bajas temperaturas favorecen la defosforación.

Otro parámetro utilizado para estimar la capacidad de remoción de fósforo de la escoria es el *coeficiente de partición de fósforo* (L_p). Este coeficiente se define como:

$$L_p = \frac{(P)}{[P]} \quad (2.20)^{XIV}$$

Combinando la ecuación 2.20 con 2.12 y 2.18 se obtiene respectivamente:

$$L_p = K_p [O]^5 \quad (2.21)$$

$$L_p = K_p [O]^{5/2} \quad (2.22)$$

Como puede observarse en las ecuaciones anteriores, el grado de defosforación (L_p) aumenta al aumentar la actividad de oxígeno del baño.

2.3 REVISIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS

Si bien las reacciones planteadas en el punto anterior son correctas desde el punto de vista conceptual, sus constantes de equilibrio no pueden determinarse puesto que es imposible medir experimentalmente la actividad de un ion en particular. Más allá de esto, se desarrollaron relaciones de equilibrio empíricas sobre la base de los modelos estructurales iónicos. Estas, sólo son de interés teórico, ya que su aplicación es limitada y dificultosa en comparación con aquellos modelos que representan el equilibrio en términos de propiedades termodinámicas medibles^{VIII}. Por lo tanto, las relaciones de equilibrio entre metal y escoria suelen ser expresadas en función de concentraciones de reactivos y productos.

Se han realizado numerosos estudios para estimar la partición de fósforo entre metal y escoria. Algunos se basan en el modelado empírico de datos de laboratorio o industriales, y otros tienen una base más teórica. A continuación se presenta un resumen de los modelos más representativos divulgados en la bibliografía.

Modelo de Balajiva^{XXI}

A finales de la década del 40, *K. Balajiva* estudió el comportamiento del fósforo en el sistema metal-escoria utilizando un horno de arco eléctrico de escala de laboratorio. Su procedimiento consistió en fundir 600 gr. de acero y 200 gr. de escoria saturada en MgO de distintas composiciones^{XII}. Tras plantear la reacción según la ecuación 2.5, encontró que los factores determinantes de la defosforación son los contenidos de FeO, CaO y P₂O₅.

A partir de sus resultados experimentales derivó su relación de equilibrio empírica:

$$\log(K_p) = 11,80 \log(CaO) - C \quad (2.23)$$

donde "C" es una constante que depende de la temperatura del fundido⁸. Posteriormente repitió la misma experiencia a diferentes temperaturas para determinar la dependencia de la reacción con la temperatura:

⁸ C = 21,13; 21,51 y 21,92 para las temperaturas 1550; 1985 y 1635 °C respectivamente.

$$\log (K_p) = 11,80 \log (\text{CaO}) - 0,0089 \times T - 6,245 \quad (2.24)$$

Combinando ecuaciones 2.24 y 2.9 y despejando se obtiene:

$$\log [P] = \frac{1}{2} [\log (P_2O_5) - 11,80 \log (\text{CaO}) - 5 \log (\text{FeO}) + 0,0089 \times (T - 100) - 6,245]^9 \quad (2.25)$$

Modelo de Healy^{XXII}

En 1970, *Healy* desarrolló su trabajo asumiendo que las propiedades del sistema binario CaO-P₂O₅ pueden ser extrapoladas a sistemas de escorias complejas sin introducir un error significativo. Este modelo es muy utilizado ya que es simple, y brinda una buena estimación del coeficiente de partición del fósforo en sistemas de escorias CaO-Fe_tO-SiO₂ con cantidades acotadas de MgO, MnO y Al₂O₃. El coeficiente de partición propuesto es el siguiente:

$$\log \frac{(P)}{[P]} = \frac{22350}{T} + 0,08 \times (\text{CaO}) + 2,5 \log (\text{Fe}_t) - 16 \pm 0,4 \quad (2.26)$$

Modelo de Turkdogan^{XII}

A principios de 1950, *Turkdogan* y *Pearson*, utilizando información experimental recopilada por *Balajiva*, estimaron el coeficiente de actividad del P₂O₅ en escorias complejas. Esta aproximación se basa en la energía libre de formación hipotética de P₂O₅ puro según la ecuación 2.10. Para esta reacción, *Turkdogan* definió la capacidad de fosfato como:

$$K_p = \frac{(P)}{[P]} \times [O]^{-2.5} \quad (2.27)$$

Posteriormente, luego de recopilar datos de planta y estudios previos, postuló la siguiente correlación:

$$\log (K_p) = \frac{21740}{T} - 9,87 + 0,071 \text{ BO} \quad (2.28)$$

Donde BO es la suma de óxidos básicos definida como:

$$\text{BO} = (\text{CaO}) + (\text{CaF}_2) + 0,3(\text{MgO}) \quad (2.29)$$

⁹ Luego de reproducir las experiencias de *Balajiva* con un equipo similar, *Ward & Pathy* descubrieron que debido a un error en la posición de las termocuplas, las temperaturas medidas por *Balajiva* eran 100°C menores a las reales. *Ward* propuso la corrección de la ecuación al introducir el término (T-100 °C).

Combinando las ecuaciones 2.27, 2.28 y 2.29 se obtiene la expresión del fósforo de equilibrio:

$$\log [P] = \log(P) - \frac{21740}{T} - 2,5 \log [O] + 9,87 - 0,071 \times [(CaO) + (CaF_2) + 0,3(MgO)] \quad (2.30)$$

Modelo de Suito^{XI,XIV}

Tres décadas después de que *Turkdogan* formulara su modelo, hacia 1981 *H. Suito & R. Inoue* realizaron modificaciones en la correlación basándose en su estudio de comportamiento del fósforo con escorias CaO-SiO₂-FeO saturadas en MgO. Las modificaciones propuestas están orientadas hacia la influencia que ejercen componentes de la escoria tales como MgO, MnO, CaF₂ y Al₂O₃ sobre la distribución de fósforo en el sistema escoria-metal.

La versión modificada de la ecuación de *Balajiva* se muestra a continuación:

$$\log [P] = \frac{1}{2} \left[\log (P_2O_5) - 5 \log (Fe_tO) - 0,145 [(CaO) + 0,3(MgO) - 0,5(P_2O_5) + 0,3(MnO) + 1,2(CaF_2) - 0,2(Al_2O_3)] - \frac{22810}{T} + 20,51 \right] \quad (2.31)$$

De manera similar, *Suito* también introdujo modificaciones en el modelo de *Healy* obteniendo la siguiente ecuación:

$$\log [P] = \log (P_2O_5) - \frac{5}{2} \log (Fe_tO) - 0,072 [(CaO) + 0,3(MgO) + 0,6(P_2O_5) + 0,2(MnO) + 1,2(CaF_2) - 0,5(Al_2O_3)] - \frac{11570}{T} + 10,52 \quad (2.32)$$

En la bibliografía existen otros modelos predictivos^{XVI,XVII} fundamentados en el concepto de *basicidad óptica*¹⁰ que no son tenidos en cuenta en el presente trabajo.

2.4 CINÉTICA DE DEFOSFORACIÓN

Para tener un panorama completo de la reacción de defosforación, es imprescindible conocer la cinética de la misma. El estudio de la cinética de transferencia de masa de la reacción del fósforo se inició a partir de 1970, es decir, tres décadas después del desarrollo de la termodinámica.

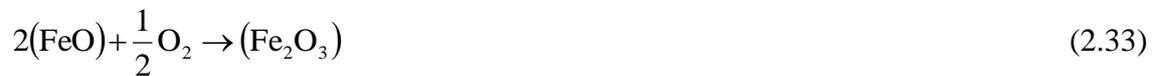
Las reacciones que tienen lugar durante el proceso de aceración son complejas, puesto que ocurren en fases heterogéneas. Las velocidades de

¹⁰ La basicidad óptica se calcula en forma teórica en función de las densidades electrónicas de los óxidos presentes en la escoria. En sí es una medida del poder de transferencia de electrones del oxígeno presente en la escoria.

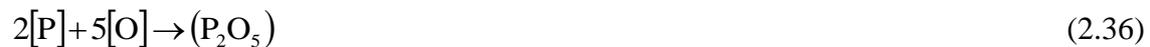
reacción son controladas por la transferencia de calor y masa, que a su vez están influenciadas por el flujo de *momentum*^{XXIII}.

Para explicar la defosforación, es necesario tomar en cuenta el sistema de reacciones que están relacionadas, y que de alguna manera la limitan. Considerando el siguiente sistema^{XXIV}:

En la interfase gas – escoria:



En la interfase escoria – metal:



Los pasos controlantes de la velocidad de reacción son^{XXIV}:

1. transferencia de O_2 a la interfase gas – escoria.
2. transferencia de FeO a la interfase gas – escoria.
3. reacción química (2.33) en la interfase gas – escoria.
4. transferencia de Fe_2O_3 desde la interfase gas – escoria hasta el seno de la escoria.
5. transferencia de P desde el seno del metal hasta la interfase gas – escoria.
6. transferencia de FeO desde el seno de la escoria hasta la interfase escoria – metal.
7. transferencia de Fe_2O_3 desde el seno de la escoria hasta la interfase escoria – metal.
8. reacción de oxidación del fósforo (2.36) en la interfase escoria – metal.
9. transferencia de P_2O_5 desde la interfase escoria – metal hasta el seno de la escoria.

Teniendo en cuenta que todos los eventos ocurren a altas temperaturas, las reacciones químicas son rápidas, por lo tanto se descartan como pasos controlantes de la reacción global. Por otro lado, dado que el $[\text{O}]$ puede ser suministrado a la interfase tanto desde el seno del metal como de la disociación del óxido de hierro en la escoria, es muy probable que el paso controlante de la reacción global sea la transferencia de masa del fósforo, ya sea en fase líquida ó en la escoria^{XX,XXI}.

En la figura 2.1 se esquematiza la concentración de fósforo en el metal y en la escoria en un sistema limitado por la transferencia de masa del fósforo.

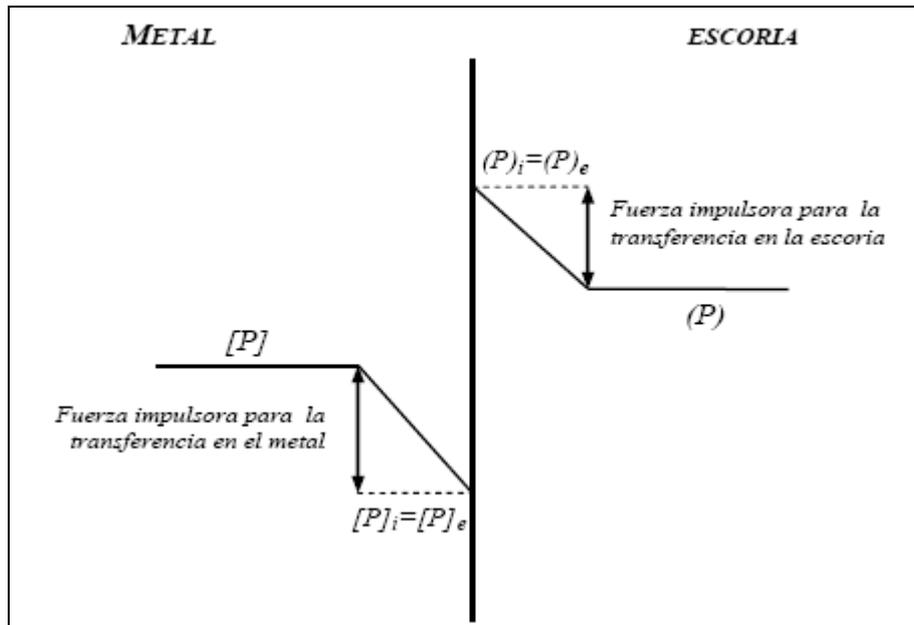


Figura 2.1: Perfil de concentración de fósforo en metal y escoria de un sistema limitado por la transferencia de fósforo.

Si asumimos que el paso controlante de la reacción es la transferencia de masa de fósforo en las fases metal y escoria, la velocidad de defosforación está representada por^{XXIV}:

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{A}{W_m} k_m \rho_m ([P] - [P]_i) \tag{2.37}$$

$$-\frac{d(P)}{dt} = \frac{A}{W_s} k_s \rho_s ((P)_i - (P)) \tag{2.38}$$

donde los subíndices *m* y *s* significan metal y escoria respectivamente, *k* es el coeficiente de transferencia de masa, *p* es la densidad, *A* es el área interfacial, *W* es el peso de cada fase y el subíndice *i* indica interfase escoria – metal. Asumiendo que la cantidad de fósforo total en el sistema es constante, se cumple:

$$\frac{d(P)}{dt} W_s = \frac{d[P]}{dt} W_m \tag{2.39}$$

Reemplazando 2.39 en 2.37 y 2.38 e igualando se obtiene:

$$k_s \rho_s ((P)_i - (P)) = k_m \rho_m ([P] - [P]_i) \tag{2.40}$$

Asumiendo que en la interfase escoria – metal la concentración de fósforo es la concentración de equilibrio, luego:

$$[P]_i = [P]_e \tag{2.41}$$

$$(P)_i = (P)_e \tag{2.42}$$

$$L_p = \frac{(P)_i}{[P]_i} \quad (2.43)$$

Reemplazando 2.43 en 2.40, es posible expresar $[P]_i$ en función de la concentración de fósforo en el seno del metal y en la escoria:

$$[P]_i = \frac{k_m \rho_m [P] + k_s \rho_s (P)}{k_m \rho_m + k_s \rho_s L_p} \quad (2.44)$$

Reemplazando 2.44 en 2.37 y operando:

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{A}{W_m} k' \rho_m \left([P] - \frac{(P)}{L_p} \right) \quad (2.45)$$

Donde k' es el coeficiente de transferencia de masa global que se define como:

$$k' = \frac{k_m k_s \rho_s L_p}{k_m \rho_m + k_s \rho_s L_p} \quad (2.46)$$

Este coeficiente resulta muy útil dentro del estudio, puesto que la determinación de los coeficientes de transferencia del metal y la escoria en forma individual es muy difícil.

2.5 MECANISMOS DE DEFOSFORACIÓN EN ESCORIAS HETEROGÉNEAS

Con el fin de minimizar el desgaste erosivo del material refractario que constituye a las paredes del horno, se utilizan escorias bajo estado de equilibrio sólido/líquido; es decir saturado con el refractario. Sin embargo, este tipo de escorias heterogéneas presentan inconvenientes para llevar a cabo un correcto refinamiento, por lo que resulta necesario agregarlas en grandes cantidades.

La principal diferencia entre las escorias heterogéneas y las convencionales (líquidas), consiste en que en las primeras ocurre un fenómeno de transferencia de fósforo desde la fase líquida hacia la sólida. De esta manera el P_2O_5 se estabiliza, disminuyendo su energía libre y su concentración en la fase líquida, por lo tanto aumenta la fuerza impulsora de remoción de fósforo desde el baño metálico. La eficiencia del sistema global se ve beneficiada desde el punto de vista de la defosforación.

La transferencia de fósforo desde la fase líquida (escoria) puede estar orientada hacia partículas de $2CaO \cdot SiO_2$ o hacia partículas de CaO (mesofase).

Transferencia de P hacia partículas de $2CaO.SiO_2$ ^{xxv,xxvi}

El fósforo se disuelve en partículas de $2CaO.SiO_2$ como $3CaO.P_2O_5$, y se presenta en la escoria como una solución sólida de $2CaO.SiO_2 - 3CaO.P_2O_5$. Las partículas, a su vez, pueden estar presentes en forma aisladas (~ 20-50 μm) o en clusters, lo que determina ciertas diferencias en cuanto a su comportamiento.

En la figura 2.2 se muestran análisis P-K α realizados sobre las secciones transversales en muestras de partícula aislada (fig. 2.2a) y cluster de partícula (fig. 2.2b). Las partículas aisladas tienen la capacidad de absorber fósforo en todo su *bulk*, por lo tanto el contenido de fósforo es constante a través de su sección transversal, tal como se observa en la figura 2.2a. Por el contrario, los clusters sólo pueden solubilizar fósforo en su anillo periférico, lo que disminuye la eficiencia de captación del $2CaO.SiO_2$.

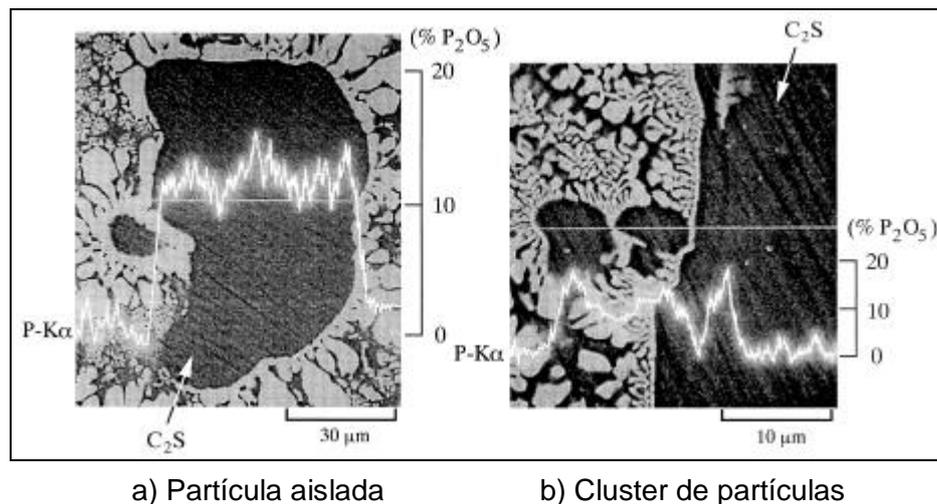


Figura 2.2: Análisis P-K α sobre grano de $2CaO.SiO_2$ en: a) partícula aislada y b) cluster de partículas (sistema escoria: 70% Fe_2O_3 - 15% CaO - 10% SiO_2 - 5% P_2O_5 , mesofase/escoria=1/10, 1673 °K, 5 seg.)

La absorción de fósforo en partículas aisladas es muy rápida (~ 5 seg.) e independiente de la temperatura, composición de la escoria y contenido de P_2O_5 inicial. Por otro lado, la distancia de penetración en los clusters es muy pequeña (~5 μm) y casi independiente del tiempo. Esto se debe a que el contenido de P_2O_5 de la escoria en contacto con el cluster disminuye rápidamente, produciendo una disminución en la fuerza impulsora de penetración.

Para el caso de escorias pobres en SiO_2 y ricas en Fe_2O_3 , se observa un desprendimiento de pequeños granos de $2CaO.SiO_2 - 3CaO.P_2O_5$ desde la superficie de la partícula de $2CaO.SiO_2$. La figura 2.3 muestra un esquema del modelo propuesto para explicar este fenómeno:

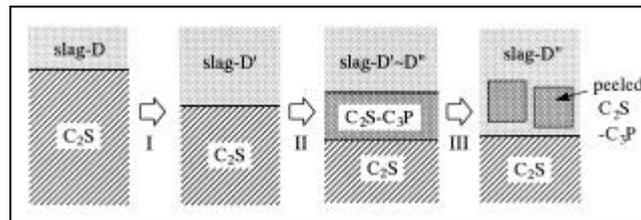


Figura 2.3: Diagrama de la secuencia de reacción en la interfase $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ /escoria.

Etapa I: disolución de CaO y SiO_2 desde la superficie de la partícula (la composición de la escoria varía de D a D').

Etapa II: CaO y P_2O_5 de la escoria se disuelven en la partícula promoviendo la formación de la solución sólida $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$ (la composición de la escoria varía de D' a D'').

Etapa III: las capas de solución sólida se desprenden de la superficie de la partícula.

Transferencia de P hacia partículas de CaO ^{xxvii}

En presencia de escorias tipo $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{Fe}_t\text{O}.\text{P}_2\text{O}_5$ las partículas de CaO reaccionan superficialmente al desarrollar una capa externa de solución sólida de composición $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$. En una segunda etapa, la escoria penetra a través de los espacios entre los granos de $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$, y genera una capa intermedia de escoria líquida rica en $\text{CaO}.\text{Fe}_t\text{O}$ con una pequeña concentración de P_2O_5 en equilibrio con $2\text{CaO}.\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5$.

En la figura 2.4 se muestran imágenes de SEM de muestras tomadas a los 30 segundos y 5 minutos junto con la esquematización del mecanismo.

La capa de $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ se desarrolla en un tiempo muy corto, su espesor es de alrededor de $90 \mu\text{m}$ y no varía con el tiempo. A su vez, el contenido de P_2O_5 es constante (6%) en toda la capa y se alcanza rápidamente.

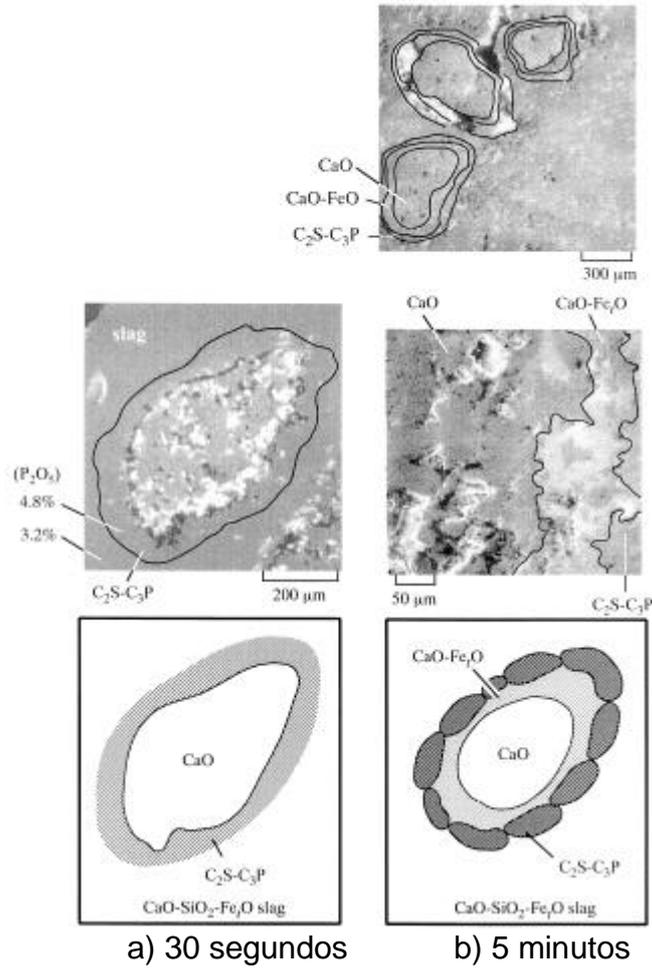


Figura 2.4: Imagen de SEM e ilustración de la reacción de una partícula de CaO con una escoria tipo CaO-SiO₂-Fe_tO-P₂O₅.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SEGUIMIENTO REALIZADO EN PLANTA

Se siguieron un total de 40 coladas durante las cuales se extrajeron muestras de acero y escoria en hornos y LF. Asimismo, se registraron los tiempos de extracción y las mediciones de temperatura y actividad de oxígeno correspondientes. Por otro lado se monitorearon otras variables de operación a través del sistema de control de la planta.

En la tabla 3.1 se describen las distintas variables contempladas durante el seguimiento, su descripción y forma de obtención.

VARIABLE	OBTENCIÓN
Composición muestras de acero ordinarias	Extraído del sistema de información de la planta
Composición muestra de acero extraordinaria	Toma de muestra inmediatamente antes del sangrado. Análisis espectrométrico de P, Si, Mn, Cr, C, Ni, Cu y Mo.
Composición de escorias de Horno y LF	Toma de muestra inmediatamente luego del sangrado, ingreso y egreso de LF. Análisis por Fluorescencia de Rayos X de P_2O_5 , Fe_2O_3 , SiO_2 y CaO
Temperatura y Actividad de Oxígeno	Registrado en planta al momento de la medición
Kg. sangrados en cuchara	Extraído del sistema de información de la planta
Coladas Tap Hole	Extraído del sistema de información de la planta
Cantidad de cal	Extraído del sistema de información de la planta
Agregado de ferroaleaciones	Extraído del sistema de información de la planta
Ley de ferroaleaciones	Se consideró el valor aceptado históricamente por el sector
Contenido de P en ferroaleaciones	Se registraron los valores de control de calidad realizados al ingreso de las mismas a la planta
Escuadra de turno	Extraído del sistema de información de la planta
Angulo de basculación del horno	Extraído del sistema de información de la planta
Proporción de chatarra y Fe esponja	Extraído del sistema de información de la planta
Pie líquido remanente	Extraído del sistema de información de la planta

Tabla 3.1: Variables contempladas en el seguimiento y su obtención.

3.2 METODOLOGÍA DE MUESTREO

El punto crítico a la hora de tomar muestras a lo largo de un proceso industrial es mantener, dentro de lo posible, la reproducibilidad de condiciones entre muestras. Si bien en general resulta imposible trazar un paralelismo exacto entre muestra y muestra, es fundamental plantear y respetar una metodología para extraer conclusiones confiables.

En el presente trabajo se llevó a cabo un muestreo muy riguroso en este sentido. Ante cualquier anomalía en la ruta de proceso, la colada se descartaba como muestra del seguimiento.

3.2.1 MUESTREO EN HORNO

Las muestras tomadas y las mediciones realizadas en los hornos se detallan en la tabla 3.2. En la figura 3.1 se muestran los puntos de muestreo citados.

No	MUESTRA / MEDICIÓN	MOMENTO DE MUESTREO
1	Acero y Temperatura	Luego de completar la carga de cal
2	Actividad de Oxígeno	Etapa de calentamiento final
3	Acero y Temperatura	Inmediatamente antes del sangrado
4	Escoria	Inmediatamente después del sangrado

Tabla 3.2: Muestras y mediciones realizadas en el horno eléctrico de fusión.

1. Muestra de acero y temperatura: se realiza en todas las coladas (muestra ordinaria). Forma parte del control de calidad del proceso, ya que le permite al operador determinar si la composición de la colada se mantiene dentro de los límites de especificación.
2. Medición de actividad de oxígeno y temperatura: también se realiza en todas las coladas. La actividad de oxígeno es fundamental para establecer la cantidad de aluminio a agregar durante el sangrado para calmar el acero. La temperatura, por su parte, debe mantenerse entre ciertos límites para que la colada ingrese en óptimas condiciones al LF.
3. Muestra de acero y temperatura: propia del seguimiento (extraordinaria). Se buscó medir la composición del acero sangrado.
4. Muestra de escoria: propia del seguimiento (extraordinaria). Se buscó medir la composición de la escoria de fin de proceso.

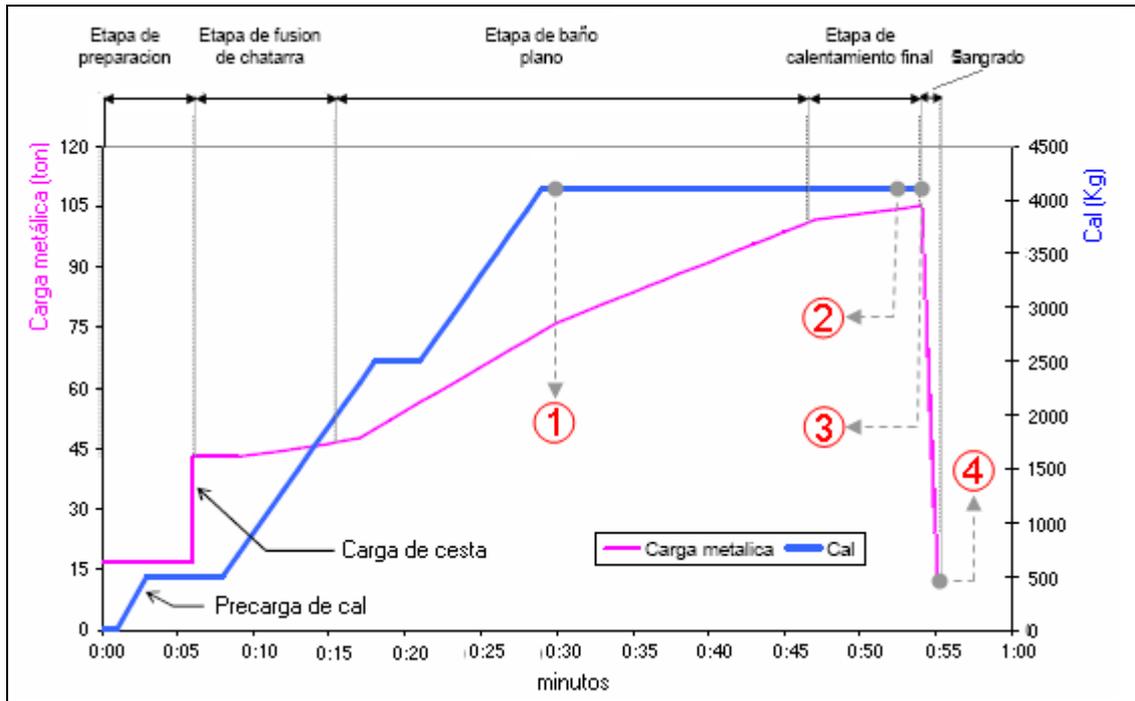


Figura 3.1: Esquema de carga metálica y cal en horno - Puntos de extracción de muestras 1 – 4.

En esta instancia se procuró que la extracción de la probeta de acero de final de colada fuese lo más cercana posible al momento del sangrado, de modo de obtener una muestra representativa del producto de fusión. Esto representó un contratiempo en la operación de los hornos, dado que la toma de una muestra de acero demanda unos 2 minutos, situación que perjudicó la eficiencia de los hornos durante el seguimiento.

Los muestreos de acero, temperatura y actividad de oxígeno se realizaron en forma automática mediante un brazo robótico. El mismo se traslada hasta la puerta del horno y despliega una lanza hasta sumergirla en el acero líquido. En el extremo de la lanza se acoplan cartuchos con distintos tipos de sensores en función de la medición a realizar. En la figura 3.2 se muestra un esquema de este mecanismo, y en la figura 3.3 una imagen de la lanza sumergiéndose en el baño metálico.

En el seguimiento se utilizaron dos tipos de cartuchos descartables:

- *Medición de temperatura y actividad de oxígeno (figura 3.4):* consiste en una celda electroquímica para determinación de la actividad de oxígeno, y una termocupla tipo R para medición de temperatura.
- *Toma de muestras de acero y medición de temperatura (figura 3.5):* consta de una termocupla tipo R y una celda de vacío sellada con un metal de bajo punto de fusión. Al entrar en contacto con el acero líquido se funde el sello y por acción del vacío ingresa una muestra de acero a la cámara.

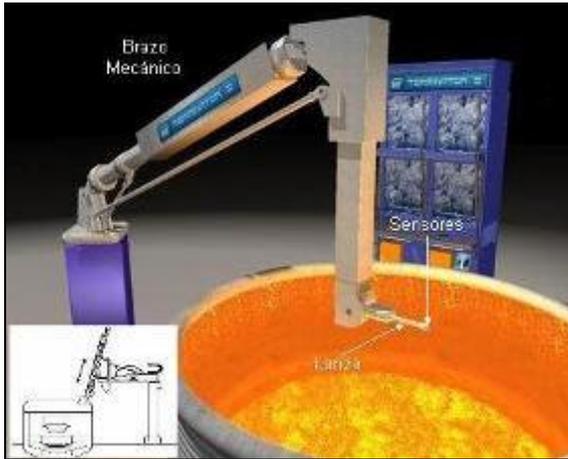


Figura 3.2: Brazo robótico para la extracción de muestras.

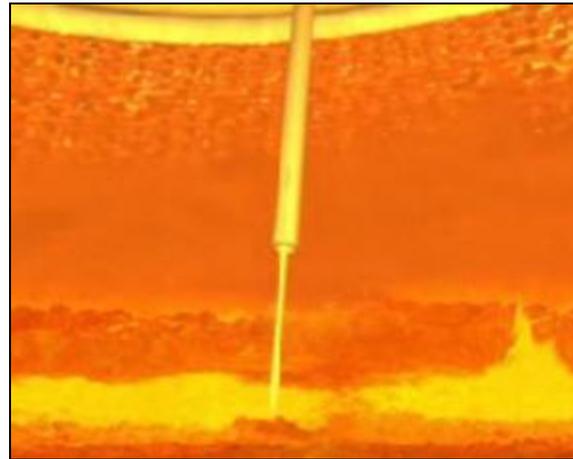


Figura 3.3: Imagen de inmersión de lanza robótica en acero líquido.

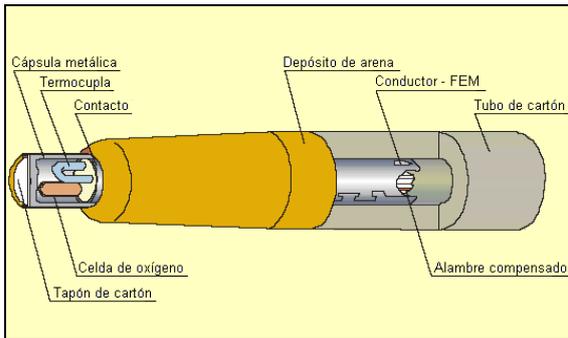


Figura 3.4: Cartucho de medición de temperatura y actividad de oxígeno.



Figura 3.5: Cartucho de muestreo de acero y medición de temperatura.

El muestreo de escoria de horno se realizó por inmersión directa de una varilla de acero. La varilla se introduce manualmente a través del escalino tal como se muestra en la figura 3.6. De esta forma la escoria se adhiere a la varilla y se deja enfriar en forma natural. Una vez que está fría, se retira la escoria sólida de la varilla y se guarda en bolsas cerradas para minimizar el contacto con la humedad ambiente. En el laboratorio, la muestra es finamente molida para su análisis.

Por razones de seguridad, no es posible tomar muestras de escoria antes del sangrado, por lo que se optó por hacerlo inmediatamente después del mismo. En la figura 3.7 se puede observar una muestra de escoria.

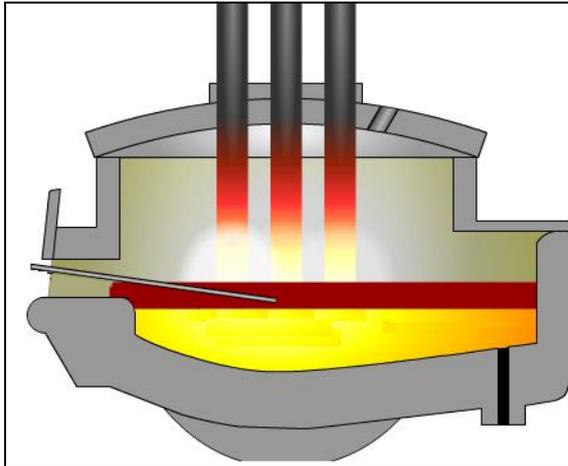


Figura 3.6: Muestreo de escoria de horno.



Figura 3.7: Muestra de escoria de horno.

3.2.2 MUESTREO EN HORNO CUCHARA

En la tabla 3.3 se describen las muestras tomadas y las mediciones registradas en el horno cuchara. En la figura 3.8 se señalan los puntos de muestreo.

No	MUESTRA / MEDICIÓN	MOMENTO DE MUESTREO
1	Acero y Temperatura	Luego del stirring inicial
2	Escoria	Luego del stirring inicial
3	Acero y Temperatura	Al finalizar el período de zona roja
4	Escoria	Al finalizar el período de zona roja

Tabla 3.3: Muestras y mediciones realizadas en el Horno Cuchara

1. Muestra de acero y temperatura: se realiza en todas las coladas. La composición inicial en el horno cuchara es el punto de partida para establecer el tipo y la cantidad de aleantes a agregar.
2. Muestra de escoria: propia del seguimiento. Se busca medir la composición de la escoria de horno cuchara al inicio del proceso de afino, es decir, antes de que se agregue algún aditivo.
3. Muestra de acero y temperatura: se toma en todas las coladas. Es la determinación de la composición final del producto, dado que de aquí en más la misma ya no se modifica.
4. Muestra de escoria: se realiza en todas las coladas. Forma parte del control de calidad de la empresa.

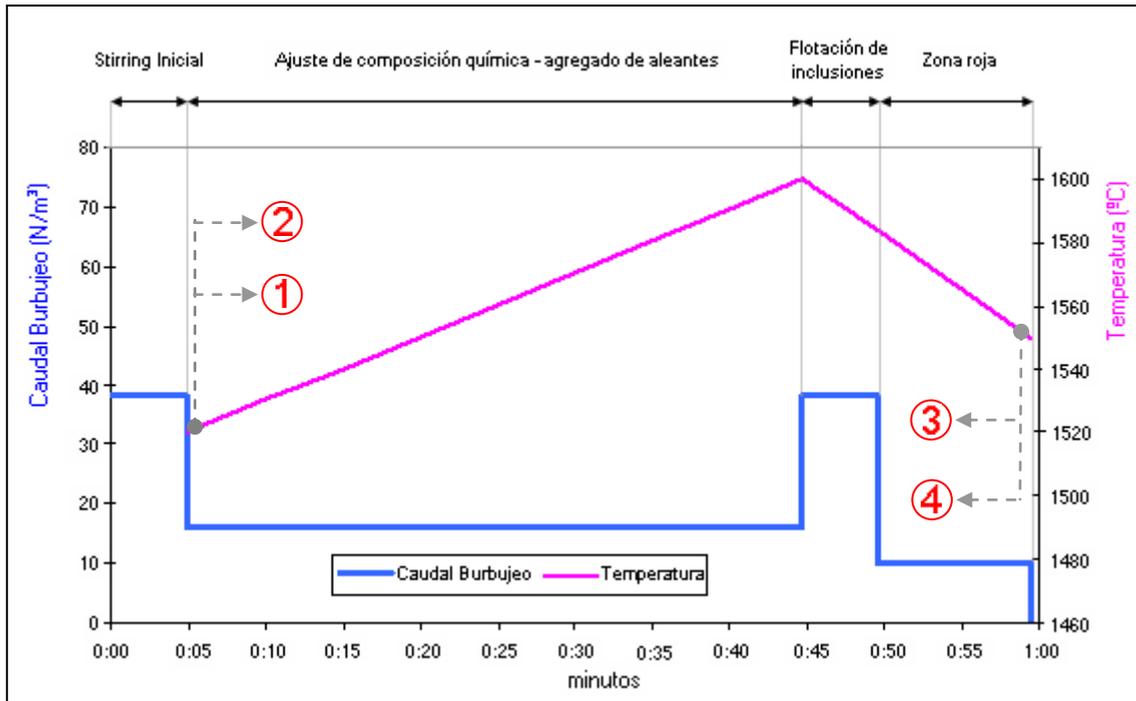


Figura 3.8: Puntos de muestreo en Horno Cuchara.

Tanto las muestras de escoria como las de acero se extrajeron en forma manual, mediante una varilla de acero y una lanza respectivamente.

Los cartuchos utilizados para las muestras de acero y la medición de temperatura son similares a los descritos con anterioridad. Las muestras de escoria, por su parte, fueron almacenadas en bolsas cerradas para evitar el contacto con la humedad ambiente.

3.3 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

Tanto las muestras de acero como las de escoria fueron rotuladas y enviadas al laboratorio de análisis químico de TenarisSiderca.

La composición de las muestras de acero fue determinada por espectroscopía de emisión óptica. En las tablas 3.4 y 3.5 se resumen los datos experimentales obtenidos en el horno eléctrico y en el horno cuchara respectivamente.

DATO	PROMEDIO	DESV. EST.	MÁXIMO	MÍNIMO
P ordinario (ppm)	39	19	90	10
Temperatura _{ord} (°C)	1596	43	1700	1523
P final (ppm)	62	21	130	30
Temperatura _{final} (°C)	1667	32	1730	1566
Actividad de O (ppm)	725	219	1289	400

Tabla 3.4: Valores de fósforo, temperatura y actividad de oxígeno de acero en horno eléctrico.

DATO	PROMEDIO	DESV. EST.	MÁXIMO	MÍNIMO
P inicial (ppm)	106	25	160	60
Temperatura _{ord} (°C)	1577	26	1671	1510
P final (ppm)	108	24	160	60

Tabla 3.5: Valores de fósforo y temperatura de acero en horno cuchara.

Las muestras de escoria fueron molidas y luego sometidas a fluorescencia de rayos X. En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los datos recopilados en horno y LF.

DATO (%)	PROMEDIO	DESV. EST.	MÁXIMO	MÍNIMO
(P ₂ O ₅)	0,64	0,063	0,82	0,52
(FeO)	35,2	5,7	52,4	25,0
(SiO)	13,0	2,0	17,7	9,0
(CaO)	31,5	3,4	37,3	24,6

Tabla 3.6: Composición química de escoria de horno eléctrico de fusión¹¹.

DATO (%)	PROMEDIO	DESV. EST.	MÁXIMO	MÍNIMO
(FeO) inicial	0,66	0,33	1,86	0,32
(FeO) final	0,43	0,20	1,28	0,25

Tabla 3.7: Valores de (Fe_tO) de escoria de horno cuchara.

¹¹ Las concentraciones de MnO, Al₂O₃, MgO y CaF₂ no fueron medidas. Por lo tanto se consideraron las concentraciones históricas de la planta: (MnO=3,8%), (Al₂O₃=4,6%), (MgO=9,8%) y (CaF₂=0%).

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los distintos análisis de interés, con su correspondiente fundamento teórico, y los resultados encontrados en cada caso. A continuación de cada análisis, se realizan discusiones a partir de las cuales se revisa el enfoque y se determina alcance de los mismos.

El capítulo se divide en tres partes. La primera está orientada a describir la importancia práctica de conocer el comportamiento de equilibrio del fósforo en el horno eléctrico. En la segunda sección, se muestran los distintos análisis referidos al proceso de refosforación. Por último se presentan los análisis que se desprenden de la estimación del pasaje de escoria.

4.1 ANÁLISIS DE EQUILIBRIO

La reacción de transferencia de fósforo entre el metal y la escoria es cinéticamente lenta. Por esta razón el agregado de la cal formadora de escoria se realiza, dentro de las posibilidades, en forma rápida. De esta manera el sistema tiene tiempo suficiente para remover el fósforo del acero líquido.

Desde el punto de vista de la refosforación, el carácter lento de la reacción representa una oportunidad de ventaja para evitar la reversión de fósforo desde la escoria hacia el acero. Durante la etapa de fusión de hierro esponja el caudal de agregado del mismo se balancea con el aporte de energía, de forma de fundir la materia prima manteniendo la temperatura lo más baja posible. Tal como se señaló en el Capítulo II, esta baja temperatura previene el proceso de refosforación. Una vez alcanzada la carga objetivo para la colada, se procede a llevar a cabo un rápido aporte de energía previo al sangrado, el cual es necesario para compensar las pérdidas caloríficas que sufrirá el acero por el sangrado, la adición y disolución de ferroaleaciones y la espera para ingresar al horno cuchara. Dado que este calentamiento es corto e intenso, se hace provecho de la cinética lenta de refosforación para evitar, en la mayor medida posible, el pasaje de fósforo desde la escoria hacia el acero.

En la práctica la medición de temperatura se hace en forma discreta, es decir, se toma una primera medición al completar la carga de cal (esto ocurre a unos 30 minutos de iniciar el ciclo) y la segunda medición se realiza recién antes de sangrar (ver Figura 3.1). Este procedimiento impide observar si el comportamiento de la temperatura entre mediciones es el correcto. Para ser más ilustrativo, en la Figura 4.1 se muestran los casos extremos del comportamiento de la temperatura.

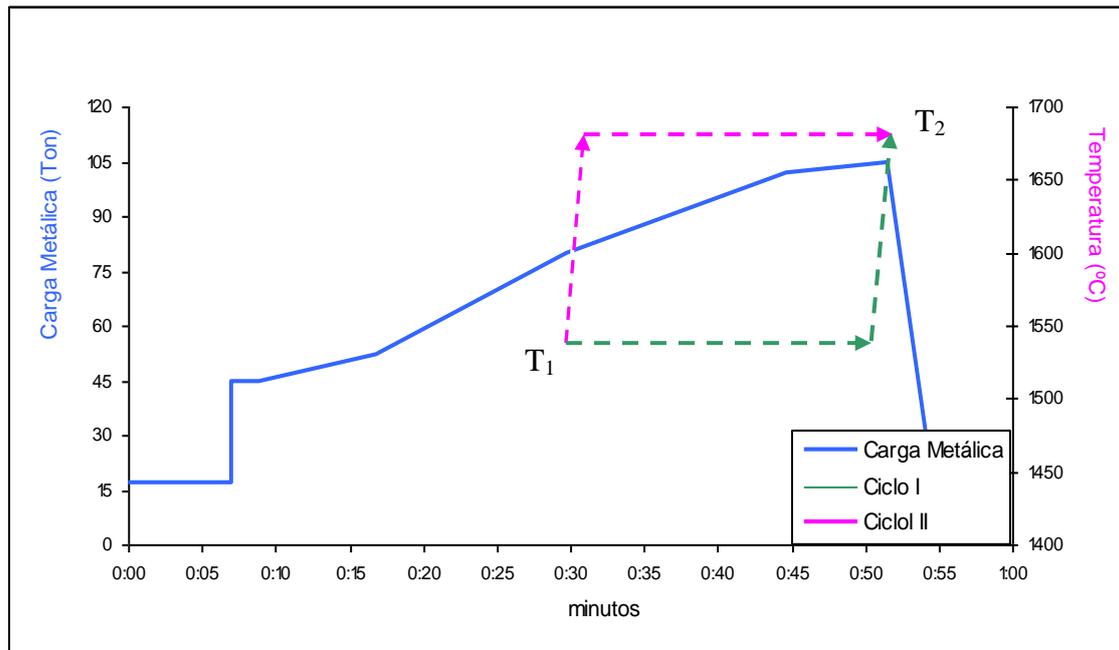


Figura 4.1: Ejemplificación de ciclos térmicos en “zona ciega”.

En ambos casos señalan los mismos valores de temperatura registrados por la práctica, pero es evidente que las evoluciones de temperatura son muy diferentes.

- En el caso I, la temperatura se mantuvo baja durante toda la etapa de fusión, dando lugar a una correcta defosforación del baño. En este caso, teniendo en cuenta la cinética de la transferencia del fósforo entre el metal y la escoria, el contenido del mismo en el acero al momento de sangrar debería estar por debajo del valor de equilibrio.
- En el segundo ciclo el baño permanece a altas temperaturas durante todo el proceso, por lo tanto es de esperar que la concentración de fósforo final en la colada sea alta o cercana a la de equilibrio.

La determinación del valor de fósforo de equilibrio y su comparación con el valor de fósforo obtenido es un modo de establecer si la evolución de la temperatura a lo largo del proceso es eficiente o no.

En la Figura 4.2 se muestran las distribuciones obtenidas con cada modelo en función de la diferencia del fósforo medido y el fósforo calculado. En la Tabla 4.1 se resumen los resultados numéricos. En Anexo VI se enumeran los resultados obtenidos con cada modelo.

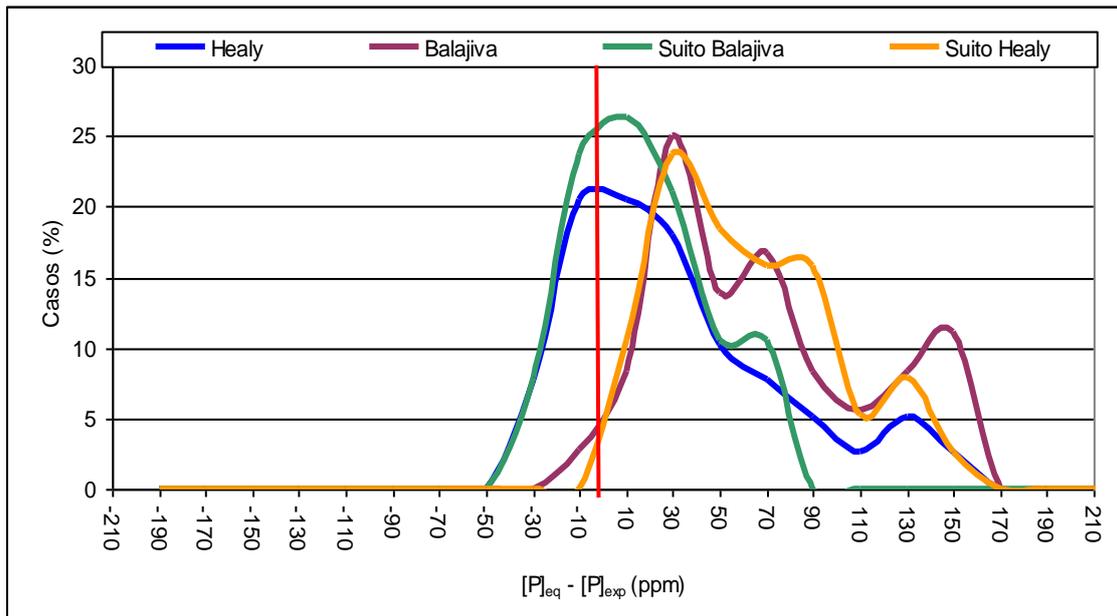


Figura 4.2: Curvas de distribución en función de ($[P]_{eq} - [P]_{exp}$).

MODELO	$[P]_{eq}$ medio	σ ($[P]_{eq}$)	$\Delta[P]_{eq-exp}$ medio	σ ($[P]_{eq-exp}$)
Balajiva	139	55	75	54
Healy	95	45	32	46
Suito - Balajiva	81	26	18	28
Suito - Healy	127	39	63	39

Tabla 4.1: Resultado del contraste entre los valores de los modelos y los valores experimentales.

Dado que los modelos termodinámicos están desarrollados para condiciones de equilibrio, $\Delta[P]_{eq-exp}$ podría considerarse, más que como un “error” del modelo, como una medida del alejamiento del proceso de las condiciones de equilibrio. Si se asume $\Delta[P]_{eq-exp}$ como una desviación del equilibrio, el hecho que la curva de distribución no esté centrada no significa que el modelo no sea apto, sino que puede interpretarse como que el sistema no ha alcanzado el equilibrio. En tal caso, el mejor modelo debiera ser el que presentara una curva de distribución de $\Delta[P]_{eq-exp}$ más esbelta, es decir, el de menor dispersión.

4.2 ANÁLISIS DE REFOSFORACIÓN Y SUS VARIABLES

El proceso de refosforación se divide en dos etapas. La inicial ocurre dentro del horno, más precisamente entre la etapa de fusión y el calentamiento previo al sangrado. La segunda se da al sangrar el horno, es decir en el pasaje del acero líquido desde el horno hacia la cuchara.

La refosforación en el horno (REHO) está afectada por numerosas variables y condiciones de proceso. Entre ellas se destacan la temperatura, la cantidad de cal agregada, la composición química de la escoria y la inyección de oxígeno al baño entre otras. Para cada análisis en particular se resumirá el mecanismo por el cual cada una de estas variables actúa sobre el equilibrio del fósforo.

La refosforación al sangrado (RESA) está determinada por dos sucesos puntuales. El primero es el agregado de ferroaleaciones durante el sangrado. Este agregado se realiza indefectiblemente en todas las coladas. Las ferroaleaciones contienen fósforo como impureza en proporciones que dependen del tipo y origen de la ferroaleación. El segundo suceso que aporta a la refosforación al sangrado es el pasaje de escoria de horno hacia la cuchara. Esta escoria de horno es rica en pentóxido de fósforo, y dadas las condiciones de temperatura y composición química de la escoria de cuchara, el fósforo indefectiblemente revierte en su totalidad al baño líquido. Por lo tanto la refosforación al sangrado está determinada por la cantidad y el tipo de ferroaleaciones a agregar, y por la cantidad de escoria de horno que pasa hacia la cuchara y su composición.

4.2.1 CUANTIFICACIÓN DE REFOSFORACIÓN

El primer punto de relevancia es determinar y discriminar el nivel de refosforación a lo largo del proceso.

Para determinar la refosforación en horno se realizó una simple comparación entre el contenido de fósforo de la muestra ordinaria y extraordinaria.

$$\Delta P_{\text{HORNO}} = P_{\text{EXT}} - P_{\text{ORD}} \tag{4.1}$$

El valor de la refosforación al sangrado está dado por la diferencia del contenido de fósforo de la muestra previa al sangrado, y la concentración del mismo en la primera muestra de LF.

$$\Delta P_{\text{SANGRADO}} = P_{\text{LF0}} - P_{\text{EXT}} \tag{4.2}$$

En la Figura 4.3 se muestran las distribuciones obtenidas. En la Tabla 4.2 se resumen los resultados de refosforación.

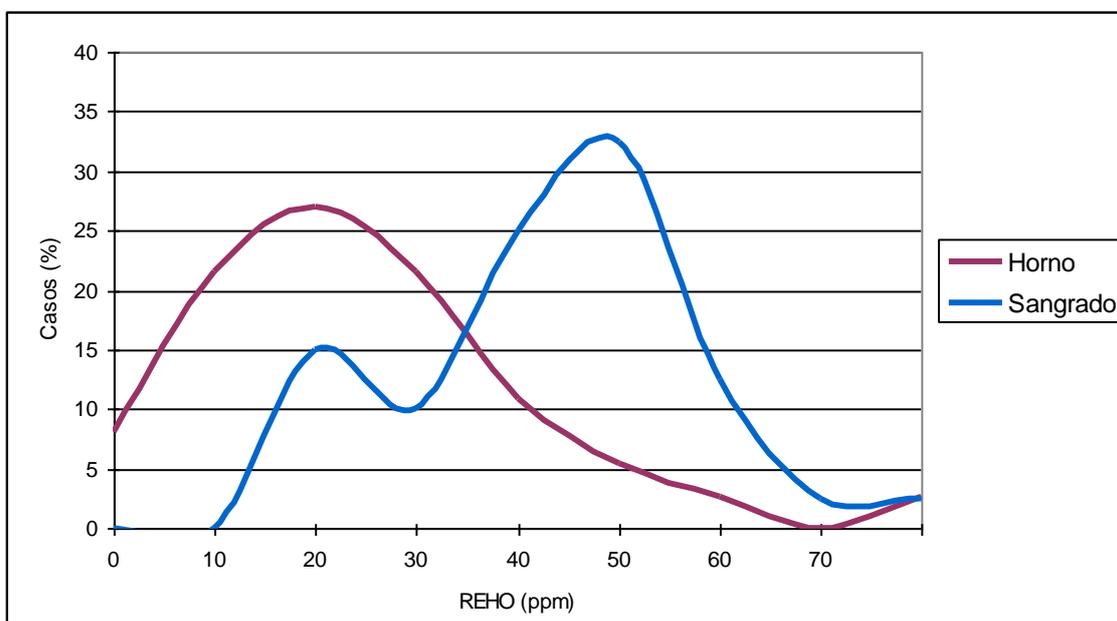


Figura 4.3: Curvas de distribución de refosforación en horno y al sangrado.

REFOSFORACIÓN (ppm)	$\Delta[P]_{\text{medio}}$	$\sigma (\Delta[P])$
Horno	23	18
Sangrado	44	14

Tabla 4.2: Resultados de refosforación en horno y al sangrado.

Se debe señalar la alta dispersión que se encuentran en ambos procesos. Esto se debe a la gran cantidad de variables que afectan la refosforación en horno, y a las diversas cantidades y clases de ferroaleaciones que se agregan al sangrado en función de las calidades de acero producidas.

4.2.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE REHO

El fósforo solubilizado en el acero líquido se encuentra en equilibrio termodinámico con el pentóxido de fósforo presente en la escoria. Este equilibrio queda determinado por la constante de equilibrio tal como está determinada en la Ecuación 2.11. Todos los términos que describen a esta ecuación son fuertemente dependientes de la temperatura.

Es bien sabido que la temperatura es un factor que tiene mucha influencia en el coeficiente de partición del fósforo. Esta dependencia a su vez varía considerablemente con la composición química de la escoria y la actividad de oxígeno en el baño entre otras variables. Dado que a escala producción estas variables difícilmente puedan ser controladas en rangos acotados, el objetivo de este análisis dista de determinar la influencia de la temperatura sobre la refosforación en forma absoluta. Por el contrario, el fin es encontrar una tendencia a partir de la cual se le pueda brindar al operador del horno una herramienta simple, directa y de fácil aplicación a la hora de estimar un valor de refosforación previo al calentamiento para sangrar. Para ello, puesto que la relación de P_{eq} no es lineal con T , es necesario agrupar a conveniencia los datos experimentales en función de la amplitud del rango de temperaturas y de las temperaturas iniciales y finales de dichos rangos.

En la Figura 4.4 se muestra la tendencia de la refosforación en horno en función de la variación de temperatura.

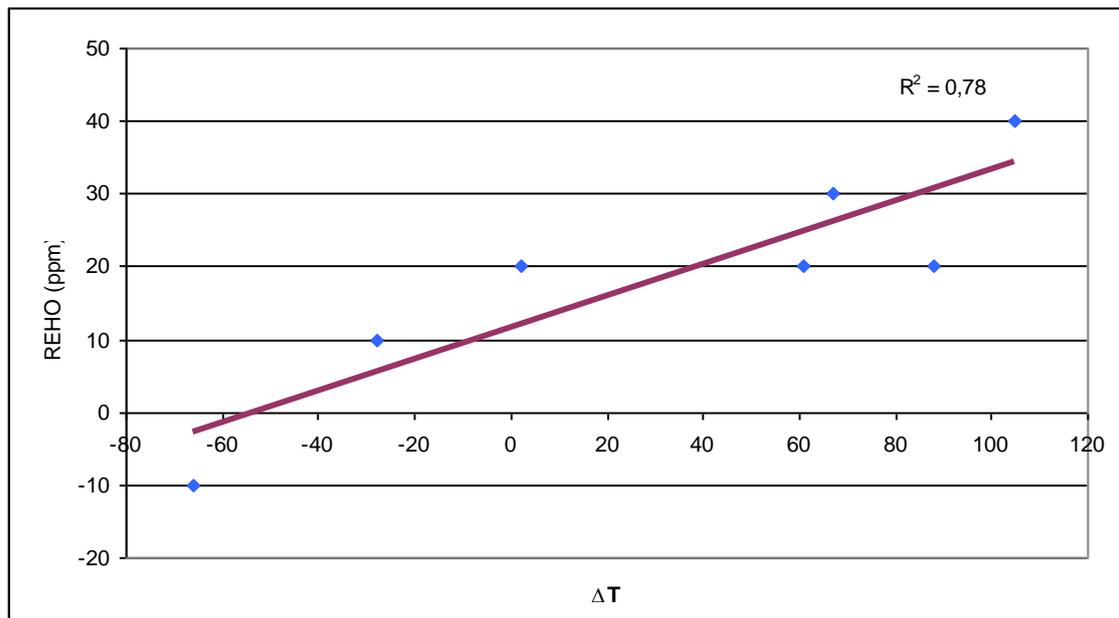


Figura 4.4: Influencia de la Temperatura sobre la refosforación en horno.

El análisis de la influencia de las distintas variables sobre la refosforación en horno es algo dificultoso. Esto se debe a la imposibilidad de reproducir las condiciones¹² entre coladas, y al mismo hecho de analizar un sistema multivariable. Estos inconvenientes se sortearon seleccionando series de datos entre los cuales se mantuvieran relativamente constantes ciertos parámetros. En el caso de la influencia de la temperatura, se trabajó con aquellos datos cuyas temperaturas finales estuvieran situadas entre los 1620 y 1645 °C, puesto que este rango es representativo de la rampa de calentamiento final.

4.2.3 INFLUENCIA DE LA BASICIDAD SOBRE REHO

La basicidad de la escoria se define como: $\frac{(CaO)}{(SiO_2)}$

La escoria de horno es un sistema heterogéneo puesto que partículas sólidas coexisten en equilibrio con una fase líquida. Tal como se mencionó en el Capítulo II, estas partículas sólidas son las encargadas de estabilizar al pentóxido de fósforo y potenciar la defosforación en el proceso. Las mismas están compuestas por una red de tetraedros de SiO₂ unidos por sus vértices, en la cual el átomo de Si se sitúa en el centro y es coordinado por cuatro átomos de O. Cada vértice de O, a su vez, es compartido por 8 tetraedros.

El calcio ingresa en esta red sustituyendo al Si en calidad de modificador. Esto ocurre dado que coordina sólo con dos átomos de oxígeno, de manera que se generan dos vértices libres, los cuales representan enlaces insatisfechos. Estos

¹² Entre estas condiciones que delinear el proceso se pueden mencionar: proporción de chatarra y Fe esponja, calidad de chatarra y Fe esponja (metalización, pureza, humedad), cantidad y rendimiento de la cal escorificante, rango de temperaturas entre las cuales se determina la refosforación, temperatura final del proceso, cantidad y composición instantánea de la escoria, etc.

enlaces insatisfechos concentran energía, por lo tanto aportan inestabilidad química al sistema. El pentóxido de fósforo presente en la fase líquida de la escoria, ingresa en esta red desarrollando enlaces con los vértices libres. De esta manera el sistema disminuye su energía libre e incrementa su estabilidad termodinámica.

En la Figura 4.5 se muestra la influencia de la basicidad de la escoria sobre la refosforación al sangrado.

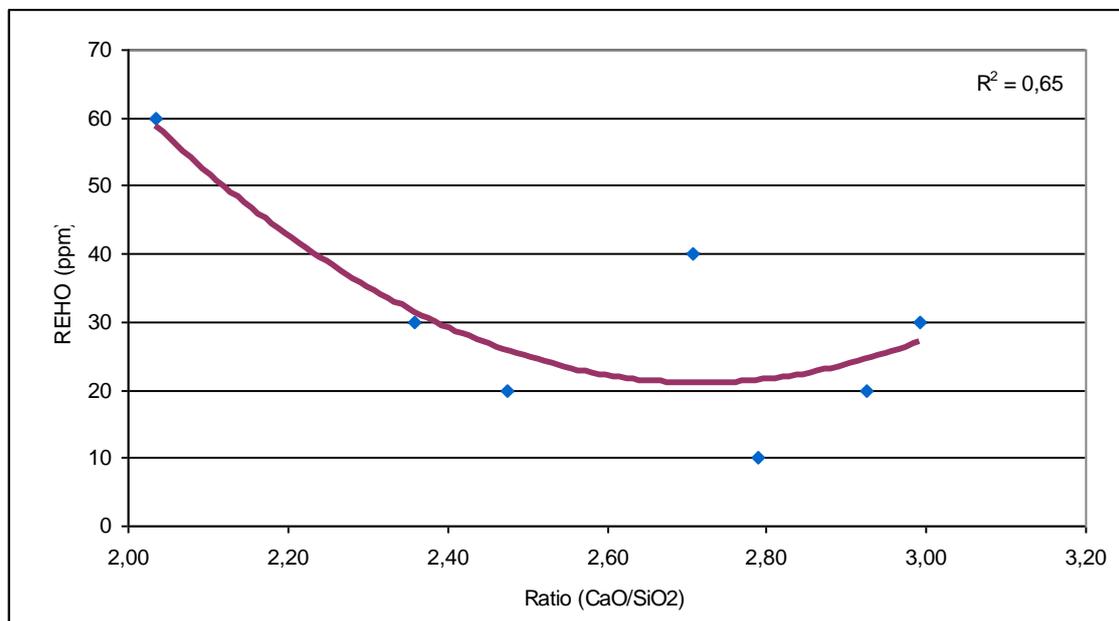


Figura 4.5: Influencia de la basicidad sobre la refosforación en horno.

Para analizar la influencia de la basicidad de la escoria, se tomaron en cuenta aquellas coladas con temperaturas finales más altas, dado que resulta de interés conocer el poder de defosforación de la escoria bajo las condiciones más críticas.

4.2.4 INFLUENCIA DE LA MANIOBRA DE ESCORIADO SOBRE REHO

El escoriado inducido se realiza basculando el horno hacia atrás y la escoria es eliminada por la puerta del horno, tal como se muestra en la Figura 1.5. Esta maniobra se practica previo al calentamiento final (por debajo de los 1600 °C), y su objetivo es remover pentóxido de fósforo del horno. Teniendo en cuenta la reacción de defosforación, ésta es favorecida por la remoción de escoria rica en P₂O₅ por acción del *Principio de Le Chatelier*¹³. Sin embargo una menor cantidad de escoria se traduce en una disminución de la vida de los refractarios del horno, puesto que éstos quedan más expuestos a la acción del arco de los electrodos.

¹³ Principio de Le Chatelier: “Si un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio de temperatura, presión o concentración de uno de sus componentes, el sistema desplazará su posición de equilibrio de modo que se contrarreste el efecto de la perturbación”

Se analizó la influencia de esta maniobra sobre la refosforación en horno. En la Tabla 4.3 se resume el resultado de la comparación entre coladas escoriadas y no escoriadas.

ESCORIADO	REHO medio (ppm)	Coladas
Si	23	31
No	42	6

Tabla 4.3: Comparativa de coladas escoriadas y no escoriadas.

En la Tabla 4.3 se compara el valor de refosforación medido en 6 coladas de prueba en las que no se practicó la maniobra de escoriado, frente a 31 coladas producidas bajo el procedimiento habitual. Se puede observar que el incremento del fósforo se duplica al no renovar la escoria de horno. Este resultado refleja la importancia de esta práctica.

4.2.5 INFLUENCIA DEL AGREGADO DE FeSiMn SOBRE RESA

Las ferroaleaciones que se agregan durante el sangrado generalmente contienen diferentes cantidades de fósforo que pasan directamente al baño aumentando de esta manera su concentración. El contenido de fósforo de una ferroaleación varía en función de su naturaleza y del origen de la ferroaleación.

El FeSiMn es la ferroaleación más utilizada dado su valor de mercado y el efecto del Si y del Mn sobre las propiedades del producto final. Su contenido de fósforo, lejos de ser despreciable, generalmente ronda el 0,2%. Su utilización puede alcanzar cantidades de hasta 5000 Kg. en función de la calidad de acero a elaborar. Sin embargo la alta variabilidad de la ley, del rendimiento y del contenido de fósforo entre lotes, hace que se tenga una incertidumbre considerable a la hora de estimar la refosforación al sangrado debido a su uso.

En la Figura 4.6 se muestra la dependencia de la refosforación al sangrado en función de la cantidad de FeSiMn agregado al sangrado.

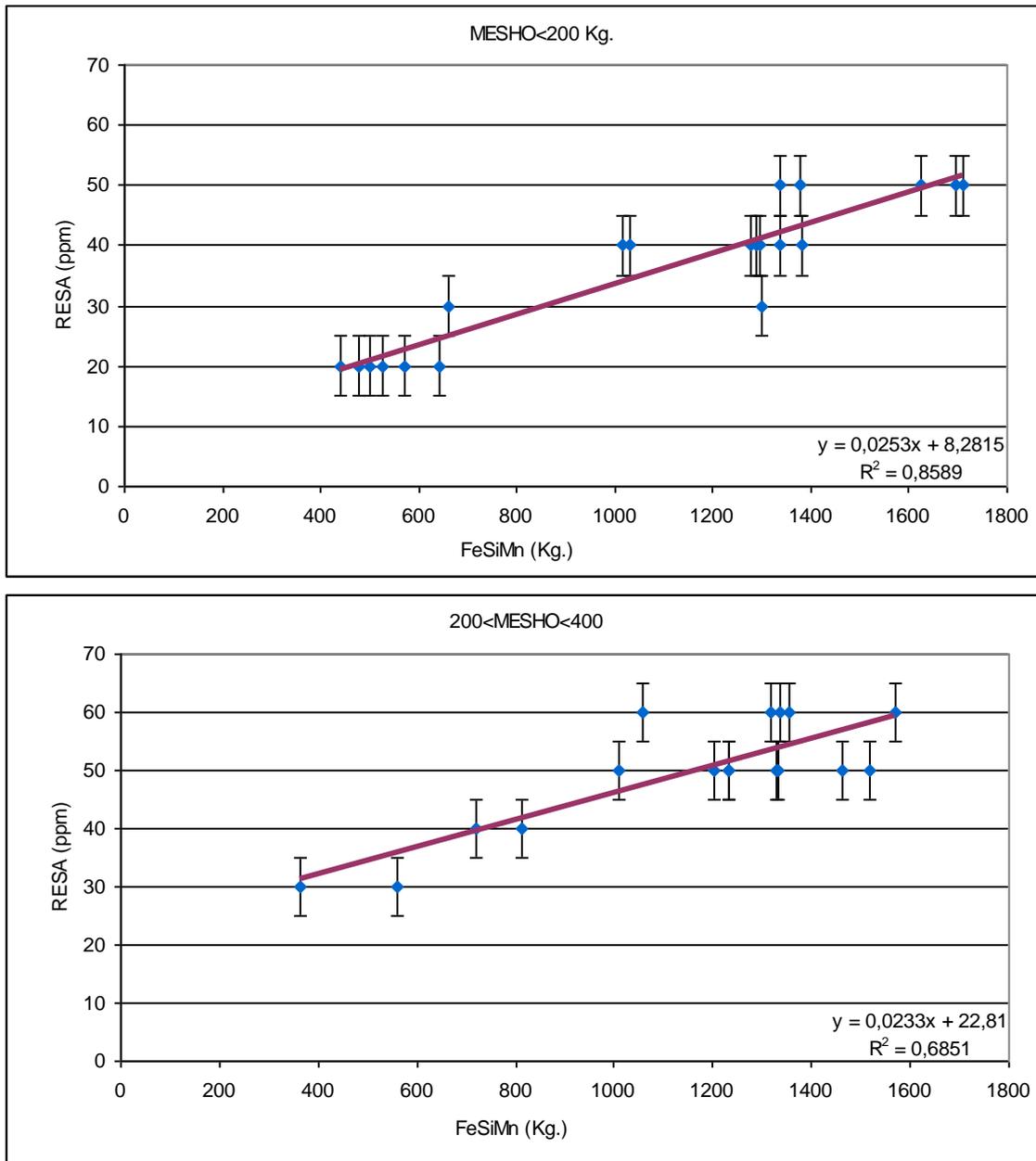


Figura 4.6: Influencia del agregado de FeSiMn sobre la refofosforación al sangrado. a) Pasaje de escoria menor a 200 kg. b) Pasaje de escoria entre 200 y 400 kg.

Para calcular la influencia del FeSiMn se propuso separar los datos en dos grupos, tomando como criterio la estimación del pasaje de escoria.

4.3 ESTIMACIÓN DE PASAJE DE ESCORIA Y ANÁLISIS DE SUS VARIABLES

La escoria necesaria para el proceso de aceración secundaria, difiere notablemente de la escoria presente en el horno eléctrico. La escoria de cuchara debe contener la menor cantidad de FeO posible, y debe estar libre de fósforo para evitar la reversión del mismo al acero. Por ello es de fundamental importancia evitar que la escoria de horno pase a la cuchara en el momento de sangrar.

Los hornos de colado excéntrico (EBT), como los utilizados de TenarisSiderca, contribuyen a disminuir el pasaje de escoria ayudados por el retorno rápido luego de finalizar el sangrado. Sin embargo, aún en los hornos con EBT, existe la posibilidad de pasaje de escoria si la operación de fusión o de sangrado no se realiza correctamente.

En el presente trabajo se estima el pasaje de escoria a partir de un balance de masas. Las cantidades de pasaje de escoria calculadas, más allá de su valor propio, se las comparó con las cantidades estimadas por un equipo de detección de pasaje, cuya lógica está basada en la diferencia de emisividad entre el acero y la escoria. El objetivo de esta tarea es validar los valores indicados por este equipo recientemente instalado.

En Anexo VII se detalla el desarrollo del balance de masas. Adicionalmente, en Anexo VIII se presenta un análisis de sensibilidad del mismo balance. En Anexo IX se enumeran las estimaciones calculadas.

4.3.1 CUANTIFICACIÓN DEL PASAJE DE ESCORIA

En la Figura 4.7 se muestra la distribución de ocurrencia de pasajes de escoria estimados. Para estimar la masa de escoria que pasa del horno a la cuchara, se planteó el balance de masas en la cuchara entre el sangrado y las muestras iniciales de acero y escoria en el LF.

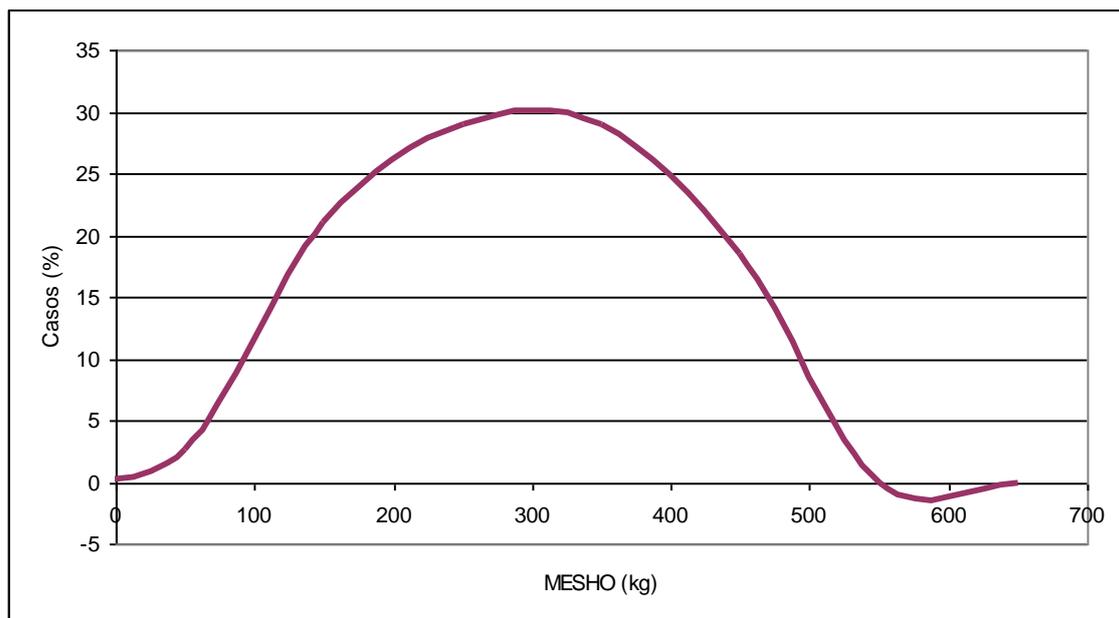


Figura 4.7: Curva de distribución de pasaje de escoria.

Este pasaje se puede ver afectado por tres factores o circunstancias: el pie líquido remanente, la cantidad de coladas del Tap Hole y la actividad de oxígeno al sangrar. A continuación se analizará la influencia de cada una de estas variables.

4.3.2 INFLUENCIA DE LA ACTIVIDAD DE OXÍGENO AL SANGRAR SOBRE MESHO

La inyección de oxígeno, que se extiende desde la etapa de fusión y durante la etapa de baño plano, es necesaria para la formación de una escoria espumosa. Esta característica se logra principalmente por la reacción del oxígeno con el carbono, y la consecuente evolución de monóxido de carbono. De esta manera se le confiere a la escoria una mayor capacidad de remover impurezas del baño, dado que la superficie de contacto con el metal fundido es mayor. Por otro lado, una escoria espumosa protege los refractarios de las paredes del horno del ataque de los arcos eléctricos. Así, se prolonga la vida de la cuba, se disminuye el ruido del proceso y aumenta el rendimiento termo-eléctrico del horno.

El grado de elevación de la escoria es proporcional al volumen de oxígeno inyectado por tonelada de carga, y este a su vez, es proporcional al grado de oxidación del baño. Cuanto más espumosa es la escoria, mayor es la probabilidad de que ocurra pasaje durante el retorno del horno.

En la Figura 4.8 se muestra la dependencia del pasaje de escoria en función de la actividad de oxígeno al sangrar.

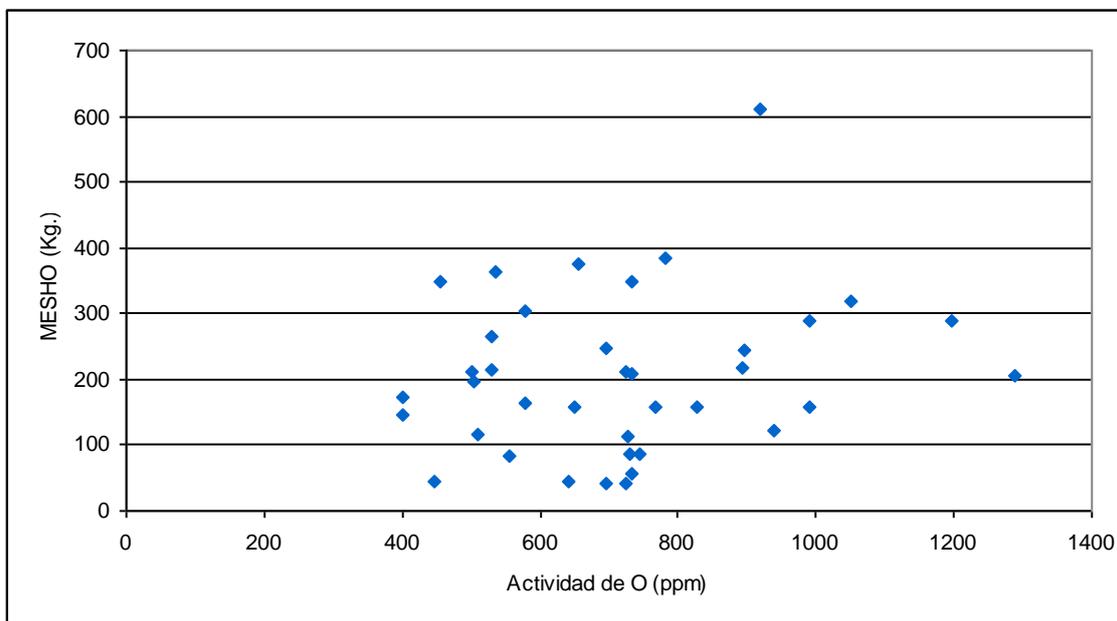


Figura 4.8: Influencia de la actividad de Oxígeno al sangrar sobre el pasaje de escoria.

4.3.3 INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE COLADAS DEL TAP HOLE SOBRE MESHO

Durante la operación de sangrado, el Tap Hole está sometido a un gran flujo de líquido de alta densidad a alta temperatura. Esto produce un desgaste acelerado del mismo que limita su vida a unas 120 coladas. A lo largo de su campaña, su diámetro varía de 25 a 60 cm.

Al sangrar el horno se forma un vórtice de acero líquido por encima del Tap Hole. La profundidad que alcanza este vórtice es función del diámetro del orificio, con lo cual la misma aumenta a medida que avanza el desgaste del Tap Hole. Cuanto mayor sea esta profundidad, mayor es la probabilidad de que ocurra pasaje de escoria del horno a la cuchara.

En la Figura 4.9 se muestra la relación entre la cantidad de coladas del Tap Hole y el pasaje de escoria.

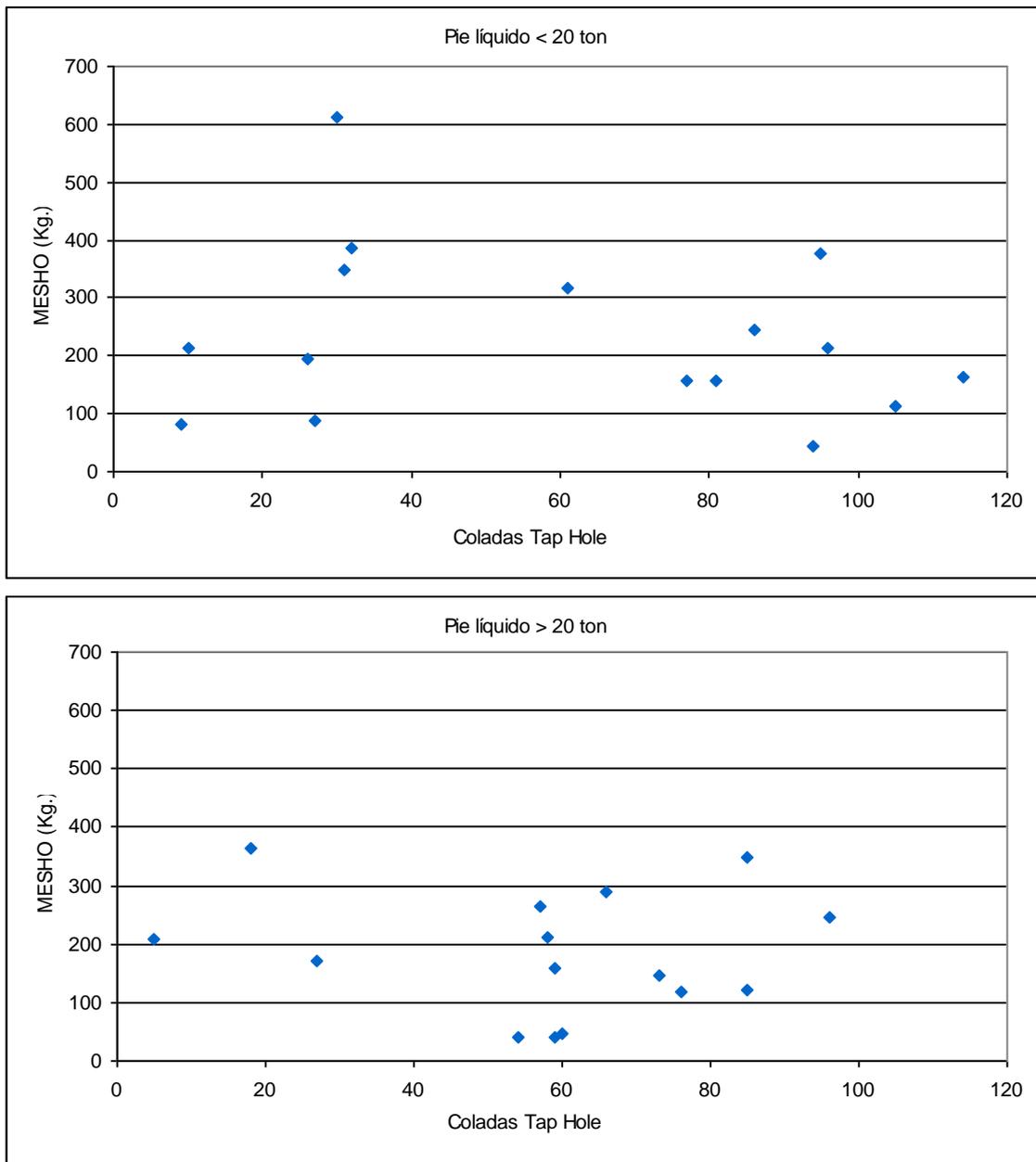


Figura 4.9: Influencia de las coladas del Tap Hole sobre el pasaje de escoria.

4.3.4 ESTIMACION DE LA MASA DE ESCORIA AL INGRESO Y EGRESO DEL HORNO CUCHARA

En la Figura 4.10 se muestran las distribuciones de masa de escoria de cuchara al ingreso y egreso del LF. Estas masas fueron estimadas a partir del planteo del balance de masas entre el sangrado y las últimas muestras de acero y escoria en el LF.

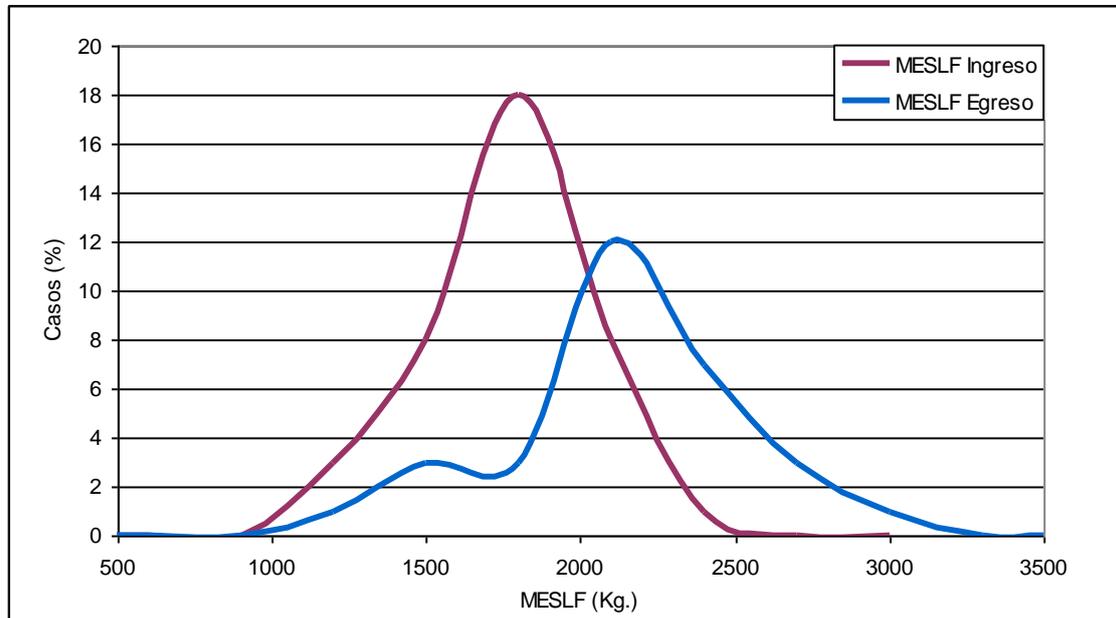


Figura 4.10: Curvas de distribución de masa de escoria al ingreso y egreso del LF.

A lo largo del proceso de aceración eléctrica, se controla la masa total de la colada sin posibilidad de discriminar entre masas de acero y escoria. Por lo tanto, se asume un valor constante (m_1) de escoria al ingreso del Horno Cuchara y otro valor (m_2) al egreso del mismo. Estos valores son muy importantes a la hora de balancear la carga que recibe y entrega cada estación (*Puesta a Mill*¹⁴). En TenarisSiderca estas constantes están fijadas es 1,1 ton. y 2,5 ton. para m_1 y m_2 respectivamente.

4.3.5 COMPARACIÓN DE MASA DE ESCORIA CALCULADA Y MASA DE ESCORIA ESTIMADA POR CÁMARA DETECTORA

Tal como se describió en los objetivos del proyecto, los valores estimados de pasaje de escoria se utilizaron para analizar la validez del sistema de detección de pasaje de escoria. Este sistema de detección consta básicamente de una cámara que mide la emisividad del chorro líquido durante la operación de sangrado. A partir del contraste entre los valores de emisividad del acero líquido y la escoria, y utilizando una lógica que estima la superficie total

¹⁴ Puesta a Mill: es la razón entre la masa de acero que ingresa a la estación sumada a los agregados hechos, y la masa de acero que egresa de la misma estación. La PAM adopta valores menores o iguales a 1. A su vez, también existe un valor de PAM general para toda la acería el cual se calcula como:

$$\frac{\text{Masa de Acero Colado}}{\sum(\text{Chatarra} + \text{H.E.} + \text{FeX})}$$

abarcada por la escoria y el acero, este sistema determina el pasaje de escoria en cada colada. En Anexo X se muestra una secuencia de pasaje de escoria sobre el final del sangrado detectado por la cámara.

En la Figura 4.11 se muestra el resultado del contraste entre los valores de pasaje de escoria estimados por el balance de masas (*MESHO calculada*), y el pasaje de escoria estimado por el sistema de detección (*MESHO cámara*).

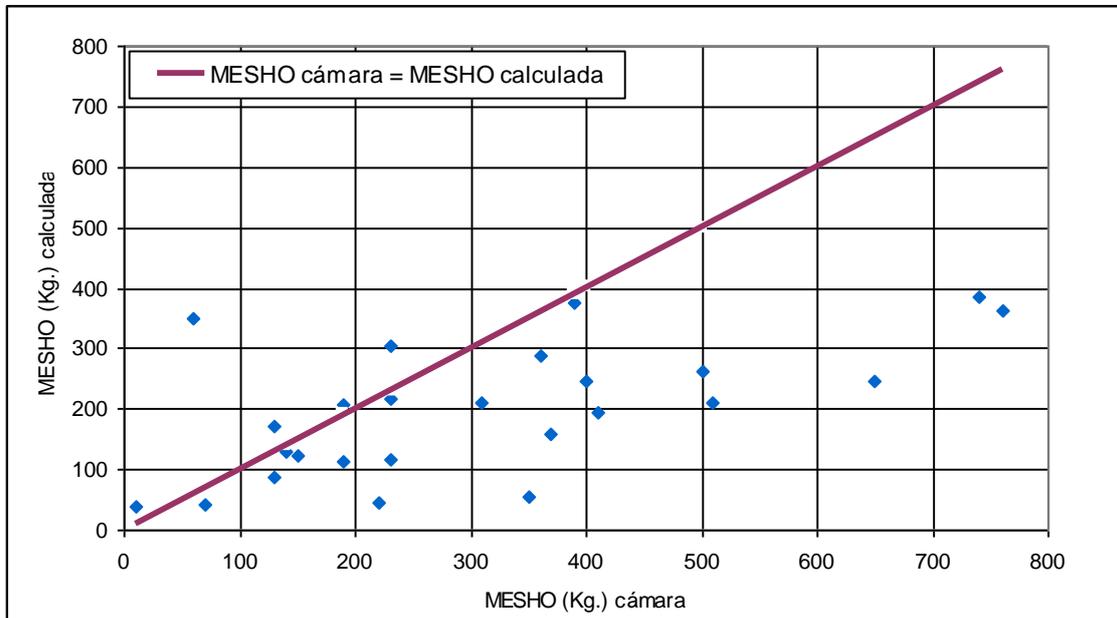


Figura 4.11: Contraste del pasaje de escoria estimado por balance de masas versus el determinado por sistema de detección.

La comparación del pasaje de escoria estimado por balance de masas, frente al valor indicado por la cámara detectora de emisividad, constituye una herramienta de calibración o validación del instrumento en cuestión.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

El principal propósito de este trabajo fue contribuir a la comprensión del comportamiento del fósforo durante el proceso de aceración de los hornos eléctricos de Tenaris Siderca. Para ello, se realizó inicialmente una revisión de las condiciones termodinámicas y cinéticas que afectan a la reacción de defosforación. Se seleccionaron distintos modelos presentados en la literatura y se compararon los resultados con mediciones realizadas al final del proceso. Por otro lado, se siguieron distintas coladas en las que se tomaron muestras de acero y escoria en diferentes momentos del proceso. A partir de éstas se analizó la influencia de distintas variables sobre la refosforación, y se estimó el pasaje de escoria medio en el proceso.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo pueden dividirse según los tres análisis de los que se desprenden:

ANÁLISIS DE EQUILIBRIO

1. Todos los modelos predicen valores de equilibrio superiores a los medidos experimentalmente. De esta forma se puede afirmar que el ciclo térmico llevado a cabo durante la fusión es eficiente, evitando trabajar a altas temperaturas para alejar al fósforo del equilibrio durante el calentamiento final.
2. El modelo de Suito – Balajiva es el que presenta menor dispersión, por lo tanto, de todos los modelos propuestos, es el que mejor representa el comportamiento del fósforo en el sistema estudiado.

ANÁLISIS DE REFOSFORACIÓN

3. La refosforación ocurre en mayor proporción durante el sangrado en relación a la refosforación en horno. Los diferentes aportes a la refosforación total se distribuyen de la siguiente manera:

$$RETOT = 66 \text{ ppm} \left\{ \begin{array}{l} REHO = 22 \text{ ppm} \\ RESA = 44 \text{ ppm} \left\{ \begin{array}{l} \text{Pasaje} = 30 \text{ ppm} \\ FeX = 14 \text{ ppm} \end{array} \right\} \end{array} \right\}$$

4. La refosforación en horno por efecto de la temperatura puede aproximarse, dentro del intervalo de calentamiento, con una relación lineal. De esta forma la concentración de fósforo en el acero aumenta a razón de 10 ppm cada 50°C.
5. La basicidad de la escoria presenta una gran influencia sobre el valor final de refosforación en horno. La misma puede representarse con una función exponencial. De esta manera se resalta la importancia del agregado de abundante cal durante la fusión.

6. La remoción de la escoria de horno rica en pentóxido de fósforo mediante la maniobra de escoriado, permite disminuir a la mitad la refosforación en horno.
7. La refosforación al sangrado aumenta a razón de 10 ppm por cada 400 Kg. de FeSiMn agregado durante esa operación.

ESTIMACIÓN DEL PASAJE DE ESCORIA

8. El pasaje de escoria medio está situado en los 200 kilogramos, habiéndose registrado valores hasta de 600 kilogramos. La ocurrencia presenta una alta variabilidad alcanzando una desviación estándar de 125 kilogramos.
9. No se encontró una relación directa entre el pasaje de escoria y la actividad de oxígeno al sangrado y las coladas del Tap Hole. Esto puede conducir a pensar que el factor dominante del pasaje de escoria es la operación del sangrado, más precisamente el instante en que el operador da la orden para que el horno retorne en forma rápida; es decir, bascular desde -13° hasta 0° .
10. Los valores medios de escoria al ingreso y egreso del Horno Cuchara son de 1,61 y 1,98 toneladas respectivamente. En ambos casos los valores difieren considerablemente de aquellos establecidos por norma interna.
11. Para pasajes de escoria menores a 200 Kg., los valores de la cámara ajustan aceptablemente a los estimados por el balance. Cuando el pasaje de escoria supera los 200 Kg., la cámara tiende a sobrestimar el pasaje.

5.2 TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo intenta describir el comportamiento del fósforo a gran escala a lo largo del proceso de aceración, y relacionarlo con distintas variables de proceso. Sin embargo, durante la etapa de fusión, resulta de especial interés describir la transferencia del mismo entre el acero y la escoria, determinando su evolución y su distribución dentro del horno.

En cuanto al pasaje de escoria, sería interesante probar o ensayar algunas de las técnicas empleadas hoy en día para atenuarlo. Entre las más destacables se pueden nombrar:

- Modificar la geometría del Tap Hole de modo de minimizar la profundidad del vórtice generado durante el sangrado.
- Utilizar tapones de escoria, como aglomeraciones de escoria que flotan en ella y obstruyen el flujo sobre el Tap Hole.

6. RECOMENDACIONES

A partir de las conclusiones señaladas en el Capítulo V, se formulan las siguientes recomendaciones:

1. Extraer la probeta de horno en el momento más cercano posible al final de fusión. Si bien esta medida no modifica el valor de fósforo final, el valor de refosforación entre horno y LF registrado por el sistema es menor. De esta forma la refosforación del proceso que el TFC¹⁵ le impuesta a la acería de TenarisSiderca, puede disminuir hasta 20 ppm.
2. En los aceros de medio fósforo¹⁶, si el incremento de temperatura entre el momento de muestreo y el calentamiento final supera los 75°C, reducir el contenido de fósforo tomando acciones correctivas como:
 - a. Inducir escoriado
 - b. Agregar más cal
 - c. Extraer una nueva muestra
3. Extraer muestras de escoria en todas las coladas. De esta forma es posible monitorear la evolución de la composición de la misma, especialmente su índice de basicidad.
4. Acelerar el agregado de cal al horno durante la etapa de baño plano. Así, el sistema dispone de tiempo suficiente para remover la mayor cantidad de fósforo del baño metálico.
5. Disponer del escoriado inducido como una práctica obligatoria a realizar en todas las coladas.
6. Modificar los valores determinados de masa de escoria al ingreso y egreso del LF, adecuándolos a los estimados en este trabajo.
7. Validar el sistema de detección de pasaje de escoria, bajo condición de revisar la filmación en aquellos casos donde se tengan sospechas de la ocurrencia de un pasaje importante.

¹⁵ TFC (Tenaris Factory Control): Sistema de evaluación de performance del grupo Tenaris. Tomando indicadores como parámetros se compara el desempeño de cada unidad de todas las plantas (en este caso Acerías). La refosforación entre la medición en horno y la de ingreso al LF es considerada como una medida del pasaje de escoria.

¹⁶ Aceros de medio fósforo son aquellos cuya especificación establece un contenido de fósforo máximo de 15 ppm.

REFERENCIAS

- ^I T.A. BLOOM, D. R. FOSNACHT and D. M. HAEZEBROUCK: “*The Influence of Phosphorus on the Properties of Sheet Steel Products and Methods Used to Control Steel Phosphorus Levels in Steel Product Manufacturing*”, I&SM, Septiembre 1990, pp 35-62.
- ^{II} D. KOPELIOVICH: “*Desulfurization of Steel*”,
www.subtech.com/dokuwiki/duku.php?id=desulfurization_of_steel.
- ^{III} D. KOPELIOVICH: “*Deoxidation of Steel*”,
www.subtech.com/dokuwiki/duku.php?id=deoxidation_of_steel.
- ^{IV} M. FERNANDES, J. C. PIRES, N. CHEUNG and A. GARCIA: “*Influence of Refining Time on Non-Metallic Inclusions in a Low-Carbon, Silicon-killed Steel*”, Materials Characterization, 2003, Vol 51, No 5, pp 301-308.
- ^V L. MIHOK, K. SEILEROVÁ, M. FROHLICHOVÁ: “*Influence of Steel Cleanliness by Ladle Furnace Processes*”, ISSN Materials Science, 2005, Vol. 11, No. 4, pp 1392–1320.
- ^{VI} C. BLAH, G. L'ESPRANCE, H. LEHUY and C. FORGET: “*Development of an Integrated Method for Fully Characterizing Multiphase Inclusions and Its Application to Calcium-Treated Steels*”, Materials Characterization 38:25-37, 1997, Elsevier Science Inc.
- ^{VII} D. NAYLOR: “*Why control sulfur content?*”,
www.steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=98&pageid=-283800486.
- ^{VIII} E. T. TURKDOGAN: “*Physicochemical Aspects of Reactions in Ironmaking and Steelmaking Processes*”, Transactions ISIJ, Vol. 24, 1984, pp. 591-610.
- ^{IX} D. A PORTER & K. E. EASTERLING: “*Phase Transformation of Metals and Alloys*”, 1992, pp. 23.
- ^X D. V. RAGONE: “*Thermodynamics of Materials*”, Vol. 1, 1995, pp. 183-185.
- ^{XI} H. SUITO & R. INOUE: “*Phosphorus Distribution between MgO-saturated CaO-Fe₂O-SiO₂-P₂O₅-MnO₂ Slags and Liquid Iron*”, Transactions ISIT, Vol. 24, 1984, pp. 40 – 46.
- ^{XII} E. T. TURKDOGAN: “*Assessment of P₂O₅ Coefficients in Molten Slags*”, ISIJ International, Vol. 40, 2000, No. 10, pp. 964–970.
- ^{XIII} M. VALDEZ, C. CICUTTI, T. PEREZ, A. GOMEZ, J. PETRONI: “*Distribución de Fósforo entre Metal y Escoria durante el Proceso de Elaboración de Aceros*”, Anales SAM 1999.
- ^{XIV} H. SUITO & R. INOUE: “*Thermodynamic Assessment of Hot Metal and Steel Dephosphorization with MnO-containing BOF Slags*”, ISIJ International, Vol 35, 1995, No. 3, pp. 258-265.
- ^{XV} T. MORI: “*On the Phosphorus distribution between slag and metal*”, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 25, 1984, No. 11, pp. 761–771.
- ^{XVI} A. BERGMAN: “*Representation of Phosphorus and Vanadium Equilibria between Liquid Iron and Complex Steelmaking Type Slags*”, Transactions ISIJ, Vol. 28, 1988, pp. 945 - 951.
- ^{XVII} D. R. GASKELL: “*On the Correlation between the Distribution of Phosphorus between Slag and Metal and the Theoretical Optical Basicity of the Slag*”, Transactions ISIJ, Vol. 22, 1982, pp. 997 – 1000.
- ^{XVIII} A. SOBANDI, H KATAYAMA & T. MOMONO: “*Activity of Phosphorus Oxide in CaO-MnO-SiO₂-P₂O₅(-MgO, Fe₂O) Slags*”, ISIJ International, Vol. 38, 1 998, No. 8, pp. 781-788.

-
- ^{XXIX} E. T. TURKDOGAN: “*Slag Composition Variations Causing Variations in Steel Dephosphorisation and Desulphurisation in Oxygen Steelmaking*”, ISIJ International, Vol. 40, 2000, No. 9, pp. 827–832.
- ^{XX} R. FRUEHAN, C. MANNING: “*Behavior of Phosphorus in DRI/HBI during Electric Furnace Steelmaking*”, American Iron and Steel Institute, 2001.
- ^{XXI} V. ARANDA: “*Comportamiento del Fósforo en Horno Eléctrico*”, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2007.
- ^{XXII} M. SWINNERTON: “*The Influence of Slag Evolution on BOF Dephosphorisation*”, University of Wollongong, 2005.
- ^{XXIII} K. MORI: “*Kinetics of Fundamental Reactions Pertinent to Steelmaking Process*”, Transactions ISIJ, Vol. 28, 1988, pp. 246- 261.
- ^{XXIV} P. WEI, M. SAN0, M. HIRASAWA and K. MORI: “*Kinetics of Phosphorus Transfer between Iron Oxide Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration under Ar-0₂ Atmosphere*”, ISIJ International, Vol. 33, 1993, No. 4, pp. 479-487.
- ^{XXV} R. INOUE and H. SUIITO: “*Phosphorous Partition between 2CaO·SiO₂ Particles and CaO–SiO₂–Fe₂O Slags*”, ISIJ International, Vol. 46, 2006, No. 2, pp. 174–179.
- ^{XXVI} Ryo INOUE and Hideaki SUIITO: “*Mechanism of Dephosphorization with CaO–SiO₂–Fe₂O Slags Containing Mesoscopic Scale 2CaO·SiO₂ Particles*”, ISIJ International, Vol. 46, 2006, No. 2, pp. 188–194.
- ^{XXVII} H. SUIITO and R. INOUE: “*Behavior of Phosphorous Transfer from CaO–Fe₂O–P₂O₅(–SiO₂) Slag to CaO Particles*”, ISIJ International, Vol. 46, 2006, No. 2, pp. 180–187.

**ANEXO I: CARACTERÍSTICAS DE LOS EQUIPOS DE LA ACERÍA DE TENARIS –
SIDERCA**

CARACTERISTICAS	HORNO ELECTRICO Nº 4	HORNO ELECTRICO Nº 5
Proveedor	Tagliaferri	Manessman - Demag
arranque	1976	1987
Sangrado	EBT	EBT
Potencia del transformador	62 MVA	90 MVA
Diámetro de la cuba	5.4 m	5.8 m
Diámetro de electrodos	550 mm	550 mm
Tap to tap	55 min.	45 min.
Capacidad	80 ton	80 ton
Consumo energético	515 Kwh / ton	500 Kwh / ton

Tabla A1.1: Características de los hornos eléctricos de fusión.

CARACTERISTICAS	HORNO CUCHARA Nº 4	HORNO CUCHARA Nº 5
Proveedor	Manessman - Demag	Manessman - Demag
Capacidad	80 ton	80 ton
Potencia de transformador	14 MWA	14 MWA
Diámetro de electrodos	350 mm	350 mm
Velocidad de calentamiento	5 °C / min	5 °C / min

Tabla A1.2: Características de los hornos eléctricos de afinado.

CARACTERISTICAS	COLADA CONTINUA Nº 2	COLADA CONTINUA Nº 3
Tipo	Molde Curvo	Molde Curvo
Proveedor	Demag	Manessman - Demag
Arranque	1978	1987
Radio de maquina	10.5 m	10.5 y 21.0 m
Capacidad mensual	45000 ton	70000 ton
Líneas	4	4
Calibres	148 - 170 mm	215 - 254 - 290 - 310 mm
Tiempo de colada	50 min (aprox.)	50 min (aprox.)
Capacidad de Tundish	15 ton	18 ton
Largo de molde	700 mm	700 mm
Conicidad	1.3 %	1.6 %
Largo de barra	6.5 / 11 m	6.5 / 11 m
Identificación de barras	Automático	Automático
Largo del cono líquido	21 m	24 m
Control del acero en molde	Slide gate	Stoppers rod

Tabla A1.3: Características de las máquinas de colada continua.

ANEXO II: PRINCIPALES PARTES DE UN HORNO ELECTRICO DE FUSIÓN

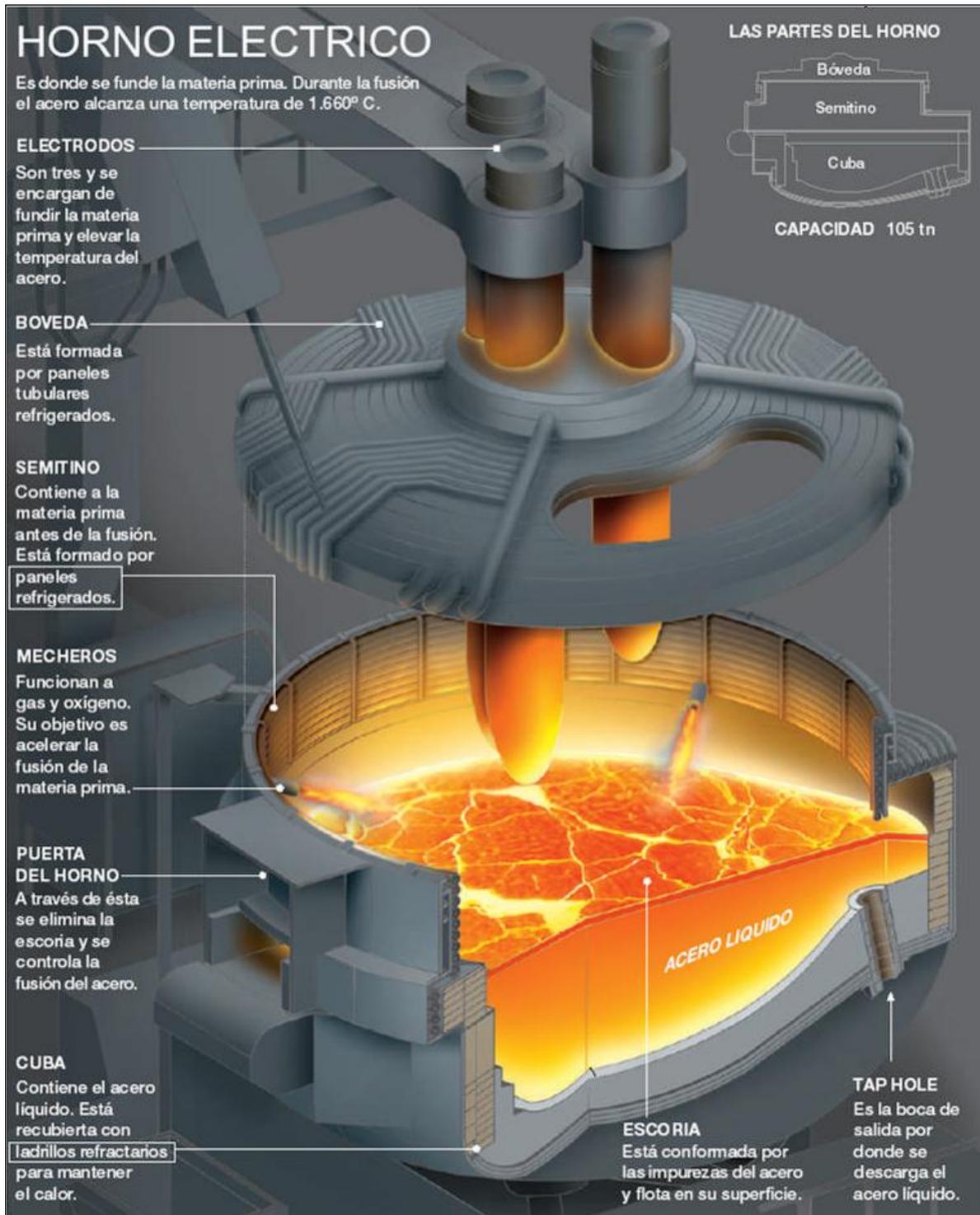


Figura A2.1: Esquematización de horno eléctrico de fusión.

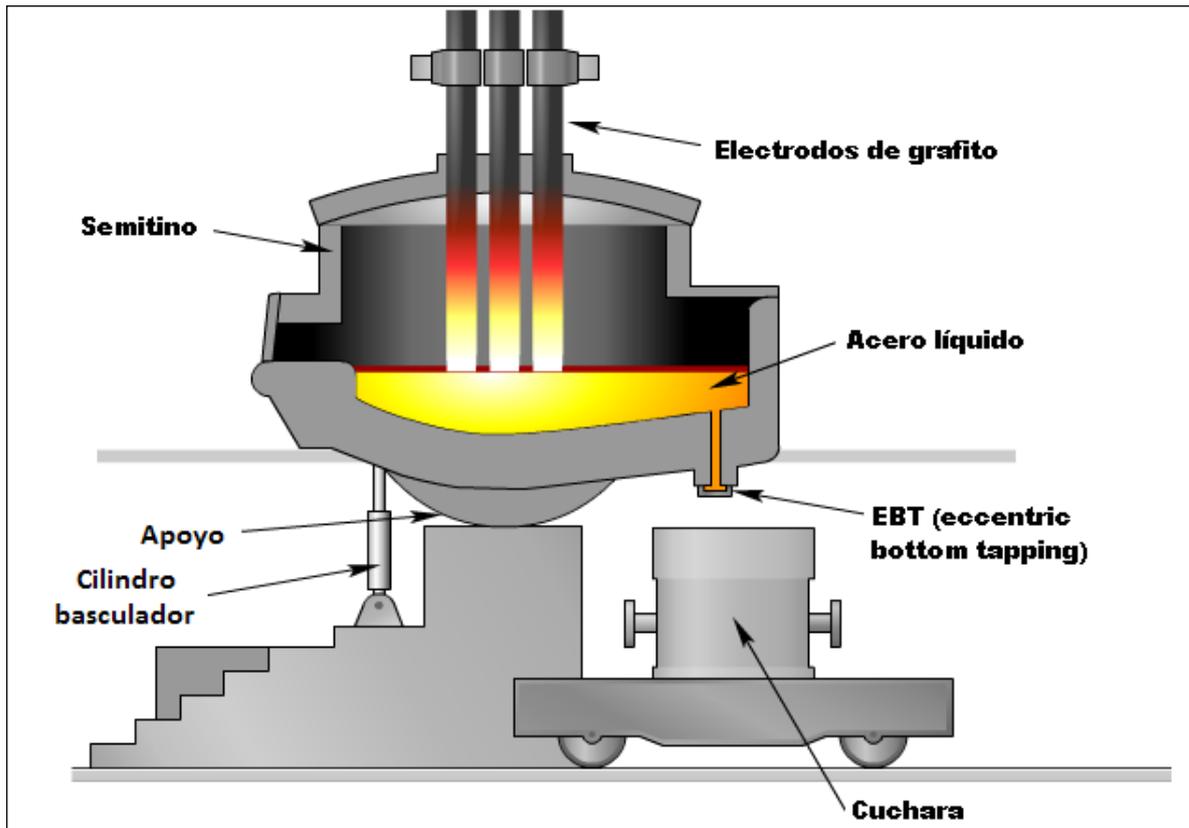


Figura A2.2: Vista lateral en corte del horno eléctrico de fusión.

ANEXO III: PRINCIPALES PARTES DE UN HORNO CUCHARA DE ARCO ELÉCTRICO

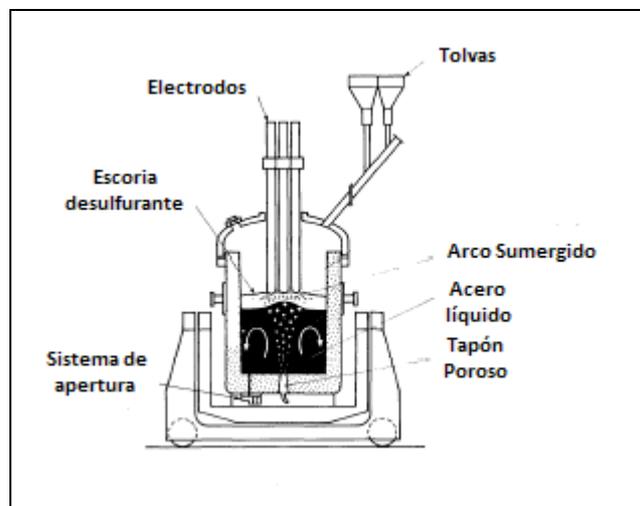
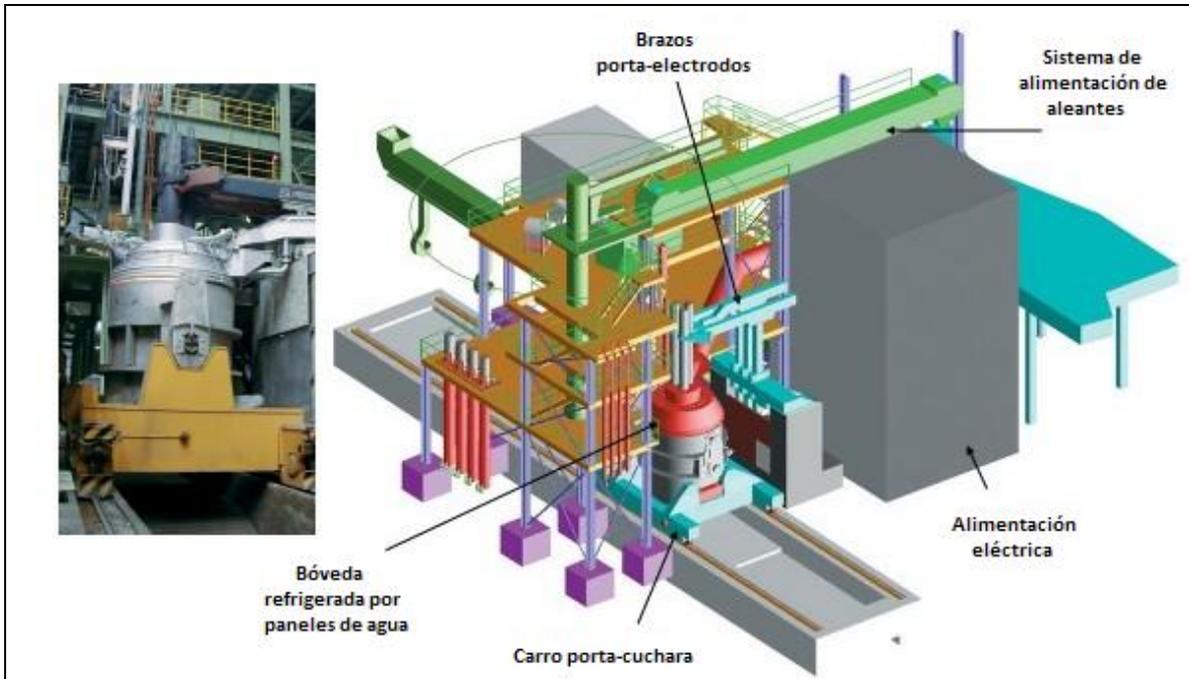


Figura A3.1: Esquematización del Horno Cuchara.

ANEXO IV: VARIABLES DE PROCESO EN HORNO CUCHARA

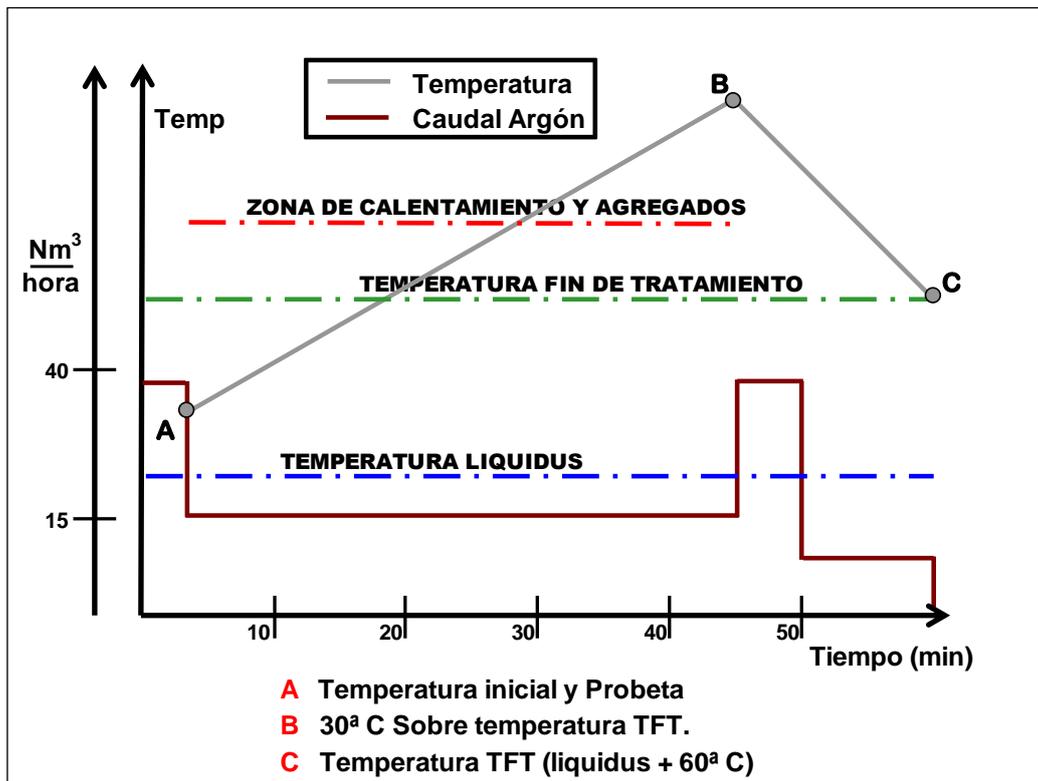


Figura A4.1: Evolución de temperatura del acero y caudal de burbujeo de Argón.

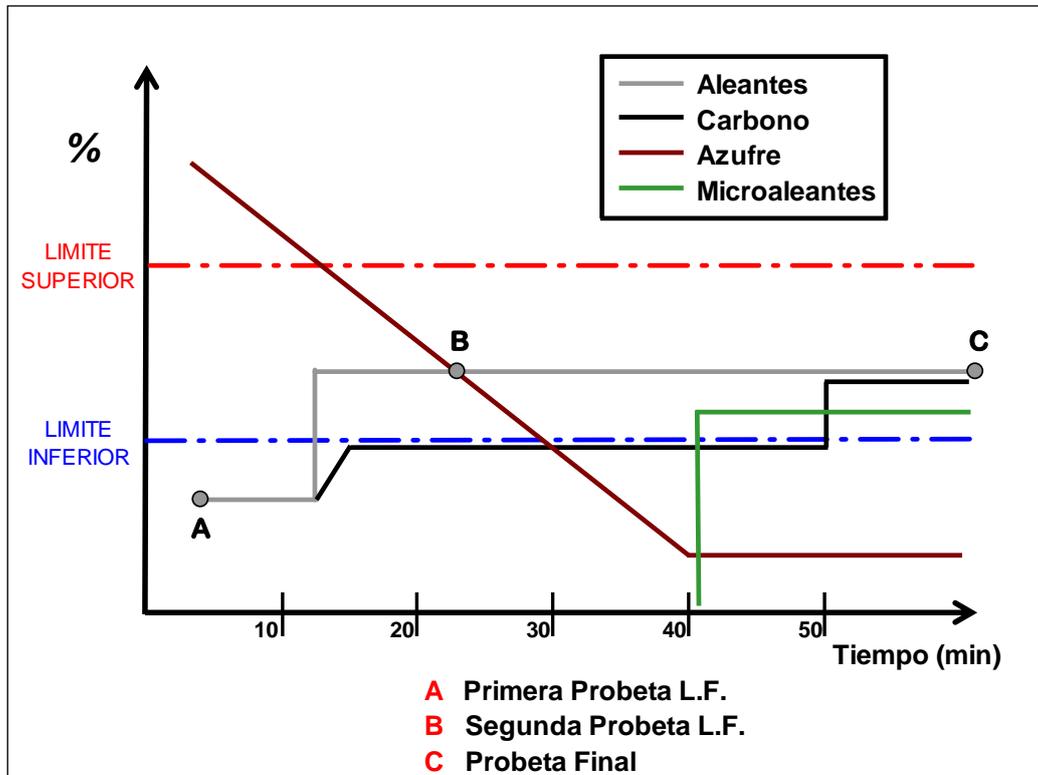


Figura A4.2: Evolución de composición química del acero.

ANEXO V: DATOS Y MEDICIONES DEL SEGUIMIENTO

Nº	Ton Sangradas	Temp. Ordinaria	Temp. Extraord.	Temp. LF	Coladas EBT	Actividad de Oxigeno	Carga Chatarra	Carga Fe esponja	Pie liquido	Carga Cal (Kg.)
1	80,6	1665	-	1552	59	828	40,60	46,30	20,00	4700
2	83,8	1680	1680	1577	61	1051	40,5	52,8	18,0	4800
3	82,5	1544	1654	1572	76	511	40,4	49,2	20	4100
4	83,4	1523	1712	1560	77	768	41,0	52,9	18,0	4400
5	80	1660	1650	1586	81	650	41,3	44,0	18,0	4400
6	77,6	1562	1671	1547	62	1289	25,3	62,2	18,0	4000
7	83,6	1623	1650	1590	63	1198	24,8	44,0	16,0	4400
8	84,7	1569	1566	1671	66	991	24,0	62,2	26,0	4800
9	80	1564	1660	1564	85	733	26,0	60,3	20,0	4400
10	77,3	1564	1659	1564	86	897	24,8	61,1	17,0	4400
11	80,8	1639	1668	1597	110	745	40,5	67,1	0,0	4700
12	77,4	1577	1700	1581	113	1171	15,9	71,4	18,0	4800
13	82,7	1584	1717	1581	114	577	24,7	72,1	16,0	5000
14	79,9	1533	1638	1597	9	555	25,8	64,6	18,0	4500
15	79,4	1544	1632	1554	10	725	25,8	61,4	18,0	4400
16	78	1642	1700	1594	30	920	24,8	61,5	18,0	4955
17	80	1633	1700	1582	31	454	25,4	63,7	18,0	5000
18	83,7	1615	1693	1573	54	697	24,1	64,1	22,0	5470
19	82,5	1575	1702	1571	59	723	25,3	62,3	22,0	5245
20	84	1581	1698	1569	60	642	29,8	62,2	20,0	4930
21	83,1	1575	1642	1556	85	938	25,6	61,0	20,0	4800
22	82,6	1615	1673	1584	105	727	24,8	65,7	18,0	4505
23	83,6	1537	1677	1552	27	730	24,60	67,00	18,00	4475
24	84	1565	1688	1585	28	576	27,80	67,80	18,00	4625
25	77,7	1566	1661	1579	94	448	32,0	54,4	18,0	4000
26	84,4	1565	1622	1640	95	655	32,2	62,8	18,0	4300
27	77,4	1563	1653	1597	5	733	31,7	55,4	20,0	4000
28	84,3	1617	1650	1591	32	783	24,5	68,6	16,0	4000
29	82,5	1650	1622	1564	57	530	28,7	60,7	20,0	5100
30	82,1	1569	1630	1555	58	500	31,7	56,0	20,0	4100
31	80,3	1607	1670	1542	73	400	28,3	60,0	20,0	4210
32	83,9	1700	1634	1510	96	695	31,1	55,9	22,0	3953
33	77,1	1642	1697	1603	102	732	24,5	60,0	16,0	4015
34	83	1592	1656	1587	18	536	30,8	54,9	23,0	3510
35	80,9	1602	1673	1582	26	503	30,0	62,1	18,0	4227
36	81,8	1543	1683	1577	27	400	30,0	55,5	22,0	4200
37	82,3	1587	1730	1600	96	531	31,1	57,0	18,0	4647
38	82,3	1634	1686	1574	14	578	25,6	55,4	18,0	4207
39	79,7	1633	1635	1564	15	893	24,8	61,5	18,0	3904
40	82,8	1606	1681	1555	19	991	24,1	67,1	18,0	4200

Tabla A5.1: Mediciones y datos generales del seguimiento.

N°	ACERO (%)								ESCORIA (%)			
	P	Si	Mn	Cr	C	Ni	Cu	Mo	P	FeO	SiO	CaO
1	0,003	0,01	0,05	0,07	0,04	0,03	0,07	0,06	0,6	38	9,67	31,87
2	0,003	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,55	36,63	9,72	30,77
3	0,004	0,01	0,04	0,05	0,05	0,03	0,07	0,04	0,67	31,5	13,4	31,7
4	0,008	0,01	0,04	0,06	0,04	0,03	0,08	0,05	0,65	35,64	13,01	29,23
5	0,003	0,01	0,05	0,04	0,04	0,02	0,05	0,06	0,58	39,03	10,92	29,76
6	0,008	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,528	52,4	9,89	23,53
7	0,008	0,01	0,02	0,01	0,03	0,05	0,04	0,02	0,521	40,77	13,45	26,72
8	0,006	0	0,02	0,02	0,03	0	0,04	0,02	0,61	37,75	14,6	27,68
9	0,004	0	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,03	0,66	32,44	14,47	32,86
10	0,005	0	0,04	0,03	0,04	0,02	0,05	0,03	0,63	39,28	13,54	31,94
11	0,009	0	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,02	0,65	39,34	13,47	28,56
12	0,009	0	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0	0,61	40,18	13,57	27,62
13	0,008	0	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,53	39,89	12,2	26,79
14	0,006	0	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,02	0,74	32,93	14,14	31,2
15	0,005	0	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,62	43,6	11,78	25,6
16	0,005	0	0,04	0,03	0,05	0,01	0,04	0,03	0,63	35,4	11,3	33,07
17	0,004	0	0,04	0,06	0,06	0,01	0,03	0,02	0,82	33,21	11,54	32,18
18	0,006	0,01	0,05	0,02	0,04	0,02	0,04	0,01	0,64	34,4	10,1	30,22
19	0,004	0	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02	0,62	29,78	13,56	36,72
20	0,005	0	0,06	0,03	0,05	0,04	0,05	0,01	0,7	28,4	15,51	36,58
21	0,005	0	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,61	39,48	11,8	29,95
22	0,004	0,01	0,04	0,01	0,05	0,02	0,04	0,02	0,714	37,32	11,26	34,84
23	0,008	0,01	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,691	32,52	10,85	34
24	0,013	0,01	0,06	0,04	0,05	0,03	0,07	0,02	0,608	27,93	17,72	33,86
25	0,006	0	0,05	0,06	0,05	0,02	0,05	0,05	0,61	33,9	14,4	28,46
26	0,008	0	0,04	0,05	0,04	0,03	0,06	0,04	0,59	31,72	15,36	30,7
27	0,005	0	0,06	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,58	46,5	9,04	24,6
28	0,004	0	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02	0,61	43,2	11,82	24,98
29	0,006	0	0,03	0,03	0,05	0,02	0,04	0,02	0,71	33,66	14	30,29
30	0,005	0	0,03	0,03	0,05	0,02	0,05	0,02	0,76	32,83	14,28	31,59
31	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05	0,03	0,07	0,01	0,72	30,86	15,36	33,78
32	0,006	0	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,713	31,27	13,84	34,4
33	0,006	0	0,04	0,03	0,04	0,04	0,07	0	0,625	31,27	14,51	35,9
34	0,005	0	0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,02	0,672	32,3	12,84	35,91
35	0,008	0,01	0,06	0,04	0,07	0,02	0,04	0,02	0,63	25,76	15,79	37,33
36	0,006	0,01	0,05	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,68	24,96	15,3	36,12
37	0,006	0,01	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,624	32,41	11,1	33,72
38	0,007	0,1	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,01	0,613	30,44	13,03	34,06
39	0,009	0,1	0,04	0,03	0,06	0,05	0,06	0,01	0,635	28,22	15,1	32,67
40	0,008	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,6425	39,93	12,5	27,62

Tabla A5.2: Análisis químico de muestras de acero y escoria de fin de fusión.

Análisis Químico de Ingreso al LF													
N°	ACERO (%)											ESCORIA (%)	
	P	Si	Mn	Cr	Al	C	V	Ti	Ni	Cu	Mo	P	FeO
1	0,006	0,11	0,86	0,77	0,075	0,159	0,004	0,003	1,21	0,14	0,164	0	0,51
2	0,007	0,14	0,85	0,77	0,045	0,158	0,004	0,003	1,28	0,14	0,184	0	0,326
3	0,008	0,23	1,09	0,06	0,01	0,164	0,002	0,003	0,05	0,08	0,039	0	0,76
4	0,013	0,42	1,43	0,07	0,007	0,248	0,002	0,004	0,03	0,09	0,047	0	0,32
5	0,008	0,48	1,41	0,05	0,029	0,256	0,002	0,004	0,02	0,05	0,06	0	1,86
6	0,013	0,31	1,32	0,03	0,04	0,196	0,002	0,004	0,03	0,05	0,021	0	0,354
7	0,013	0,28	1,17	0,02	0,02	0,196	0,002	0,003	0,02	0,05	0,017	0	0,399
8	0,011	0,25	1,05	0,02	0,024	0,21	0,002	0,003	0,02	0,04	0,017	0	0,68
9	0,01	0,23	1,14	0,05	0,005	0,189	0,002	0,003	0,03	0,05	0,032	0	0,56
10	0,01	0,2	1,08	0,04	0,006	0,16	0,002	0,002	0,04	0,05	0,025	0	0,52
11	0,013	0,25	1,29	0,05	0,021	0,182	0,002	0,003	0,03	0,04	0,022	0	0,43
12	0,013	0,18	1,18	0,02	0,023	0,274	0,002	0,003	0,01	0,03	0,042	0	0,32
13	0,012	0,16	1,17	0,03	0,002	0,263	0,002	0,002	0,01	0,04	0,057	0	0,35
14	0,008	0,07	0,45	0,03	0,004	0,08	0,001	0,001	0,04	0,06	0,02	0	1,27
15	0,008	0,08	0,51	0,02	0,001	0,08	0,001	0,001	0,02	0,04	0,015	0	1,1
16	0,013	0,29	1,17	0,04	0,06	0,202	0,003	0,005	0,02	0,04	0,031	0	0,48
17	0,011	0,24	1,25	0,25	0,027	0,13	0,003	0,004	0,01	0,04	0,02	0	0,72
18	0,008	0,18	0,53	0,98	0,014	0,176	0,004	0,003	0,03	0,05	0,404	0	0,493
19	0,007	0,19	0,49	0,94	0,063	0,167	0,004	0,003	0,02	0,05	0,446	0	0,735
20	0,007	0,18	0,46	0,92	0,075	0,16	0,004	0,003	0,03	0,06	0,446	0	0,58
21	0,009	0,23	1,08	0,03	0,042	0,189	0,002	0,003	0,02	0,05	0,026	0	0,54
22	0,006	0,16	0,39	0,02	0,049	0,154	0,001	0,002	0,03	0,04	0,02	0	1
23	0,012	0,3	1,32	0,04	0,031	0,242	0,001	0,004	0,03	0,04	0,029	0	0,696
24	0,016	0,3	1,29	0,05	0,014	0,244	0,001	0,003	0,03	0,07	0,014	0	0,496
25	0,01	0,11	0,8	0,23	0,009	0,11	0,002	0,002	0,02	0,05	0,047	0	0,43
26	0,014	0,23	1,21	0,21	0,009	0,113	0,003	0,003	0,03	0,05	0,03	0	0,41
27	0,01	0,25	1,26	0,16	0,02	0,146	0,003	0,004	0,05	0,05	0,037	0	1,1
28	0,01	0,15	1	0,02	0,1	0,07	0,002	0,001	0,03	0,04	0,019	0	1,27
29	0,011	0,23	0,97	0,03	0,028	0,184	0,002	0,003	0,06	0,04	0,014	0	0,69
30	0,01	0,24	1,11	0,03	0,007	0,174	0,002	0,003	0,03	0,05	0,013	0	0,73
31	0,014	0,16	1,06	0,06	0,021	0,104	0,002	0,003	0,03	0,07	0,01	0	0,54
32	0,011	0,15	1,14	0,07	0,012	0,31	0,002	0,003	0,06	0,05	0,034	0	0,473
33	0,008	0,16	0,6	0,03	0,046	0,113	0,001	0,002	0,02	0,07	0,01	0	0,59
34	0,011	0,23	1,12	0,04	0,026	0,166	0,002	0,004	0,02	0,05	0,017	0	0,35
35	0,013	0,27	1,35	0,19	0,035	0,174	0,003	0,005	0,02	0,05	0,019	0	0,75
36	0,011	0,26	1,35	0,19	0,014	0,136	0,003	0,004	0,01	0,04	0,024	0	0,616
37	0,009	0,1	0,35	1	0,002	0,136	0,003	0,001	0,03	0,04	0,344	0	1,08
38	0,013	0,391	1,4	0,03	0,015	0,23	0,002	0,005	0,03	0,05	0,011	0	0,47
39	0,013	0,203	0,79	0,83	0,082	0,337	0,003	0,005	0,04	0,07	0,121	0	0,9867
40	0,013	0,458	1,4	0,03	0,019	0,249	0,002	0,005	0,03	0,05	0,017	0	0,42

Tabla A5.3: Análisis químico de muestras de acero y escoria al ingreso del LF.

N°	ACERO (%)											ESCORIA (%)	
	P	Si	Mn	Cr	Al	C	V	Ti	Ni	Cu	Mo	P	FeO
1	0,007	0,2	0,94	0,82	0,023	0,205	0,041	0,003	1,33	0,14	0,265	0	1,28
2	0,007	0,19	0,92	0,82	0,027	0,236	0,042	0,003	1,33	0,14	0,261	0	0,468
3	0,01	0,27	1,22	0,07	0,023	0,246	0,003	0,025	0,03	0,08	0,04	0	0,752
4	0,013	0,45	1,45	0,07	0,022	0,29	0,002	0,01	0,03	0,09	1,45	0	0,38
5	0,009	0,46	1,46	0,06	0,024	0,283	0,003	0,01	0,03	0,06	0,059	0	0,44
6	0,013	0,34	1,36	0,04	0,022	0,269	0,002	0,004	0,02	0,05	0,021	0	0,253
7	0,013	0,33	1,28	0,02	0,022	0,29	0,002	0,003	0,04	0,05	0,016	0	0,438
8	0,01	0,33	1,26	0,03	0,021	0,28	0,002	0,003	0,05	0,04	0,015	0	0,37
9	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
10	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
11	0,015	0,3	1,37	0,05	0,031	0,248	0,003	0,03	0,03	0,06	0,022	0	0,402
12	0,014	0,25	1,24	0,02	0,025	0,372	0,002	0,004	0,01	0,03	0,085	0	0,74
13	0,013	0,22	1,24	0,03	0,022	0,369	0,002	0,003	0,005	0,04	0,088	0	0,48
14	0,009	0,16	0,57	0,03	0,027	0,146	0,001	0,002	0,03	0,06	0,019	0	0,39
15	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
16	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
17	0,01	0,28	1,34	0,28	0,024	0,204	0,004	0,026	0,01	0,04	0,061	0	0,43
18	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
19	0,008	0,24	0,55	0,96	0,036	0,24	0,004	0,013	0,02	0,05	0,473	0	0,38
20	0,008	0,24	0,55	0,98	0,037	0,239	0,004	0,013	0,03	0,06	0,464	0	0,36
21	0,014	0,28	1,2	0,04	0,035	0,24	0,003	0,024	0,02	0,05	0,027	0	0,5
22	0,007	0,22	0,44	0,02	0,038	0,192	0,001	0,002	0,02	0,04	0,021	0	0,45
23	0,013	0,33	1,32	0,05	0,021	0,253	0,001	0,004	0,03	0,04	0,029	0	-
24	0,017	0,3	1,3	0,05	0,014	0,269	0,001	0,003	0,03	0,07	0,014	0	0,507
25	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
26	0,014	0,31	1,36	0,27	0,031	0,2	0,004	0,025	0,03	0,05	0,06	0	0,247
27	0,011	0,29	1,38	0,24	0,024	0,216	0,004	0,025	0,07	0,05	0,075	0	0,33
28	0,01	0,27	1,08	0,03	0,028	0,127	0,002	0,004	0,05	0,04	0,019	0	0,33
29	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
30	0,011	0,32	1,17	0,03	0,03	0,259	0,003	0,028	0,02	0,06	0,013	0	0,25
31	0,014	0,24	1,1	0,06	0,035	0,15	0,02	0,004	0,03	0,07	0,01	0	0,29
32	0,011	0,24	1,23	0,07	0,029	0,356	0,002	0,004	0,06	0,05	0,084	0	0,3
33	0,009	0,24	0,64	0,03	0,04	0,159	0,002	0,004	0,02	0,07	0,01	0	-
34	0,01	0,28	1,19	0,04	0,033	0,244	0,003	0,024	0,03	0,05	0,017	0	0,29
35	0,013	0,27	1,36	0,24	0,033	0,214	0,004	0,025	0,02	0,05	0,078	0	0,3
36	0,009	0,27	1,17	0,05	0,018	0,242	0,002	0,021	0,05	0,05	0,029	0	-
37	0,01	0,24	0,53	1	0,024	0,234	0,004	0,011	0,02	0,04	0,47	0	0,472
38	0,013	0,469	1,42	0,04	0,023	0,309	0,002	0,011	0,03	0,05	0,011	0	0,373
39	0,014	0,242	0,9	0,94	0,032	0,42	0,003	0,005	0,05	0,07	0,172	0	0,37
40	0,013	0,481	1,46	0,03	0,02	0,308	0,002	0,01	0,05	0,05	0,017	0	0,305

Tabla A5.4: Análisis químico de muestras de acero y escoria al egreso del LF.

Nº	FeSi	FeSiMn	FeMn	FeCr	FeMo	Desulfur.	Ni	Cu	Al (panes)	Bauxita	M tap
1	0	662	0	896	178	973	750	40	0	0	129
2	0	720	0	974	189	952	750	40	214	0	131
3	0	1337	0	0	0	958	0	0	109	0	146
4	185	1696	0	0	0	953	0	0	91	150	147
5	187	1624	0	0	0	959	0	0	0	0	151
6	0	1517	0	0	0	956	0	0	216	0	132
7	0	1462	0	0	0	951	0	0	176	0	133
8	0	1333	0	0	0	956	0	0	0	0	136
9	0	1316	0	0	0	943	0	0	91	139	155
10	0	1231	0	0	0	948	0	0	108	145	156
11	0	1296	191	0	0	949	0	0	142	30	180
12	0	945	336	0	50	957	0	0	194	30	183
13	0	1030	326	0	58	949	0	0	126	83	184
14	0	527	0	0	0	912	0	0	76	0	79
15	0	561	0	0	0	945	0	0	103	0	80
16	0	1257	0	0	0	960	0	0	167	0	100
17	0	1242	168	218	0	914	0	0	117	141	101
18	97	573	0	1192	199	952	0	0	140	0	124
19	93	499	0	1144	481	955	0	0	181	75	129
20	94	478	0	1149	500	954	0	0	170	102	130
21	0	1383	0	0	0	943	0	0	167	0	155
22	128	440	0	0	0	948	0	0	145	24	175
23	0	1278	252	0	0	940	0	0	248	83	97
24	0	1298	179	0	0	941	0	0	105	125	98
25	0	1288	196	198	0	902	0	0	120	187	164
26	0	1356	157	204	0	924	0	0	145	87	165
27	0	1232	176	152	0	900	0	0	140	40	75
28	0	1056	160	0	0	905	0	0	55	0	102
29	0	1202	0	0	0	903	0	0	135	146	127
30	0	1329	0	0	0	904	0	0	120	177	128
31	0	1015	181	0	0	921	0	0	130	48	143
32	0	1008	332	0	0	906	0	0	110	108	166
33	49	641	0	0	0	920	0	0	145	29	172
34	0	1337	0	0	0	920	0	0	135	140	88
35	0	1336	183	186	0	917	0	0	115	93	96
36	0	1377	176	193	0	922	0	0	105	103	97
37	102	365	0	1202	406	914	0	0	135	40	166
38	91	1569	86	0	0	913	0	0	105	112	84
39	0	811	70	1041	0	917	0	0	170	0	85
40	164	1710	0	0	0	881	0	0	0	0	89

Tabla A5.5: Agregados de aditivos al sangrado.

N°	Al	Cal	Bauxita	FeSi	FeSiMn	FeCr	FeMo	SiCa (60/30)	Ti	Boro	FeV	C
1	30,1	267	80	70	84	70	120	103	25,4	0	35	112,5
2	30,1	218	0	30	94	66	100	103	0	0	40	40
3	165,4	161	0	27	126	0	0	103	0	21,6	0	50
4	105,1	277	0	47	35	0	0	103	21,3	0	0	80
5	78,8	95	80	21	43	0	0	103	25,4	0	0	73
6	3,74	166	0	11	46	0	0	24,07	0	0	0	32,825
7	15,38	54	0	36	144	0	0	21,79	0	0	0	15,65
8	15	170	0	53	228	0	0	112,7	0	0	0	103
9	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
10	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
11	180,3	205	0	14	73	0	0	132,8	83,2	22,2	0	82,6
12	20	143	0	36	72	0	50	102,3	0	0	0	50
13	105,1	170	0	44	83	0	40	102,3	0	0	0	52,7
14	191,1	162	0	100	113	0	0	133,4	0	0	0	50
15	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
16	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
17	50,2	235	0	13	141	37	40	102,9	70,6	21,9	0	92,9
18	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
19	90,1	107	0	22	67	34	20	103,9	27	15,3	0	113
20	50,2	182	0	33	108	83	30	104,2	28,8	0	0	93,3
21	70	215	0	22	143	0	0	103,6	80,6	0	0	142,9
22	50,2	104	0	70	63	0	0	103,6	0	0	0	0
23	15	105	0	48	0	0	0	102,6	0	0	0	152,6
24	40,1	111	0	16	14	0	0	102,3	0	0	0	82,5
25	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
26	170,5	209	52	33	178	79	40	90,1	80	20	0	65
27	180,2	96	52,1	0	120	93	45,6	90,1	74,8	18,9	0	50
28	0	204	54,4	62	105	0	0	90,3	0	0	0	40
29	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
30	75	187	50,9	20	104	0	0	112,9	75,2	19,9	0	60
31	110,2	108	52,3	63	29	0	0	90,2	0	0	19,6	20
32	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
33	15,38	54	0	36	144	0	0	21,79	0	0	0	15,65
34	85,3	216	50,2	40	82	0	0	91,2	65	19	0	60
35	83,4	206	74	0	33	0	10,3	90	70	19	0	20
36	75	106	51,5	70	122	0	0	90	0	0	0	60
37	160,2	104	52,2	57	220	0	160,3	90	30	11,9	0	139,8
38	15,41	106	53,1	100	34	0	0	19,19	6,1	0	0	50
39	0	163	104,1	0	124	128	61,7	19,19	0	0	0	35
40	20,04	74	0	25	69	0	0	19,19	7,85	0	0	30

Tabla A5.6: Agregados de aditivos en el LF.

ANEXO VI: CÁLCULO DE VALORES DE [P] A PARTIR DE LOS MODELOS

N°	Pext	Balajiva	Healy	Suito - Balajiva	Suito - Healy
1	0,003	-	-	-	-
2	0,003	0,012	0,008	0,007	0,011
3	0,005	0,013	0,009	0,009	0,014
4	0,008	0,026	0,022	0,014	0,022
5	0,003	0,010	0,006	0,006	0,009
6	0,008	0,019	0,011	0,009	0,013
7	0,008	0,015	0,009	0,009	0,012
8	0,007	0,007	0,003	0,005	0,008
9	0,004	0,011	0,007	0,007	0,011
10	0,005	0,007	0,005	0,005	0,007
11	0,009	0,015	0,011	0,009	0,014
12	0,008	0,023	0,017	0,012	0,018
13	0,008	0,030	0,022	0,015	0,021
14	0,006	0,011	0,008	0,008	0,013
15	0,005	0,014	0,008	0,009	0,013
16	0,005	0,012	0,009	0,007	0,011
17	0,004	0,019	0,016	0,011	0,018
18	0,004	0,020	0,015	0,011	0,018
19	0,004	0,011	0,007	0,006	0,009
20	0,005	0,013	0,009	0,007	0,011
21	0,005	0,008	0,005	0,006	0,009
22	0,004	0,006	0,004	0,004	0,006
23	0,008	0,011	0,008	0,006	0,010
24	0,013	0,017	0,012	0,010	0,015
25	0,006	0,020	0,013	0,012	0,019
26	0,008	0,010	0,006	0,007	0,011
27	0,005	0,018	0,011	0,010	0,014
28	0,005	0,020	0,012	0,011	0,017
29	0,007	0,010	0,007	0,008	0,012
30	0,005	0,010	0,007	0,007	0,012
31	0,01	0,012	0,008	0,007	0,012
32	0,006	0,007	0,004	0,005	0,008
33	0,006	0,010	0,007	0,006	0,009
34	0,006	0,006	0,004	0,004	0,006
35	0,008	0,011	0,006	0,006	0,010
36	0,006	0,016	0,011	0,009	0,015
37	0,006	0,018	0,015	0,009	0,014
38	0,007	0,013	0,009	0,007	0,012
39	0,009	0,012	0,007	0,008	0,013
40	0,008	0,020	0,014	0,011	0,017

Tabla A6.1: Cálculo de valores de [P] de equilibrio a partir de los modelos propuestos.

ANEXO VII: BALANCE DE MASAS HORNO ELECTRICO – HORNO CUCHARA

El siguiente balance de masas posibilita estimar la masa de acero y escoria luego del sangrado, al ingreso y al egreso del LF. En este trabajo en particular, el interés está puesto en conocer la masa de escoria en cada momento. Los puntos de muestreo de acero y escoria, y la estimación para la cual contribuye cada muestra se describen en la Tabla A6.1

MUESTREO	MOMENTO	ESTIMACIÓN
1	Luego del sangrado.	MESHO, MESLF, MESLF0
2	Al ingreso del LF, anterior a cualquier agregado.	MESHO, MESLF0
3	Al egreso del LF, posterior a todos los agregados.	MESLF

Tabla A7.1: momentos de muestreo de acero y escoria.

I – Balance de masa de P en la cuchara luego del sangrado

$$\%P_{ACHO} \times TAS + \sum(\%P_{FeX} \times FeX) + \%P_{ESHO} \times M_{ESHO} = \%P_{T1} \times M_{T1}$$

II – Aporte de P de las FeX agregadas durante el sangrado del horno

$$\sum(\%P_{FeX} \times FeX) = \%P_{FeSi} \times FeSi + \%P_{FeSiMn} \times FeSiMn + \%P_{FeMn} \times FeMn + \%P_{FeCr} \times FeCr + \%P_{FeMo} \times FeMo$$

III – Balance de masa en la cuchara luego del sangrado

$$M_{T1} = TAS + M_{ESHO} + FeSi + FeSiMn + FeMn + FeCr + FeMo + Desulfurante + Al_{SANG} + Bauxita_{SANG} + M_{TAP}$$

IV – Balance de masa de P en la cuchara luego de la extracción de la muestra en LF

$$\%P_{ACLF} \times TAL + \%P_{ESLF} \times M_{ESLF} = \%P_{T1} \times M_{T1}$$

V – Balance de masa en la cuchara luego de la extracción de la muestra en LF

$$M_{T1} = M_{T1} + Al_{LF} + Bauxita_{LF} + Ca_{LF}$$

VI – Balance de masa con los aportes a la masa de escoria del LF luego de la extracción de la muestra en LF

$$M_{ESLF} = M_{ESHO} + M_{ESFeX} + M_{ESAI} + Desulfurante_{SANG} + Bauxita_{SANG} + Bauxita_{LF} + Ca_{LF} + M_{TAP} - M_{FeORev}$$

VII – Aporte de las FeX a la masa de escoria de LF

$$M_{ESFeX} = (FeSi \times Ley_{Si} + FeSiMn \times Ley_{Si}) \times \frac{PM_{SiO_2}}{PM_{Si}} + (FeMn \times Ley_{Mn} + FeSiMn \times Ley_{Mn}) \times \frac{PM_{MnO}}{PM_{Mn}} - \left[\begin{array}{l} (\%Si_{ACLF} \times TAL - \%Si_{ACHO} \times TAS) \times \frac{PM_{SiO_2}}{PM_{Si}} + \\ (\%Mn_{ACLF} \times TAL - \%Mn_{ACHO} \times TAS) \times \frac{PM_{MnO}}{PM_{Mn}} \end{array} \right]$$

VIII – Aporte de Al a la masa de escoria de LF

$$M_{ESAI} = (Al_{SANG} + Al_{LF}) \times \frac{PM_{Al_2O_3}}{PM_{Al}} - (\%Al_{ACLF} \times TAL) \times \frac{PM_{Al_2O_3}}{PM_{Al}}$$

IX – Masa de FeO que revierte al acero luego del sangrado

$$M_{FeORev} = \%FeO_{ESHO} \times M_{ESHO} - \%FeO_{ESLF} \times M_{ESLF}$$

X – Balance de masa para la obtención del valor de TAL en función de las TAS, los aportes de FeX y la reversión del FeO

$$TAS + \%Al_{ACLF} \times TAL + (1 - Ley_{Si}) \times FeSi + (1 - Ley_{Mn}) \times FeMn + (1 - Ley_{Si} - Ley_{Mn}) \times FeSiMn + (1 - Ley_{Cr}) \times FeCr + (1 - Ley_{Mo}) \times FeMo + [(\%Si_{ACLF} + \%Mn_{ACLF} + \%Cr_{ACLF} + \%Mo_{ACLF}) \times TAL] - [(\%Si_{ACHO} + \%Mn_{ACHO} + \%Cr_{ACHO} + \%Mo_{ACHO}) \times TAS] + (\%FeO_{ESHO} \times M_{ESHO} - \%FeO_{ESLF} \times M_{ESLF}) \times \frac{PM_{Fe}}{PM_{FeO}} = TAL$$

Glosario de variables

TAS: masa de acero sangradas.

TAL: masa de acero al ingreso / egreso del LF.

FeX: masa de ferroaleaciones agregadas al sangrado.

Desulfurante: masa de escoria desulfurante agregado al sangrado.

M_x: masa de “x”.

M_{Ti}: masa total en el punto de muestreo “i”. (“i=1” → luego del sangrado; “i=2” → ingreso al LF; “i=3” → egreso del LF).

P_{Ti}: masa de fósforo total (acero+escoria).

PM: peso molecular.

Glosario de sufijos

i: punto de muestreo (i=1,2,3 ver Tabla A6.1).

ESH0: escoria que pasa del horno a la cuchara (pasaje de escoria).

ESLF: escoria de cuchara al ingreso / egreso del LF.

ACHO: acero de horno de fin de fusión.

ACLF: acero al ingreso / egreso de LF.

SANG: agregado durante el sangrado.

LF: agregado en el LF.

TAP: tap hole (tapón de cromita)

ANEXO VIII: BALANCE DE MASAS – ANÁLISIS DE SENCIBILIDAD

En el presente Anexo, se analiza la sensibilidad del Balance de Masas presentado en Anexo VII, evaluando la variación de la estimación del pasaje de escoria en relación a los siguientes contenidos:

- Fósforo en acero de fin de fusión
- Fósforo en acero al ingreso del LF
- Pentóxido de fósforo en escoria de horno

Para ello, se fijaron todos los demás parámetros de acuerdo a los valores promedio de las mediciones. Estos promedios se resumen en la Tabla A8.1.

Fin de Fusión		Ingreso al LF	
Acero		Acero	
P	0,0062	P	0,011
Si	0,0090	Si	0,23
Mn	0,039	Mn	1,0
Cr	0,034	Cr	0,21
Al	0	Al	0,028
C	0,043	C	0,18
Ti	0,00008	Ti	0,0023
V	0,0002	V	0,0031
Ni	0,029	Ni	0,089
Cu	0,047	Cu	0,055
Mo	0,025	Mo	0,074
Escoria		Escoria	
P ₂ O ₅	0,64	FeO	0,66
FeO	35,2		
SiO	13,0		
CaO	31,2		

Tabla A8.1: Valores de composición promedio del acero y escoria al fin de fusión, acero al ingreso y egreso del LF.

Para los tres casos analizados, los contenidos se variaron dentro de los rangos esperados. El agregado de ferroaleaciones propuesto es aquel que corresponde al de un acero al Si-Mn, una familia común dentro que la producción de la planta.

En la Figura A8.1 se muestran los resultados de sensibilidad. Se puede observar:

1. La estimación de MESH0 se relaciona en forma lineal con el contenido de fósforo en el acero. La variación absoluta está fijada en 125 Kg. de MESH0 por cada 10 ppm de variación del contenido de fósforo.

2. La estimación de MESHO se relaciona en forma potencial con el contenido de pentóxido de fósforo en la escoria de horno. De esta forma el sistema se torna más sensible a medida que disminuye el contenido de fósforo en la escoria de horno.

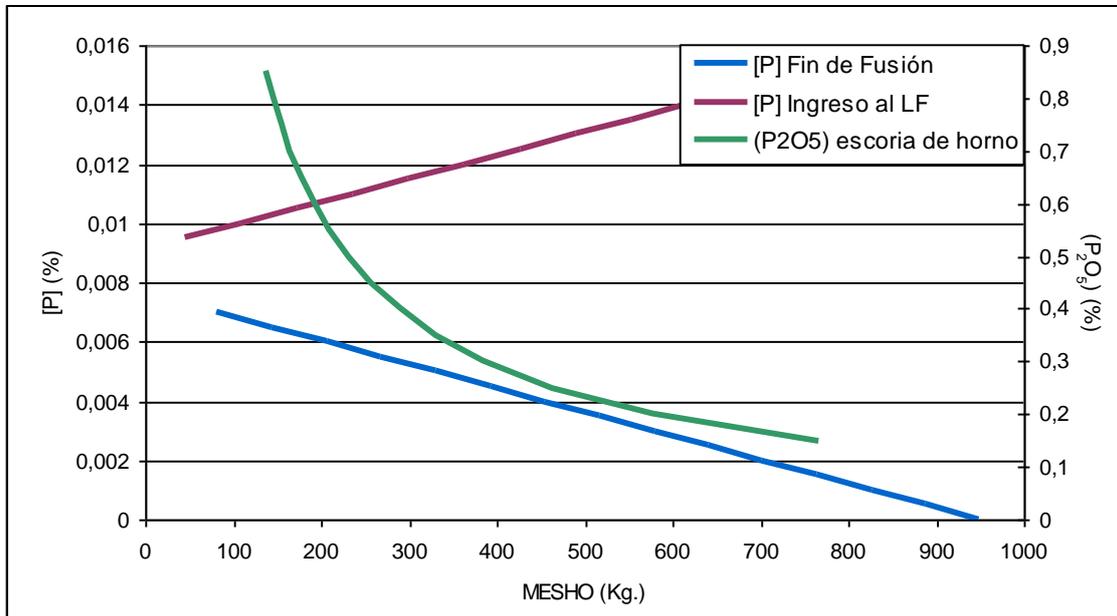


Figura A8.1: Variación de MESHO en función del contenido de fósforo en acero y escoria de horno.

Este análisis resulta de importancia a la hora de validar los resultados encontrados a partir del balance, en referencia a la exactitud con la que se pudo determinar los contenidos de fósforo en el acero. En otras palabras, si tenemos en cuenta que la resolución del instrumento con que se trabajó es de 5 ppm, la validez de las estimaciones no se pone en duda, aunque debemos ser concientes que el sistema presenta una sensibilidad no despreciable.

ANEXO IX: RESULTADOS DE ESTIMACIONES CALCULADAS A PARTIR DEL BALANCE

N°	TAS	MESHO	TAL	MESLF	MESLF 0
1	76,84	0,158	79,31	1,29	1,65
2	79,54	0,318	81,82	1,98	1,57
3	79,83	0,117	80,79	2,36	1,56
4	80,02	0,158	83,00	1,06	1,62
5	76,85	0,157	78,70	1,82	0,96
6	74,57	0,21	75,77	2,12	1,86
7	80,59	0,29	81,86	2,03	1,86
8	81,98	0,288	83,97	1,41	1,20
9	77,03	0,349	-	-	1,75
10	74,49	0,245	-	-	1,82
11	77,95	0,087	79,38	1,87	1,49
12	74,57	130,358	75,76	2,12	1,86
13	79,80	0,164	81,12	2,04	1,69
14	78,24	0,083	78,68	1,73	1,42
15	77,52	0,213	-	-	1,66
16	74,93	0,611	-	-	1,89
17	76,77	0,349	78,59	2,02	1,72
18	80,38	0,040	-	-	1,22
19	78,90	0,041	81,07	2,02	1,46
20	80,40	0,045	82,72	1,82	1,41
21	80,35	0,122	81,52	2,37	1,66
22	80,65	0,112	80,96	1,92	1,61
23	80,63	0,09	-	-	1,80
24	81,28	0,00	82,62	1,57	1,25
25	74,66	0,044	-	-	2,33
26	81,05	0,376	82,58	2,84	1,96
27	74,45	0,209	75,68	2,55	1,65
28	81,64	0,385	83,21	1,66	1,29
29	79,72	0,264	-	-	1,80
30	79,26	0,212	80,52	2,30	1,74
31	77,76	0,146	78,61	2,18	1,62
32	81,09	0,247	82,39	2,09	1,70
33	75,09	0,06	-	-	1,54
34	80,02	0,36	81,19	2,53	1,86
35	77,77	0,196	79,37	2,14	1,48
36	78,65	0,17	-	-	1,53
37	78,82	0,21	80,92	2,42	1,75
38	79,03	0,31	80,62	2,06	1,74
39	76,39	0,22	78,39	1,95	1,55
40	79,80	0,16	81,83	1,21	0,90

Tabla A9.1: Resultados de las estimaciones realizadas a partir del balance de masas.

Glosario de variables

TAS: masa de acero sangradas.

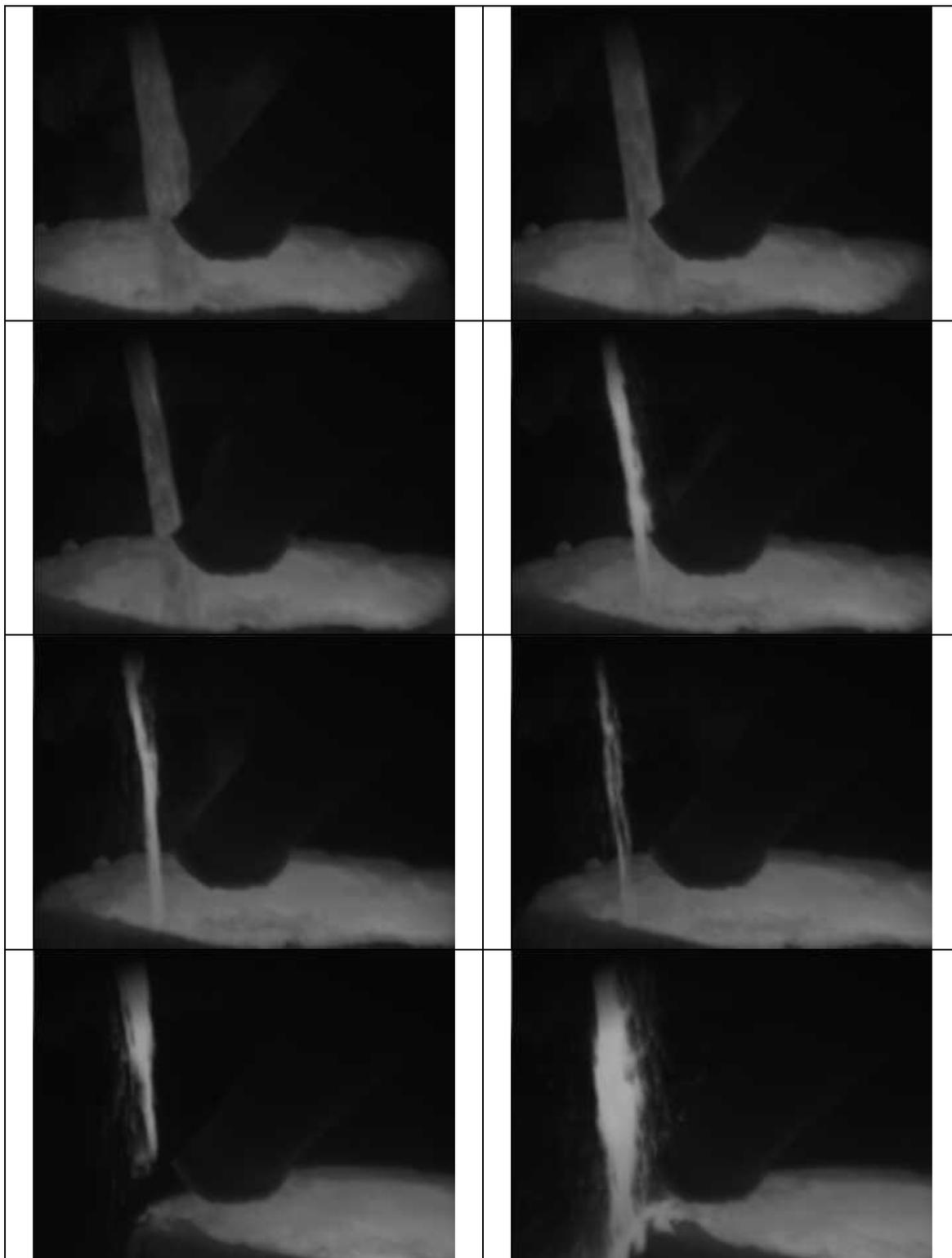
TAL: masa de acero al egreso del LF.

MESHO: masa de escoria que pasa del horno a la cuchara (pasaje de escoria).

MESLF: masa de escoria de cuchara al egreso del LF.

MESLF 0: masa de escoria de cuchara al ingreso del LF.

ANEXO X: CÁMARA DETECTORA DE ESCORIA



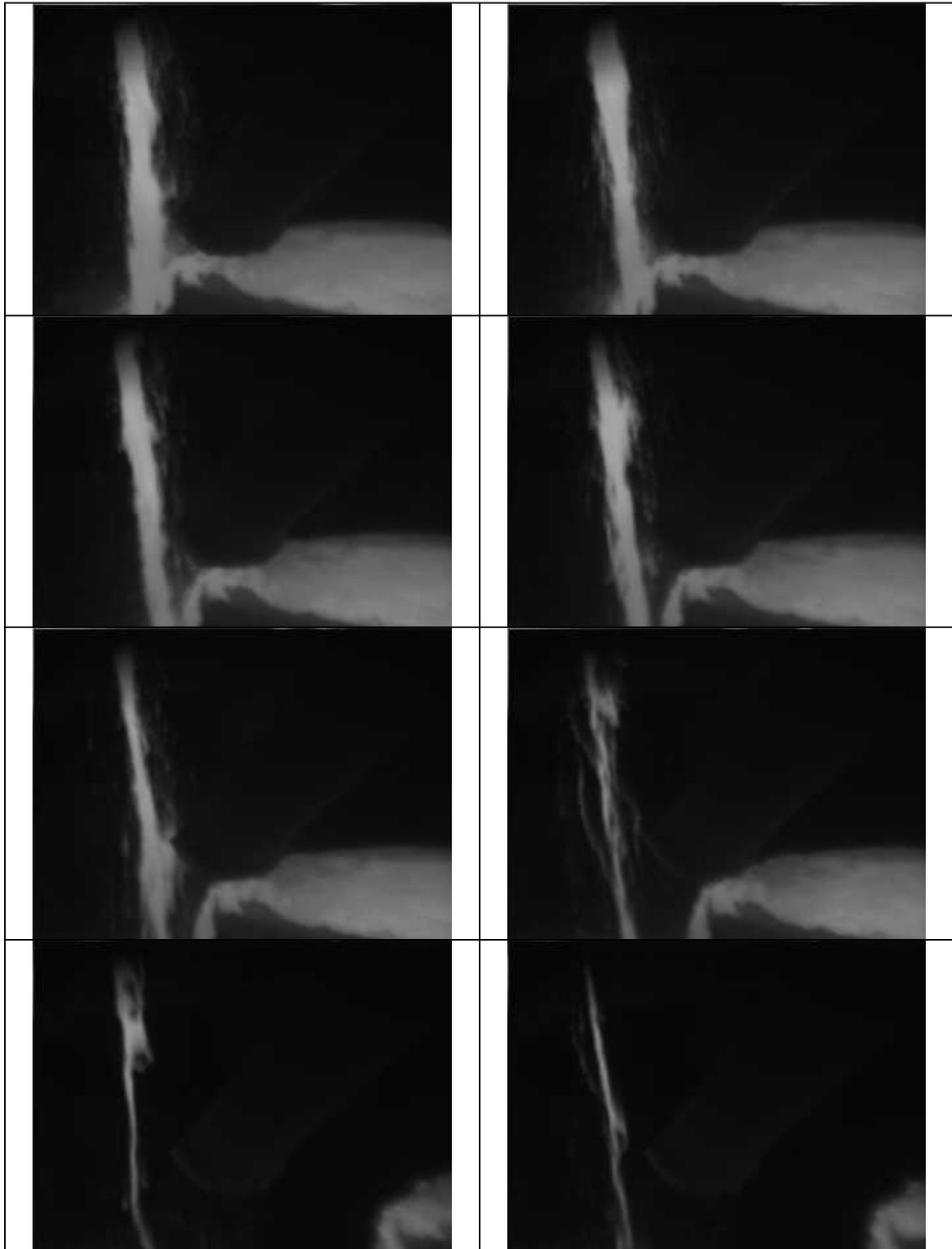


Figura A10.1: Secuencia de pasaje de escoria al final del sangrado captada cámara detectora de escoria.