



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**“USO DE ESCORIA SOLIDA RECICLADA EN LA
REFINACION DE ARRABIO DE BAJO SILICIO”**

MEMORIA DE EXPERIENCIA LABORAL

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERIA QUIMICA**

**PRESENTA:
VERÓNICA MARINA PASCUAL MACÍAS**

**ASESOR:
M.C.C. RODOLFO RUIZ HERNÁNDEZ**



Morelia, Michoacán; Febrero 2009

Índice

Glosario.....	iv
Relación de tablas.....	vii
Relación de figuras.....	viii
Objetivo:	1
Justificación.....	2
1 Resumen	3
2 Introducción a la fabricación de acero	5
2.1 ArcelorMittal Lazaro Cardenas.....	5
2.2 Proceso B.O.F.....	5
3 Marco teórico	13
3.1 Etapas del proceso de refinación	13
3.2 Definición de basicidad	17
3.3 Diagrama de Ellingham	18
3.4 El comportamiento de los elementos en la fabricación de acero	20
3.5 Reacción silicio – oxígeno.....	21
3.6 Fuentes de fósforo en el B.O.F.	26
3.7 Teoría de distribución del fósforo.	26
3.8 Uso de termógenos en el arrabio de bajo silicio.....	27
3.9 La escoria durante el soplo.	30
3.10 Materiales refractarios.....	32
3.11 Técnicas de protección de materiales refractarios.	33
3.12 Efecto de la variación en la relación V.	33

3.13	Materiales de óxido de hierro.....	36
4	Fundentes.....	37
4.1	Cal dolomítica.....	37
4.2	Cal siderúrgica.....	38
4.3	Calculo de fundentes.....	39
5	Uso de escoria sólida de B.O.F.....	43
6	Descripción del proyecto.....	43
6.1	Calculo de la escoria reciclada necesaria para incrementar la capacidad de defosforación.....	45
6.1.1	Balance de materiales.....	45
7	Desarrollo del uso de escoria reciclada.....	46
8	Resultados.....	48
9	Conclusiones.....	54
	Bibliografía.....	55

Glosario

Acero. El acero es una aleación de hierro - carbono, donde el carbono no supera el 2.1 % en peso de la composición de la aleación.

Agente desulfurante. Se dice de todo aquel compuesto químico utilizado para reaccionar con el azufre disuelto en el metal fundido, permitiendo extraerlo por medios mecánicos.

Arrabio. Es una aleación que funde a una temperatura menor que el acero, contiene altos contenidos de elementos como C, Mn, Si, P, S comparados al acero.

Basicidad. Se dice de la proporción de óxidos básicos de los óxidos ácidos en la escoria formada. Se emplean varias basicidades: Basicidad binaria (CaO/SiO_2), basicidad ternaria ($\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2$), Basicidad cuaternaria ($(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$), basicidad óptica.

Cales. Se dice del producto de la calcinación de la caliza o dolomita, ricas en CaO y MgO, también se denominan “fundentes”.

Carga metálica. Es la mezcla de arrabio líquido y chatarra metálica que se carga a los convertidores B.O.F. para refinar y producir acero.

Convertidor o B.O.F. (Basic Oxygen Furnace). Recipiente donde se realiza la refinación de una mezcla de arrabio líquido y chatarra a altas temperaturas.

Desoxidante. Material afín al oxígeno utilizado para disminuir la concentración de oxígeno disuelto en el baño metálico fundido.

Desulfurante: Material empleado en la desulfuración como carburo de Ca (CaC_2), mezcla de CaO – Mg, Na_2CO_3 .

Desulfurización. Es el Pretratamiento de arrabio para la eliminación de “azufre” por medio de la inyección o adición de un material desulfurante.

Embanque. Se dice al ensuciamiento que sufren las lanzas debido a las indeseables proyecciones metálicas o el incremento del piso de convertidores durante el proceso por escoria pastosa que se adhiere a él.

Escoria. Es el subproducto que se genera durante la refinación del acero compuesto de los óxidos formados con los elementos denominados “impurezas” en el metal caliente.

Fundentes. Son materiales que se utilizan en los procesos de fusión de los minerales para disminuir el punto de fusión y eliminar parte de la escoria del propio proceso de fusión.

Lanza de inyección de oxígeno. Tubo refrigerado por agua con multiorificios en la punta por la que se inyecta oxígeno de alta pureza al baño metálico fundido.

Muñones. Se dice de las partes laterales del convertidor de las cuál se sostiene el recipiente, donde su función es la de sostenerlo y permitir su rotación.

Olla. Recipiente en el que arrabio líquido, acero y escoria son transportados a las diferentes etapas que forman parte del proceso de fabricación de acero, tienen diferentes formas dependiendo de la etapa de proceso.

Procesadora de escoria. Conjunto de equipos mecánicos que permiten triturar y separar magnéticamente y mediante cribas la escoria del metal que al vaciar la escoria haya sido vaciado en conjunto.

Refractario. Materiales capaces de soportar elevadas temperaturas.

Refinación. Se denomina así al proceso de oxidación selectiva de elementos químicos contenidos en un mayor porcentaje al requerido en el acero.

Resoplo. Se denomina a una segunda inyección de oxígeno debido a un análisis químico mayor al deseado en el baño metálico después de la refinación.

Soplo. Se denomina a la inyección de oxígeno de alta pureza para oxidar los elementos químicos.

TAP TO TAP. Se denomina al tiempo que transcurre entre la carga de chatarra y el vaciado del acero crudo a la olla de acero.

Relación de tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición típica de una escoria.....	11
Tabla 2. Ventajas y desventajas de acuerdo al contenido de silicio.....	23
Tabla 3. Tipo de óxidos que forman una escoria.....	25
Tabla 4. Composición de los materiales.....	26
Tabla 5. Composición química de la cal dolomítica.....	38
Tabla 6. Composición química de la cal siderúrgica.....	39
Tabla 7. Análisis de escoria BOF sólida de uso para Alto Horno, + ½ " - 1 ½ ...	45
Tabla 8. Materiales a cargar en el convertidor BOF - acero bajo carbono.....	47
Tabla 9. Materiales a cargar en el convertidor BOF - acero medio carbono.....	47
Tabla 10. Comparación de coladas sin y con uso de escoria sólida.....	49
Tabla 11. Comparación de costo – beneficio.....	49
Tabla 12. Ensuciamiento de lanzas y de la boca del convertidor.....	50
Tabla 13. Comparativo de escoria formada sin y con escoria sólida.....	50

Relación de figuras

	Pág.
Fig. 1 Proceso BOF.....	6
Fig. 2 Vista esquemática de un BOF.....	6
Fig. 3 Descripción de la fabricación de acero.....	7
Fig. 4 Cargado de chatarra.....	8
Fig. 5 Cargado de arrabio.....	8
Fig. 6 Cargado, refinación del arrabio y vaciado de acero.....	9
Fig. 7 Principales reacciones dentro de un convertidor.....	10
Fig. 8 Diagrama de ellingham.....	19
Fig. 9 Emulsión metal-escoria durante la refinación.....	20
Fig. 10 Representación del BOF durante el soplo.....	24
Fig. 11 Ensuciamiento de lanzas.....	28
Fig. 12 Severa proyección metálica sobre la lanza.....	28
Fig. 13 Cambios en la composición del metal fundido durante el soplo.....	30
Fig. 14 Generación de óxidos durante el soplo.....	31
Fig. 15 Evolución de la composición de la escoria durante el soplado.....	32
Fig. 16 Diagrama de disolución del MgO.....	35
Fig. 17 Δ MgO entre escoria y refractario.....	35
Fig. 18 Grado de saturación de acuerdo al contenido de FeO.....	35
Fig. 19 Comparativo de la basicidad.....	51
Fig. 20 Correlación entre % $C_{residual}$ y % $FeO_{escoria}$	51
Fig. 21 Correlación entre % $FeO_{escoria}$ y % $P_{residual}$	52
Fig. 22 Correlación entre la temperatura de fin de soplo y % $P_{residual}$	52
Fig. 23 Comparativo de uso de cales.....	53

Objetivo

- Reducir los resoplos por fósforo, mejorando la capacidad refinadora de la escoria con adición de escoria sólida del mismo proceso.
- Reducir las proyecciones metálicas incrementando el volumen de escoria.
- Reducir el consumo de fundentes en arrabios de bajo silicio sustituyendo parte de la adición necesaria por escoria sólida.

Justificación

El reciclar escoria sólida tiene como fin incrementar el volumen de escoria en arrabio de bajo silicio, para mantener la capacidad refinadora de la escoria sin exceso de fundentes, la cual tiene un bajo costo por ser un material de desecho del proceso, no sólo disminuirá el costo de fabricación de acero, sino además reducirá el factor de generación de escoria, reduciendo los altos niveles almacenados.

También incrementará el uso de lanzas (No de coladas sopladadas/lanza) debido a un pronto secado de la escoria por menor volumen al requerido y disminuirá el número de resoplos.

1 Resumen

“Uso de escoria sólida reciclada en la refinación de arrabio de bajo silicio”

Las plantas de fabricación de acero están expresamente preocupadas por la generación de una gran cantidad de subproductos. El reuso de materiales de desperdicio se ha vuelto muy importante durante las últimas décadas debido al refuerzo de las regulaciones ambientales. La escoria del horno básico al oxígeno es un residuo del proceso de refinación por lo que resulta importante su reuso con el fin de disminuir ya sea su generación o bien reducir los altos niveles de materiales almacenados.

En este trabajo se analizó y aplicó el uso de escoria sólida como un promotor de formación de escoria temprana para la refinación del acero, permitiendo una disminución en la utilización de cal total (cal siderúrgica y cal dolomítica).

El reciclaje de escoria sólida se realizó en dos convertidores BOF de 120 t de capacidad con una sustitución de 2 toneladas de escoria por cada 0.1 % menos de silicio contenido en el arrabio líquido durante 3 meses de prueba.

La propuesta de adición sólo fue para bajo y medio carbono, debido a una posible reversión del fósforo y azufre al baño metálico de hierro, sin embargo, la adición también se llevó a cabo en alto carbono.

Aún cuando la IB_2 disminuyó en parte por un menor contenido de silicio, la correlación metalúrgica entre los principales factores como $C_{residual}$, FeO, Temperatura de fin de sopleo e IB_2 incrementó. Otro factor que también mejoró fue la disminución de las proyecciones metálicas, incrementando el número de coladas de una lanza que es utilizada para soplar antes de ser cambiada, para limpiarla de las costras que se forman por la escoria que se pega al tubo y las partículas metálicas que se adhieren por una pobre formación de escoria, este es un factor que en algunas ocasiones afecta la disponibilidad del taller cuando no hay lanzas limpias disponibles.

El resultado fue: una disminución de 200 kg/colada de cal total, disminución en la cantidad de resoplos de 13.5 a 10.2 y menor ensuciamiento de lanzas de 12 a 37 coladas/cambio.

2 Introducción a la fabricación de acero

2.1 ArcelorMittal Lázaro Cárdenas

La planta de acero ArcelorMittal LZC es una manufacturera de acero en el puerto de Lázaro Cárdenas, se estableció en 1975, siendo una de las plantas más productivas del país.

A principios del 2007 SICARTSA fue absorbida por ArcelorMittal, la cual actualmente tiene dos rutas de fabricación de acero:

- Proceso integrado por horno eléctrico, el cual cuenta con dos plantas de proceso de reducción de pelet (DRI), el cual después es fundido en los hornos eléctricos y solidificado en las máquinas de colado continuo de planchón.
- Proceso Integrado BOF, esta ruta inicia desde la explotación del mineral, concentrado de esta materia prima, así como el peletizado, que después es fundido obteniendo metal fundido conocido como arrabio, que es refinado en el proceso BOF y solidificado en máquinas de colado continuo de palanquilla (billet), la mayor parte de la producción es transferida a los laminadores de alambrón y barras y el resto es enviado a las empresas filiales y a venta.

2.2 Proceso B.O.F.

La definición genérica del proceso B.O.F. es la siguiente:

“Proceso de fabricación de acero, basado en la refinación del arrabio líquido a través de la oxidación selectiva de los elementos contenidos, mediante la inyección de oxígeno de alta pureza a velocidades supersónicas.”

En la antigüedad, el acero se producía martillando en aire el hierro sólido caliente. Los procesos modernos de acería comenzaron alrededor del año 1850 con Bessemer, quien procesó el acero soplando aire por el fondo, a través de un baño de arrabio líquido contenido en un convertidor revestido con materiales refractarios de silicio. En 1879, Thomas introdujo el uso del revestimiento básico (dolomítico) y de un fundente básico, posibilitando así el uso del método neumático para el afino de

arrabios fundidos a partir de minerales de alto contenido de fósforo comunes en muchos lugares de Europa.

El siguiente gran avance fue el reemplazo del aire por oxígeno puro. Este desarrollo tuvo lugar en 1952-53 en Linz y Donawitz (Austria) e implicó el soplado de oxígeno por arriba a través de una lanza vertical, dado que los materiales refractarios del fondo no podían soportar el uso de oxígeno puro. A este proceso se lo conoce como LD, o BOP, y representa la mayor parte de la capacidad instalada actualmente.

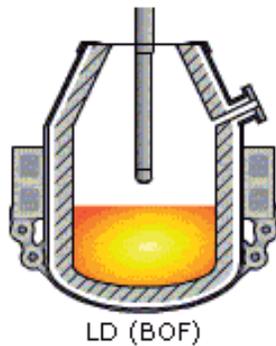
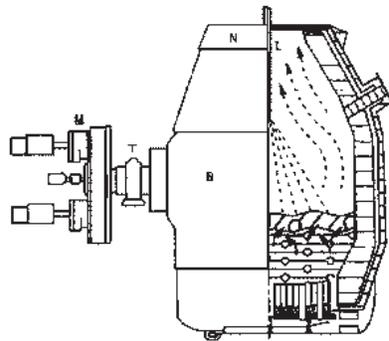


Fig. 1 Proceso BOF



El recipiente (reactor o convertidor) está compuesto por una carcaza de acero, revestida internamente con ladrillos refractarios (magnesita o dolomita), sostenida por un robusto anillo de acero equipado con muñones, cuyo eje es accionado por un sistema basculante o de volcado. El volumen interno del recipiente es entre 6 a 12 veces mayor que el volumen del acero a procesar, para que la mayor parte de las proyecciones de metal generadas por la inyección de oxígeno queden confinadas, conjuntamente con la escoria expandida durante los períodos de espumado.

Esta geometría típica de un convertidor muestra la nariz (N), la lanza de oxígeno (L), el anillo de muñones (B), el muñón (T), el mecanismo basculante (M), y el orificio de vaciado de acero (H), el recubrimiento de la coraza son ladrillos refractarios que le permiten soportar a altas temperaturas al recipiente constituidos principalmente de magnesita – carbono (MgO.C).

La capacidad es de 120 toneladas métricas de acero líquido y el ciclo entre colada y colada es de aproximadamente 34 minutos, con un período de soplado de oxígeno de 17 minutos.

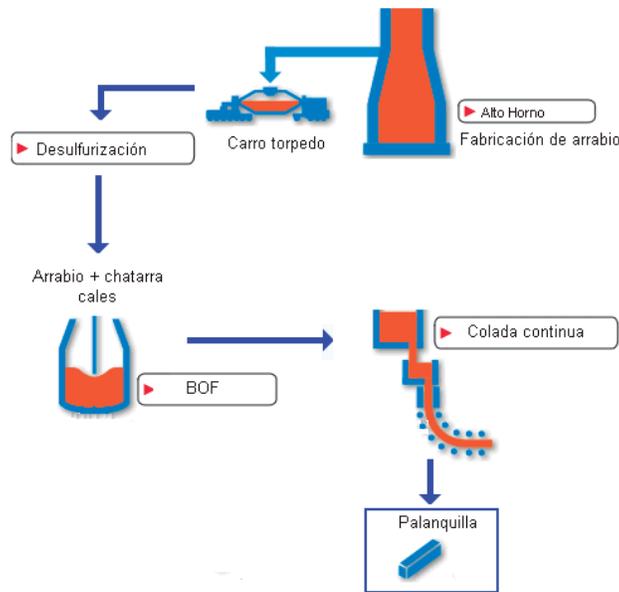


Fig. 3 Descripción de la fabricación de acero.

La fabricación de acero inicia con la llegada de arrabio líquido proveniente del alto horno y contenido en ollas en forma de torpedos (ollas torpedo) revestidas con material refractario para soportar la temperatura de 1300 - 1500 °C, es trasvasado a ollas con capacidad de 120 toneladas, para someterlo primero a una desulfuración externa debido a que el proceso B.O. F. no es un buen desulfurante. El agente desulfurante utilizado es carburo de calcio y se inyecta a través de un gas de arrastre por medio de una lanza refractaria al metal caliente, el material reacciona y el sulfuro de calcio que se forma flota a la superficie formando un nata llamada “escoria”, la escoria es retirada por medio de un brazo metálico para evitar la reversión del azufre dentro del convertidor.

El convertidor B.O.F. es un recipiente donde se efectúa el proceso de refinación de arrabio, este recipiente está internamente cubierto de material refractario básico

debido al carácter básico del proceso. La capacidad del convertidor es de 120 toneladas, el convertidor es fijo y tiene la capacidad de giro sobre los muñones para realizar la carga de metálicos y para el vaciado de acero y escoria.

La carga metálica del convertidor está constituida esencialmente por chatarra y arrabio líquido. La chatarra es cargada mediante “cajas” utilizando para ello una grúa viajera. La cantidad de arrabio y chatarra depende de las condiciones metalúrgicas del arrabio (composición química y temperatura).



Fig.4 Cargado de chatarra



Fig. 5 Cargado de arrabio

Después que se ha vaciado la escoria remanente en el convertidor de la colada anterior hacia las ollas de escoria, este se gira hacia la posición de carga de chatarra. La caja de chatarra contiene el tonelaje y la mezcla de chatarra requerida. Posteriormente se realiza el cargado de arrabio, una vez concluida la carga metálica el convertidor se coloca en posición vertical que es la posición de sople, y una lanza con multiorificios por donde se inyecta oxígeno de alta pureza y que es enfriada con agua, es bajada a una determinada altura del nivel del baño metálico (arrabio+chatarra) e inicia la inyección de oxígeno.

La flama se obtiene rápidamente tras unos segundos de iniciada la inyección de oxígeno, inmediatamente después inicia la adición de cal dolomítica, cal siderúrgica y de los fundentes auxiliares en caso de ser necesario para la formación de escoria. La cantidad de cales adicionada está en función de la concentración del silicio en el arrabio, el arrabio cargado, el índice de basicidad binaria (que está en función del grado a fabricar), el MgO requerido en la escoria y la calidad de las cales.

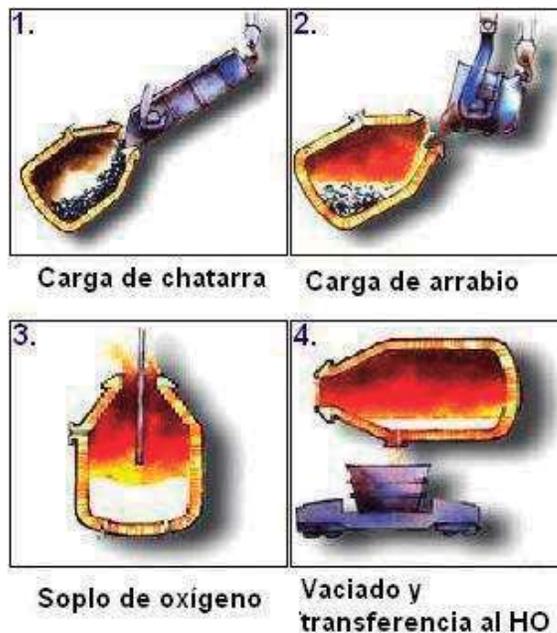


Fig.6 Cargado, refinación del arrabio y vaciado del acero.

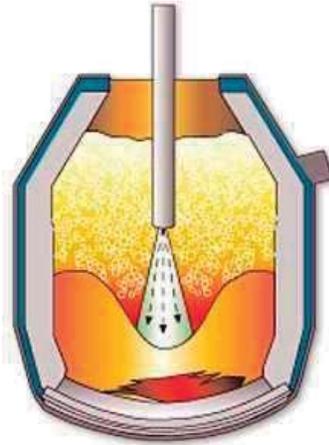
La carga metálica ocupa sólo una pequeña fracción del volumen del convertidor (19.6 %) teniendo el volumen restante para las reacciones de la escoria y los gases del proceso. La pureza del oxígeno es de 99.8 % y la velocidad de inyección del oxígeno rebasa los 2 m/s. El tiempo típico de inyección de oxígeno oscila entre los 17.5 minutos, el cual depende de los termógenos auxiliares utilizados, con los cuales puede alargarse unos minutos más el soplo.

Los elementos contenidos en el arrabio son: C, Mn, Si, P, S, Cu, Ti, Ni, Sn, Al, etc. De estos sólo son removidos por oxidación C, Mn, Si, P, S ó captación en el caso del

azufre, además de una cierta cantidad de hierro que se oxida. La oxidación del hierro está altamente ligada al grado a fabricar.

Gas de reacción

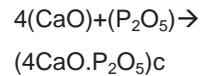
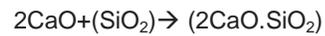
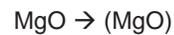
(arrastre de humos)



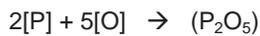
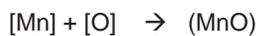
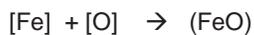
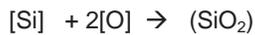
Oxidación del CO



Formación de escoria



Oxidación en la superficie de la cavidad



Reacción metal-escoria

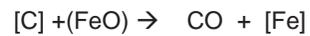


Fig. 7 Principales reacciones dentro de un convertidor.

El calor generado por la oxidación de estos elementos incrementa la temperatura del baño y suministra el calor requerido para la fusión y disolución de la chatarra cargada. La temperatura sigue elevándose a través del soplo de oxígeno hasta alcanzar las condiciones finales del acero.

- $[\text{C}] + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} + \text{Calor}$ (90 % del C que se combustiona)

- $[C] + 2 [O] \rightarrow CO_2 + \text{Calor}$ (10 % restante)
- $[Si] + 2 [O] \rightarrow (SiO_2) + \text{Calor}$
- $[Mn] + [O] \rightarrow (MnO) + \text{Calor}$
- $[Fe] + [O] \rightarrow (FeO) + \text{Calor}$
- $2(FeO) + [O] \rightarrow (Fe_2O_3) + \text{Calor}$
- $2 [P] + 5 [O] \rightarrow P_2O_5 + \text{Calor}$
- $[S] + (CaO) \rightarrow (CaS) + [O] - \text{Calor}$

Los productos de la oxidación se separan del baño metálico ya sea escapando en forma gaseosa como lo es el CO y CO₂, o combinados con las cales para formar la escoria del B.O.F. (SiO₂, MnO, P₂O₅, FeO, Fe₂O₃, CaS). La siguiente tabla muestra los principales constituyentes y el rango de la composición típica de una escoria del convertidor BOF.

	<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>FeO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>IB₂</i>
%	48.27	13.81	5.83	21.76	2.07	0.51	0.27	3.52

Tabla 1. Composición típica de una escoria.

La suma de las concentraciones de CaO, FeO y SiO₂ está en el rango de 78 - 90 %.

Durante el soplo las escorias líquidas son formadas por la oxidación de los componentes no metálicos del arrabio incluyendo el hierro, acompañados con la adición de fundentes tales como cal siderúrgica (CaO) y dolomítica (CaO y MgO). Los fundentes sirven para dos propósitos: Para lograr la composición química y remover fósforo y azufre del baño metálico y protegen al revestimiento refractario del ataque del FeO y la SiO₂.

Cuando hay cal no disuelta en la escoria, la escoria es invariablemente heterogénea. La presencia de cal no disuelta interfiere con el movimiento del baño en el recipiente y puede conducir a un mezclado de la escoria y el metal no efectivo.

Generalmente la cal es adicionada en los primeros minutos de soplo, así la cal se funde y se mezcla disolviendo a los elementos oxidados. Sin embargo, la cal no se disuelve inmediatamente durante un período considerable de tiempo aproximadamente 1/3 del tiempo del soplo, la basicidad permanece baja y es perjudicial para el revestimiento refractario. La formación de una escoria básica temprana.

La escoria juega un papel muy importante en todo proceso pirometalúrgico, porque de la interacción que tiene con el metal, surgen las características esenciales del producto, dentro de las funciones más importantes de la escoria puede mencionarse las siguientes:

- Regula la transferencia de calor entre la atmósfera del convertidor y el metal.
- Protege al metal de la disolución de los gases.
- Actúa como refinadora del metal, absorbiendo las impurezas indeseables, disminuyendo termodinámicamente sus posibilidades de reacción.

Las propiedades más importantes a controlar para tener una buena escoria son las siguientes:

- Propiedades físicas.- Densidad, viscosidad y punto de fusión.
- Propiedades Químicas.- Basicidad, saturación con MgO, poder oxidante, etc.
- Propiedades Termodinámicas.- Dentro de estas podría hacerse referencia a las actividades termodinámicas de los componentes de las escorias, los cuales reflejan el comportamiento de éstos, dando información sobre sus posibilidades de reacción entre metal y la escoria.

Una vez alcanzadas las condiciones de fin de soplo requeridas para el acero (temperatura y composición química) se suspende la inyección de oxígeno y se procede a efectuar el levantamiento de la lanza.

Secuencialmente a la toma de muestra de acero y temperatura, le continúa la práctica de vaciado, la cual incluye la práctica de desoxidación y la práctica de aleación en forma simultánea. Para el vaciado del acero el convertidor se gira del lado que está el agujero de vaciado y el acero líquido es transferido a una olla con revestimiento refractario con una capacidad mínima de 500 toneladas.

La práctica de desoxidación consiste en la disminución sustancial del oxígeno activo disuelto en el acero a fin de sople, esto se logra con la adición de elementos con mayor afinidad al oxígeno que el propio hierro, estos materiales comúnmente se denominan “desoxidantes” y en este grupo se encuentra el aluminio, finos de coque, ferrosilicio, ferromanganeso entre ellos.

La práctica de aleación se le denomina a la adición de ferroaleaciones durante el vaciado del acero crudo para obtener la composición química especificada para cada grado que se desea fabricar. Los principales materiales utilizados son: Ferromanganeso, ferrosilicio, silicomanganeso, coque breeze, carburo de silicio, ferroniobio, ferrovanadio, ferrotitanio. Una vez vaciado el acero el convertidor se gira hacia el otro lado para la eliminación de la escoria generada durante la refinación. La escoria es vaciada a un recipiente especial denominado “olla de escoria” la cual se coloca bajo el convertidor, el tiempo de este ciclo es denominado comúnmente TAP TO TAP. La escoria captada es transferida posteriormente a la procesadora de escoria, donde es triturada y por medio de un imán es extraído el metal que fue vaciado junto a la escoria.

3 Marco teórico

3.1 Etapas del proceso de refinación

FASE I (Periodo 0-4 min)

Durante la fase I, las principales reacciones son la oxidación de la mayor parte del silicio del arrabio y una fracción considerable del manganeso. La oxidación del silicio presente en el arrabio inicia tan pronto tiene lugar la ignición y mientras la lanza está posicionada a una altura relativamente alta sobre el nivel del baño metálico.

En este primer período, el oxígeno forma SiO_2 , FeO , y MnO , siendo la escoria inicial ácida, situación desfavorable para el refractario del convertidor (debido a la formación de $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). La migración y nucleación del CO se dificulta debido a la viscosidad de la escoria, en este período se libera bastante calor (aprox. a rangos de $1550\text{ }^\circ\text{C}$) iniciándose la fusión de la chatarra, el contenido de FeO en la escoria, alcanza su límite máximo. A medida que el silicio se elimina, la decarburación progresa, se empiezan a formar grandes volúmenes de CO + Escoria + Metal pulverizado formando emulsiones.

Es en éste período, cuando una fracción importante de la defosforación se lleva a efecto, ya que existen condiciones aceptables, por el contrario, la desulfuración no progresa ya que el azufre contenido en el arrabio se encuentra en equilibrio y no existe la suficiente disolución de CaO y temperatura, las reacciones restantes se llevan a efecto en una proporción mínima.

Una vez que el silicio es agotado, la reacción de oxidación del carbono se acelera fuertemente, los fundentes empiezan a entrar en solución y la escoria se empieza a formar. La velocidad de disolución de la cal es considerablemente alta en la segunda mitad de este periodo. Debido a que la temperatura de la escoria es alta, la escoria permanece en la región homogénea líquida, debido a que la ruta de la concentración no ha cruzado la región heterogénea del silicato dicálcico del diagrama de fase $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$.

La temperatura de la escoria durante la fase inicial es sustancialmente más alta que la del baño metálico, se reportan valores de 290°C arriba de la temperatura del metal líquido. Conforme avanza el soplo, este gradiente de temperatura disminuye. La lanza de oxígeno puede ser acercada gradualmente hacia el baño durante esta fase, pero generalmente permanece posicionada a una altura relativamente alta durante esta etapa del soplo.

FASE II (Periodo 5-12 Min)

La velocidad de decarburación de las gotas de hierro en la emulsión se incrementa y la escoria empieza a espumar en el inicio de la fase II. La velocidad de decarburación

alcanza un marcado pico durante la fase II y es principalmente una función del flujo de oxígeno. El 100 % de oxígeno suministrado se aprovecha para la decarburación, existe una gran transferencia de masa que se explica debido a:

- La gran superficie de reacción que existe, ya que aproximadamente el 30 % de la carga se encuentra en emulsión como pequeñas gotitas pulverizadas de tamaños menores a 1 mm de diámetro.
- No existe problema para la nucleación del CO y las burbujas de éste gas se encuentran presentes en la escoria.

Este es el período de máxima decarburación. La altura de la lanza normalmente es reducida al inicio de esta fase. El nivel de óxido de hierro en la escoria normalmente disminuye, y la escoria líquida cruza al rango de la precipitación del silicato dicálcico. La velocidad de la cal normalmente se retarda y las adiciones de fluorita pueden ayudar a mejorar la disolución de la cal.

Durante esta fase, normalmente ocurre el máximo espumamiento de la escoria, con un potencial de derrame de la escoria fuera del recipiente, debido a la alta generación de gas CO.

La disminución en el contenido de FeO de la escoria, si es bastante severa, puede conducir a una condición conocida como “secado” de la escoria, la cual se refiere a un colapso de la emulsión metal-escoria. Esto ocurre cuando la velocidad de suministro de oxígeno de la lanza no puede igualar el oxígeno requerido por las reacciones de oxidación que están ocurriendo con la emulsión. En esta situación, el nivel de FeO en la escoria disminuye a valores menores a lo recomendado. Ambos, la cantidad de escoria y la posición de la lanza sobre el baño metálico tienen influencia cuando esto ocurre. Cuando la escoria se llega a “secar” prematuramente (antes de que el 75 a 80 % del soplo se complete), la refinación puede ser perjudicada y se incrementa la presencia de proyecciones metálicas.

Al finalizar éste período, el porcentaje de FeO en la escoria disminuye por abajo del 10 %, ésta reducción disminuye a la vez el potencial de oxígeno en el sistema metal-

escoria provocando una reversión temporal del manganeso al baño metálico, ésta reversión alcanza su punto máximo cuando el contenido de carbono es aproximadamente 0.5 a 1.0 %, a medida que la ebullición del carbono disminuye. En la siguiente fase el contenido de FeO vuelve a incrementarse y el manganeso vuelve a oxidarse a su nivel original.

FASE III (Periodo 12-17 Min)

Cerca del final del soplo, la agitación del baño se disminuye debido a la marcada reducción en la generación de monóxido de carbono. La velocidad de decarburación comienza a disminuir y el grado de espumamiento de la escoria se reduce, debido a una menor generación de CO en emulsión escoria-gota metálica.

Cuando se tiene aproximadamente 0.35 % C en el baño, la decarburación disminuye repentinamente, la difusión del carbono llega a ser el principal mecanismo para decarburación. La velocidad de decarburación en esta fase normalmente es proporcional al nivel de carbono en el baño. Este es un método muy lento para la eliminación de carbono.

Todo el oxígeno excedente va a la escoria y el contenido de FeO se incrementa, lo que repercute en un aumento en el potencial de oxígeno en la escoria favoreciendo de éste modo completar la defosforación y desulfuración ya que existe mayor CaO disuelto en la escoria, la lanza se visualiza perfectamente siendo posible la terminación del soplado con un % de C dentro de especificación.

La concentración y volumen de escoria al final del soplo, está principalmente determinada por la adición de cales. Durante el final del soplado, la composición de la escoria cambia, pero permanece dentro del rango heterogéneo del silicato dicálcico y cal.

La temperatura de la escoria durante la fase final del soplado es sustancialmente más cercana a la del baño metálico, se reportan datos tan cercanos como 10°C arriba de la temperatura del acero.

Se puede afirmar que la velocidad de decarburación está en función:

- En el primer período: del % Si y la temperatura del arrabio.
- En el segundo período: del flujo de oxígeno suministrado.
- En el tercer período: del % C contenido en el baño.

3.2 Definición de basicidad

En la fabricación de acero la relación V es utilizada para calcular la basicidad de la escoria IB₂. La basicidad de la escoria es la relación entre los constituyentes de la escoria designados como básicos y ácidos basados listados por Chipman y Chang basados sobre las fuerzas relativas de la cadena metal – oxígeno. Para propósitos de práctica la basicidad es definida por la relación en peso de CaO/SiO₂ llamado relación cal – sílice o relación V. En las escorias las cuales contienen cantidades substanciales de otros constituyentes como MgO y P₂O₅, estos óxidos son también incluidos en esta relación.

$$\text{Basicidad} = (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 \text{ o}$$

$$\text{Basicidad} = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$$

Otra forma de expresar la basicidad es en relaciones molares:

$$\text{Basicidad} = (\text{CaO} + 1.4 * \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + 0.84 * \text{P}_2\text{O}_5)$$

Donde el MgO se asume es igual a CaO en base molar y la SiO₂ se asume igual a la mitad de P₂O₅ en la base molar. El uso de algunas de las expresiones arriba mencionadas depende de la experiencia operativa y su habilidad para predecir el P final de soplo y azufre.

El concepto de basicidad óptica, es otro término manejado que para este proyecto no ha sido necesario utilizar, sin embargo, se hará mención:

Originalmente fue desarrollado por Duffy e Ingram y fue aplicado recientemente para controlar los fundentes del BOF en Australia. La basicidad óptica de los óxidos es definida como a continuación se menciona:

$$1/\lambda = 1.36 (\chi - 0.26)$$

Donde λ es la basicidad óptica y χ son las electronegatividades para estos óxidos. La basicidad óptica molar de una escoria conteniendo varios óxidos es Λ y puede ser obtenida como sigue:

$$\Lambda = \sum \chi_i \lambda_i$$

Donde λ_i es la basicidad óptica del óxido i y χ_i es la fracción catión equivalente.

3.3 Diagrama de Ellingham

Para determinar la factibilidad de que ocurra una reacción de oxidación o reducción se debe tomar en cuenta su energía libre a temperatura y presión específica.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Para cualquier reacción de oxidación, la constante de equilibrio es inversamente proporcional a la presión parcial de equilibrio del oxígeno en el sistema.

$$K = 1 / P_{O_2}$$

$$\Delta F^\circ = - R T \ln K$$

$$\Delta F^\circ = R T \ln P_{O_2}$$

$$= 2.303 R T \log P_{O_2}$$

En términos de cambio de entalpía y entropía

$$R T \ln P_{O_2} = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Ellingham fue el primero en demostrar la ventaja de compilar en forma gráfica los datos de energía libre para varios óxidos. La tendencia de un óxido para formarse o descomponerse a una temperatura y presión dada, se puede predecir de su posición relativa de las líneas de energía libre.

Por ejemplo, a un potencial de oxígeno de -180 Kcal a 1,200°C, los elementos Ti, Al, Mg, Ca están oxidados, pero los elementos Si, V, Mn etc. no están oxidados. Similarmente a $\Delta F^\circ = -180$ Kcal y 1,200°C los óxidos de Si, V, Mn etc serán reducidos pero los óxidos de Ti, Al, Mg, Ca no serán reducidos.

El valor clave del carbono como un agente reductor está claramente revelado por el diagrama de potencial de oxígeno. Los óxidos para los cuales la línea de energía libre están arriba de la del CO pueden ser reducidos por el carbono y como la afinidad del metal por el oxígeno se incrementa el ΔF° decrece y la temperatura de reducción del óxido por el carbono se incrementa.

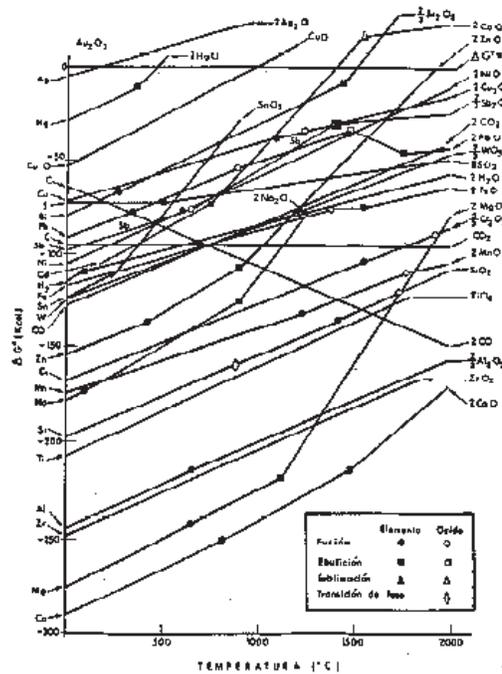


Diagrama de Ellingham para la formación de óxidos

Fig. 8 Diagrama de ellingham.

3.4 El comportamiento de los elementos en la fabricación de acero

La remoción de impurezas:

Las impurezas en la carga de materiales (C, Mn, Si, P, Ti,...) reaccionan con el oxígeno para formar óxidos los cuales deben ser removidos del metal fundido a través de la escoria o del gas de salida. Estos óxidos se combinan con los otros óxidos cargados (cal siderúrgica, cal dolomítica) para formar una escoria líquida que flota sobre la superficie del baño de metal.

La refinación y la generación de calor que involucra el carbón es:



El carbón presente en la carga de los materiales (arrabio y escoria) en combinación con oxígeno para formar productos de reacción gaseosos, CO; el carbón es removido como CO en los gases de salida.

La decarburación ocurre en los siguientes sitios

- Directamente bajo el jet
- En la emulsión metal escoria, bajo la reacción:

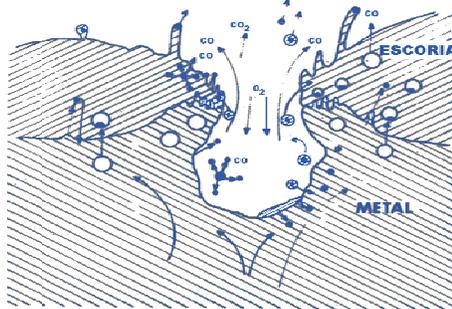
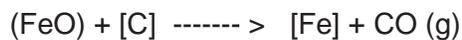
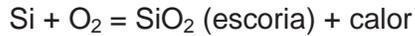


Fig. 9 Emulsión metal – escoria durante la refinación.

Otras impurezas tales como silicio, manganeso y fósforo son también removidos del baño a través de reaccionar con oxígeno:



3.5 Reacción silicio – oxígeno

Dependiendo de la práctica de aceración y el tipo de arrabio usado, el contenido de silicio de la carga varía de 0.30 a 0.80 %. La oxidación del silicio a sílice es una reacción exotérmica y provee parte del calor necesario para elevar la temperatura del baño durante el soplo del oxígeno.

El aporte energético del silicio contenido en el arrabio en su reacción con el oxígeno es:



Debido a la fuerte afinidad por el oxígeno, el silicio rápidamente es oxidado en la primera etapa del soplo, en el vaciado el contenido de silicio del acero está abajo de 0.005% como podría esperarse de la consideración de la reacción de equilibrio. Para la reacción silicio-oxígeno.



$$[\% \text{ Si}] [\% \text{ O}]_2 = 2.2 \times 10^{-5}$$

Esta constante de equilibrio es para 1600° C la cuál es la temperatura promedio de vaciado. Para un contenido promedio de oxígeno de 0.04% en el metal, el equilibrio de silicio en el acero es alrededor de 0.002% el cual está dentro del rango logrado en la aceración BOF.

El contenido de silicio en el arrabio, es probablemente, el factor químico más importante que afecta las proporciones de materiales cargados al convertidor B.O.F.

La reacción exotérmica de la oxidación del silicio genera una cantidad importante del calor requerido por el proceso. La formación de la sílice resultante (SiO_2) es esencial para la formación de la escoria refinadora, debido a que es el principal constituyente ácido de la escoria, por lo cual es crítica en la determinación de la basicidad de la misma.

Pequeñas variaciones en el contenido de silicio en el arrabio, pueden afectar sustancialmente la cantidad de chatarra requerida para obtener una carga balanceada con un carbono y temperatura apropiados en el vaciado. Además, la cantidad de cal siderúrgica requerida para producir una buena escoria básica es obviamente controlada por el contenido de silicio en el arrabio.

Debido a su función en la determinación de la basicidad de la escoria, el contenido de silicio determina la cantidad de cal siderúrgica que debe ser cargada y por lo tanto el volumen de escoria generado. Excesivas cantidades de cal cargada al convertidor por cuestiones químicas de la escoria, pueden tener un efecto de enfriamiento excesivo para una colada en particular. Por lo anterior, algunos operadores establecen, de forma arbitraria, una cantidad máxima de cal a cargar para las coladas con niveles de silicio altos. Los costos de operación del Alto Horno es otro factor importante en la determinación de los contenidos de silicio. Una producción óptima del Alto Horno en términos de tonelaje y bajos consumos de coque, puede ser alcanzada a bajos niveles de silicio.

Como se apuntó anteriormente, se deben considerar muchos factores para la determinación del nivel óptimo de silicio en el arrabio. Durante la aceración, el silicio es oxidado completamente del hierro, resultando en una pérdida directa de rendimiento equivalente al % de silicio contenido en el arrabio. Debido a que el contenido de silicio afecta fuertemente la cantidad de chatarra que debe ser cargada, el precio de la chatarra puede influenciar el contenido de silicio más recomendable. Sin embargo, existen muchas plantas que no cuentan con el suficiente arrabio para optimizar la producción del B.O.F., por lo cuál, altos niveles de silicio en el arrabio les permitiría incrementar la proporción de chatarra en la carga y consecuentemente producir una mayor cantidad de acero líquido.

A continuación se muestran las ventajas y desventajas de niveles altos o bajos del contenido de silicio en el arrabio:

VENTAJAS	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Incrementa el rendimiento Disminuye el consumo de fundentes. Disminuyen los derrames. 2. Reduce el desgaste del refractario en la olla de transferencia de arrabio y BOF. 3. Disminuye el tiempo de sople 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reduce el consumo de arrabio líquido. 2. Reduce el ensuciamiento de lanzas. 3. Reduce el embanque de los convertidores. 4. Remoción de altos contenidos de fosforo en el arrabio debido al incremento de volumen en la escoria.
<i>← Bajo silicio en el arrabio</i>	<i>Alto silicio en el arrabio →</i>
<ol style="list-style-type: none"> <i>1. Incremento en el consumo de arrabio.</i> <i>2. Incremento en el ensuciamiento de lanzas</i> <i>3. Incremento en el embanque del convertidor.</i> <i>4. Se requiere bajos contenidos de fosforo debido a la disminución del volumen de escoria.</i> 	<ol style="list-style-type: none"> <i>1. Disminución en el rendimiento metálico.</i> <i>2. Incremento en el consumo de escoria.</i> <i>3. Incremento en derrames de escoria.</i> <i>4. Mayor desgaste en las ollas de transferencia de arrabio y BOF.</i> <i>5. Incremento en el tiempo de sople.</i>
DESVENTAJAS	

Tabla 2. Ventajas y desventajas de acuerdo al contenido de silicio.

En el acero vaciado, el silicio es menor que 0.005%. Todo el silicio es oxidado a la escoria del proceso de fabricación de acero. Aproximadamente 80 a 90 % del fósforo de entrada es removido a la escoria, así también la retención de fosforo en la escoria es muy dependiente del contenido de FeO, baja temperatura, volumen de escoria y basicidad de la escoria.

Silicio, manganeso y fósforo reaccionan con oxígeno para formar esos óxidos, en forma pura, serían sólidos a la temperatura de fabricación de acero, si no fuera por la interacción con CaO y MgO. Las soluciones que forman cuando SiO₂, P₂O₅

interactúan con CaO y MgO son una mezcla de óxidos de un punto de fusión relativamente bajo.

El óxido de hierro es también formado por reacción con el oxígeno de soplo dentro del metal.



La cantidad de hierro oxidado a la escoria depende del nivel de carbón del acero producido y del volumen de escoria. Para aceros de alto carbón (> 0.20 % C) tanto como 1% del hierro cargado es oxidado a la escoria. Para acero bajo carbono tanto como 5 % del hierro cargado puede ser oxidado. Este FeO que es generado es también atrapado por la escoria.

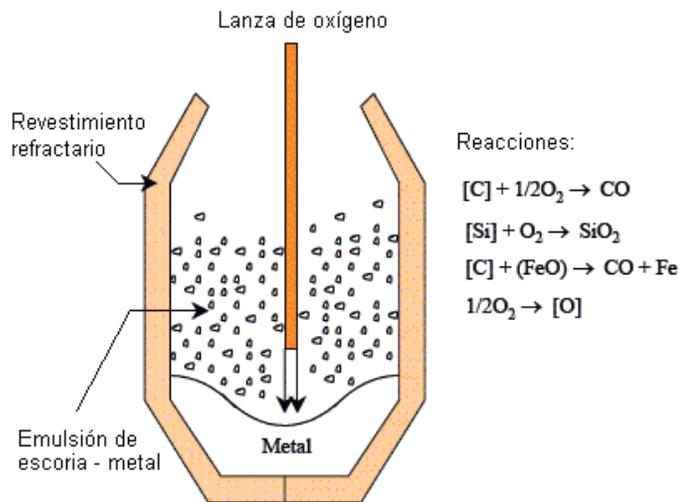
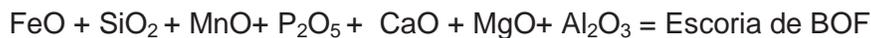


Fig. 10 Representación del BOF durante el soplo

La reacción de formación de la escoria puede ser representada en forma simplificada por la siguiente ecuación:



El CaO y MgO encontrados en la escoria provienen de cal siderúrgica y dolomítica cargadas como fundentes. Los otros óxidos son formados durante el período de soplo.

Las escorias tienen sus componentes agrupados como óxidos ácidos, básicos o óxidos de metales pesados. Los principales constituyentes de la escoria BOF son listados debajo de acuerdo a su naturaleza acida o básica:

Óxidos básicos	Óxidos ácidos	Óxidos de metales pesados
CaO	SiO ₂	FeO
MgO	Al ₂ O ₃	MnO
	P ₂ O ₅	
	TiO ₂	

Tabla 3. Tipo de óxidos que forman una escoria.

La cantidad de azufre y fósforo removidos depende del grado de oxidación del baño líquido, el nivel de carbono y la química de la escoria. La remoción de ambos elementos es favorecida por una alta basicidad o contenido de CaO. Típicamente, 10 % del fósforo y 90 % del azufre permanecen en el baño metálico.

Los siguientes elementos son 100 % recuperados en el acero fundido:

Molibdeno, cobre, níquel, estaño, cobalto y arsénico.

Los siguientes elementos son completamente oxidados a la escoria:

Silicio, aluminio, vanadio, zirconio, boro y Niobio.

Los siguientes elementos son evaporados y oxidados en la fase vapor:

Plomo, zinc y antimonio.

Elemento	Arrabio desulfurado	Chatarra
<i>Fierro</i>	<i>94.239</i>	<i>90.00</i>
<i>Carbono</i>	<i>4.585</i>	<i>0.350</i>
<i>Manganeso</i>	<i>0.682</i>	<i>0.440</i>
<i>Silicio</i>	<i>0.411</i>	<i>0.320</i>
<i>Fosforo</i>	<i>0.061</i>	<i>0.060</i>
<i>Azufre</i>	<i>0.022</i>	<i>0.100</i>

Tabla 4. Composición de los materiales.

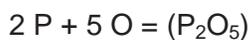
3.6 Fuentes de fósforo en el B.O.F.

La mayor fuente de fósforo en el BOF es el arrabio líquido,. La entrada de fósforo al BOF del arrabio es de 75 a 90 % del total del fósforo cargado y la chatarra contribuye de 10 a 25 % de la entrada total.

El coeficiente de partición de fósforo oscila entre 50 a 200 y el volumen de escoria entre 100 a 200 kg/t.

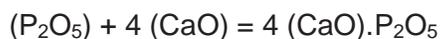
3.7 Teoría de distribución del fósforo.

La distribución de fósforo entre la escoria y el metal esta relacionada a tres variables % FeO, contenido de cal % CaO y temperatura. Las primeras dos están relacionadas al poder desoxidante de la escoria. La remoción de fósforo del acero es representada por la ecuación:

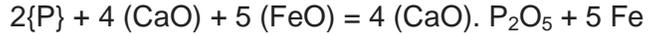


Donde:

P o {%P} denota el fósforo disuelto en el metal fundido y (P₂O₅) o (% P) denota el disuelto en la escoria. (P₂O₅) es considerado para reaccionar con (CaO) representado por la ecuación:



Representado de otra manera:



Fosfato tetracálcico

La relación $(\% P)/\{\% P\}$ es comúnmente conocida como L_p (coeficiente de partición). Este coeficiente es utilizado para conocer la eficiencia de refinación del proceso. Los valores típicos de los coeficientes de distribución dentro del BOF es del rango de 30 a 100.

Bajas basicidades son directamente relacionadas a una pobre remoción de fósforo y pobre estabilización del P_2O_5 en la escoria. Muy altas basicidades pueden también estar asociadas con una pobre remoción debido a la incompleta disolución del fósforo. Basicidades sobre 2.8 y debajo de 4 son usualmente suficientes para una buena remoción.

Porque la reacción de oxidación es fuertemente exotérmica, bajas temperaturas favorecen la transferencia del fósforo del metal a la escoria. El fósforo en la escoria se vuelve inestable a 1640 °C de la temperatura del baño. La velocidad de reversión del fósforo al baño metálico incrementa drásticamente sobre esta temperatura.

La remoción del fósforo a altas temperaturas puede solamente ser efectivo si los óxidos de la escoria y la basicidad son lo suficientemente altos para compensar el bajo L_p debido a la temperatura.

3.8 Uso de termógenos en el arrabio de bajo silicio.

Debido a la importancia de la sílice formada por la oxidación del silicio contenido en el arrabio para la formación de la escoria captadora de inclusiones, los bajos silicios conducen a una menor cantidad de energía química liberada por oxidación lo que es compensado con una mayor adición de arrabio líquido, pero no así, el volumen de escoria, por lo que la cantidad de cales extra adicionada no incrementa lo suficiente el volumen de escoria al requerido para la defosforación del metal fundido e incrementa la basicidad provocando una adhesión en el piso del convertidor, lo cual es perjudicial porque se eleva la zona de reacción cerca del cono del revestimiento provocando un desgaste prematuro de esta zona y generando proyecciones

metálicas en la lanza y la boca del convertidor. Por lo que otra opción es la adición de ferrosilicio en el convertidor al inicio del soplo para compensar la falta de silicio disuelto en el arrabio.

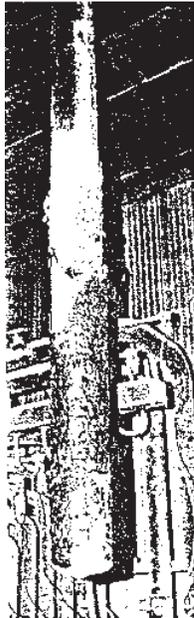


Fig. 11 Ensuciamiento de lanzas



Fig. 12 Severa proyección metálica sobre la lanza.

Sin embargo, la adición de termógeno (silicio) nos lleva a un incremento en el costo de fabricación. El precio del ferrosilicio vs escoria sólida es 150 veces más, pues la escoria en el proceso es un desecho, el cuál es difícil encontrar alguna aplicación por su contenido de CaO libre, y el precio de la escoria sólo incluye el remanejo interno de la acería para su utilización en el proceso BOF.

La adición de ferrosilicio es aproximadamente 152 kg/colada por cada 0.1 % de silicio, lo que requiere una neutralización con cal siderúrgica y un incremento del MgO con cal dolomítica, esto se reduce al utilizar escoria reciclada.

La ecuación para calcular la cantidad de silicio utilizado

$$kg \text{ de ferrosilicio} = \frac{114 \text{ t de arrabio} \times \frac{0.1\% \text{ silicio}}{100} \times 1000}{\frac{0.75 \text{ kg de silicio}}{1 \text{ kg ferrosilicio}}} = 152$$

Sin embargo, ese ferrosilicio requiere cal siderúrgica para neutralizar la sílice y cal dolomítica para saturar de MgO para alcanzar el equilibrio de la escoria y evitar el desgaste prematuro del refractario.

$$kg \text{ de cal sid} = \frac{152 \text{ kg FeSi} \times \frac{P_{FeSi}}{100} \times \frac{PM_{SiO_2}}{PM_{Si}} \times IB_2}{\frac{P_{cal sid}}{100} \times \frac{E_{cal sid}}{100}} - \frac{kg \text{ cal dol} \times P_{cal dol (CaO)}}{\frac{E_{cal dol}}{100}}$$

$$kg \text{ de cal sid} = \frac{152 \text{ kg FeSi} \times \frac{75}{100} \times \frac{60}{28} \times 3.2}{\frac{85}{100} \times \frac{86}{100}} - \frac{640 \times \frac{54}{100}}{\frac{86}{100}}$$

$$kg \text{ de cal sid} = 1067 \text{ kg} - 403 \text{ kg} = 664$$

Donde:

P_{FeSi} = Pureza del ferrosilicio

$P_{cal sid}$, $P_{cal dol}$ = Pureza de la cal siderúrgica o dolomítica (%)

$E_{cal sid}$, $E_{cal dol}$ = Eficiencia de cal siderúrgica o dolomítica (%)

PM_{Si} = Peso molecular del silicio

PM_{SiO_2} = Peso molecular de la sílice formada.

IB_2 = Basicidad de la escoria

Y el cálculo de cal dolomítica se realiza de la siguiente manera:

$$kg \text{ de cal dol} = \frac{t \text{ FeSi} \times \frac{P_{\text{FeSi}}}{100} \times \frac{PM \text{ SiO}_2}{PM \text{ Si}} \times 8 \times \frac{\% \text{ MgO deseado}}{100}}{\frac{P_{\text{cal dol}}}{100} \times \frac{E_{\text{cal dol}}}{100}}$$

$$kg \text{ de cal dol} = \frac{0.152 \times \frac{75}{100} \times \frac{60}{28} \times 8 \times \frac{8.5}{100} \times 1000}{\frac{30}{100} \times \frac{86}{100}} = 640$$

3.9 La escoria durante el soplo.

La oxidación de silicio para formar sílice ocurre tempranamente en el soplo y es muy rápida. Los óxidos FeO y el MnO son también formados tempranamente en el soplo. El porcentaje de FeO disminuye como el soplo progresa, sin embargo, hacia el fin de soplo cuando los niveles de carbono son bajos, el FeO otra vez disminuirá.

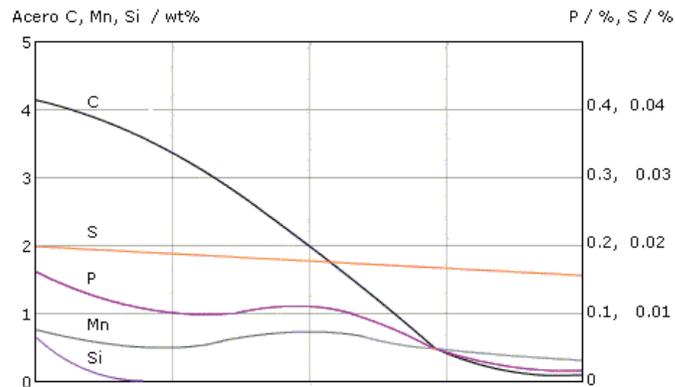


Fig. 13 Cambios en la composición del metal fundido durante el soplo.

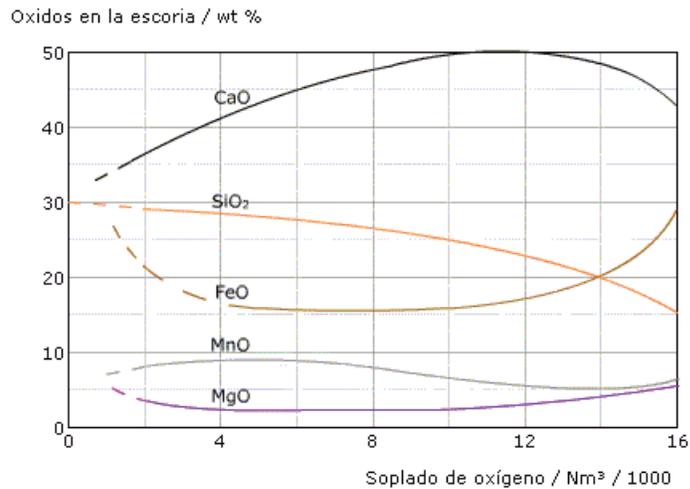


Fig. 14 Generación de óxidos durante el soplo.

La sílice se forma tempranamente en el soplo y reacciona con el MgO para formar componentes de bajo punto de fusión. Como la cal se disuelve en la escoria líquida, la escoria temprana tiene una relación CaO: SiO₂ cercana a 1. El CaO es necesario para estar en solución rápidamente y ayudar a la remoción de impurezas del baño metálico y para proteger el revestimiento refractario. Un aspecto limitante de la disolución de cal es la formación de la capa de silicato dicálcico alrededor de las partículas de cal, Esto ocurre cuando la sílice reacciona con CaO. La capa de silicato dicálcico es muy refractaria y se disuelve lentamente. Las escorias con más de 20 % SiO₂ y menos que 5 % FeO han reportado que tienen una alta probabilidad de formar una capa de silicato dicálcico.

La reactividad de la cal tiene una alta influencia sobre la capa resultante de silicato dicálcico formada.

Los fundentes son una fuente de óxidos básicos (CaO y MgO) los cuáles se combinan con SiO₂ y otros óxidos ácidos para formar una escoria básica. Sin la adición de fundentes básicos habría muy poca defosforización.

Generalmente la cal es adicionada en los primeros minutos de haber iniciado el soplo de oxígeno así que está disponible para mezclar con los elementos oxidados (SiO₂) que esta siendo generada como escoria. Toda la cal adicionada no se disuelve

inmediatamente, debido a la capa de silicato dicálcico que se forma. Para un período (1/3 del soplo) la basicidad de la escoria permanece baja. Durante este período de tiempo, la disolución del MgO es bastante alta, es mayor a basicidades de escoria bajas (relación $IB_2 < 2\%$).

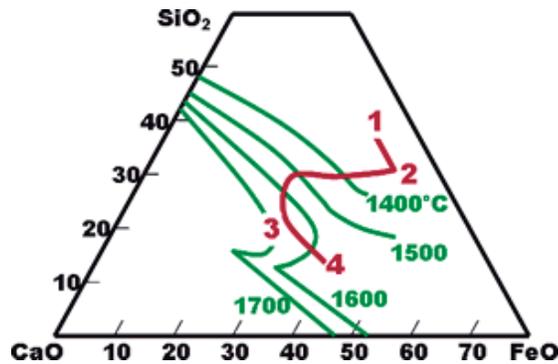


Fig. 15 Evolución de la composición de la escoria durante el soplo:

1-2: Escoria ácida

2-3: Escoria heterogénea, no reactiva

3-4: Escoria reactiva, apropiada para la defosforación final

Existen distintas formas para alcanzar los resultados deseados, por ejemplo:

- Adaptar el patrón de soplado para lograr una óptima evolución del afino.
- De ser necesario usar fundentes, pero se debe tener cuidado con el desgaste de refractarios, la durabilidad y los efectos sobre la productividad.

3.10 Materiales refractarios

El revestimiento refractario debe ser resistente a altas temperaturas, a la escoria básica oxidada y al metal líquido.

3.11 Técnicas de protección de materiales refractarios.

I. Evitar las escorias más agresivas

- Evitar contenidos muy altos de FeO a altas temperaturas (los resoplos son particularmente nocivos para el refractario)
- Usar cal dolomítica como material de aporte para saturar la escoria de MgO

II. Capa protectora de escoria

Mantener una escoria que contenga alrededor de un 20% de sólidos durante el final del soplado (limitando el contenido de FeO para precipitar los silicatos de CaO) y esparcirla sobre el revestimiento refractario, balanceando el convertidor hacia adelante y hacia atrás varias veces antes del desescoriado.

Agregar a la escoria gran cantidad de MgO justo antes del desescoriado y proyectarlo sobre el refractario soplando nitrógeno a través de la lanza de oxígeno. Con esta técnica denominada "salpicadura de escoria", se puede alargar la vida del revestimiento refractario por más coladas.

3.12 Efecto de la variación en la relación V.

Muchas prácticas de variación de la relación V son empleadas dependiendo en mayoría en el contenido de silicio en el arrabio y el carbono de fin de soplo. Una propiedad deseable de la escoria es su fluidez para refinar el acero. Una escoria de baja fluidez, requiere adición de fluorita (CaF_2) de ambos puede resultar una relación más baja o alta de la práctica de fabricación de escoria dependiendo del punto de carbono residual (FeO en la escoria) y contenido de silicio (volumen de escoria).

En la fabricación de acero tradicional el uso de la relación V la fluidez en la escoria es necesaria para lograr incrementar la defosforación y desulfurización. El CaO en la escoria favorece la refinación de P y S, no obstante, desde la fabricación de acero al oxígeno es un proceso oxidado, la presencia de FeO en la escoria favorece la defosforación. En cambio la alta temperatura tiene un efecto adverso sobre la defosforación en el acero en relación con la desulfurización. Generalmente la

basicidad final (CaO/SiO_2) está en el rango de 3.0 a 4.0 para defosforación El FeO de la escoria en vaciado es de 15 a 30 % dependiendo del proceso (soplo por arriba, soplo por abajo o soplo combinado) y nivel de carbono residual.

Además de, para bajos carbonos finales ($<0.1\% \text{ C}$), las escorias de alta relación V también mejoran el recubrimiento con escoria del revestimiento refractario. Sin embargo, Las altas basicidades resultan en grandes volúmenes de escoria resultando en consecuencias en términos de consumo de fundentes y pérdidas de rendimiento para hierro y manganeso. Por lo tanto, la actual tendencia para reducir el volumen de escoria es usar más bajo contenido de silicio en el arrabio en la carga de BOF. La alta basicidad también trae consigo el suceso incontrolable de un embancamiento del recipiente BOF. Un embaque se convierte en una dificultad para reducir sin dañar las partes de revestimiento refractario no cubierto tales como el cono y los muñones.

Generalmente, la cal (CaO) es adicionada en el primer minuto después de iniciado el soplo de oxígeno así la cal disuelve los elementos oxidados que están siendo generados como escoria. Sin embargo la cal no se disuelve inmediatamente, y por un considerable y para un período considerable de tiempo durante el período del soplo ($1/3$ del soplo) continua baja y es perjudicial para el revestimiento refractario.

Esta demora en la disolución de la cal dentro de la escoria es bien conocido la formación de una capa de silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) alrededor de los granos. A no ser que la basicidad de la escoria sea rápidamente levantada. Su reacción con el revestimiento refractario (MgO , $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$, $\text{MgO} \cdot \text{C}$) resulta en severa corrosión del refractario. Esta figura muestra la solubilidad (disolución) del MgO en el sistema $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ escoria ternaria. Este diagrama muestra que en una escoria conteniendo CaO , SiO_2 y FeO a 1600°C , la solubilidad del MgO es muy alta en el rango más alto de sílice. En cambio, la disolución del MgO disminuye con el incremento de la relación Cal – Sílice. Esta relación indica que cuando más cal es disuelta en la escoria conteniendo SiO_2 la escoria disuelve menos MgO del refractario. Por esta razón, cada esfuerzo es hecho para desarrollar practicas que resultarán en una disolución temprana de CaO en la fabricación de escoria del acero.

El uso de fluorita también incrementa se mantiene al mínimo y esfuerzos son hechos para desarrollar fundentes y prácticas que son menos costosas y menos agresivas al refractario del recipiente.

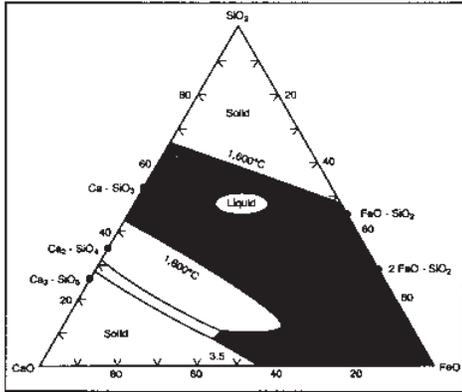


Fig. 16 Diagrama de disolución del MgO

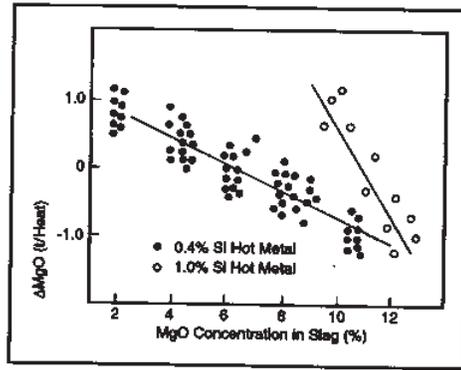


Fig. 17 Δ MgO entre escoria y refractario

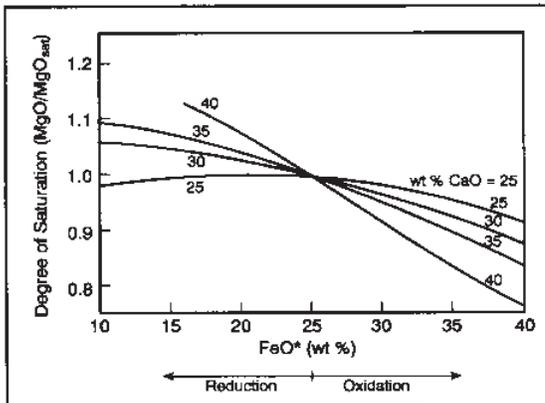


Fig. 18 Grado de saturación de acuerdo al contenido de FeO.

A pesar que la basicidad es alta en las escorias de fabricación de acero, un gradiente químico existe entre la escoria y el MgO del refractario del recipiente. La temperatura, esta condición permite MgO del revestimiento refractario para disolverse en la escoria asta que la escoria está saturada con MgO. Cuando la escoria es una escoria ternaria pura de FeO-CaO-SiO₂, la escoria puede disolver de 6 a 8% MgO en 1600°C, por lo que es necesario la adición de una fuente externa de MgO como lo es la cal dolomítica.

La escoria reciclada de BOF, por si misma o mezclada con dolomita, es usada como un promotor para formar una escoria temprana. La adición de escoria sólida de BOF resulta en una escoria temprana disminuye la adición de fundentes, volúmenes menores de escoria y la eliminación del uso de fluorita, así como las indeseables proyecciones metálicas en las lanzas y boca del convertidor. Una escoria conteniendo 0.075% de S y 1.97 % de P fue utilizada en otras acerías sin resultados adversos, sin embargo, hubo reversión de azufre fue usada cuando se excedieron 40 kg/t.

3.13 Materiales de óxido de hierro.

Una variedad de materiales de óxido de hierro, incluyendo trozos de mineral, pellets, cascarilla y sinter, son a menudo usados ambos como fundentes secundarios para la cal y como un enfriante efectivo cuando la carga es deficiente en chatarra. Se usa predominantemente como un fundente de la escoria en grados medio y alto carbono. En ArcelorMittal se utilizaba pellet, el cuál cumple con las siguientes funciones metalúrgicas:

- * Acondicionador de escoria: por su efecto fluidizante al contribuir a disolver la cal.
- * Agente refrigerante: cuando la carga metálica contiene un exceso de energía para el grado y vía de fabricación programada, el pellet es un enfriante efectivo y su adición auxilia al operador en la obtención de una temperatura adecuada.

La capacidad refrigerante del pellet depende del momento de su adición, siendo mayor si se agrega durante el soplo en la etapa de decarburación, cuando la concentración del carbono en el baño metálico es suficiente para que ocurran las reacciones de reducción de los óxidos de hierro contenidos en el pellet (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO), las cuales son considerablemente endotérmicas. Capacidad de enfriamiento por tonelada: $\approx 45^\circ\text{C}$

Cuando el pellet se adiciona al final del soplo, la capacidad de enfriamiento disminuye, ya que solo demandará calor para el calentamiento de sus óxidos desde

la temperatura ambiente hasta la temperatura de operación. Capacidad de enfriamiento por tonelada: $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$

- * Aportador de Oxígeno: debido a las reacciones de reducción de los óxidos del pellet con el Carbono contenido en el baño metálico, se considera que por cada tonelada de pellet se suministran 185 m³N de oxígeno.

4 Fundentes

4.1 Cal dolomítica

Este material se obtiene a partir de la calcinación de la dolomita, la cual consiste básicamente en la disociación del $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (principales constituyentes de la dolomita) mediante el desprendimiento de CO_2 por medio de calor, dejando como principales constituyentes de la cal dolomítica el CaO y el MgO . En ArcelorMittal la calcinación de la dolomita se efectúa en 3 Hornos Verticales existentes, con una capacidad de producción de 150 toneladas de cal por día cada uno, operando con temperaturas de $1,250^\circ\text{C}$.



La cal dolomítica es de igual importancia que la siderúrgica, sin embargo pruebas efectuadas variando los contenidos de Magnesio y variando los grados de reactividad han mostrado beneficio equivalente en el desarrollo de la escoria y mejoramiento en la vida del refractario, para lo cual el nivel de MgO debe mantenerse constante. Un contenido típico en la cal dolomítica es de 25 a 35 %. La medición de la reactividad de la cal dolomítica debe ser hecha a una escala diferente que la utilizada para la cal siderúrgica o con variaciones en el método de prueba.

La adición de cal dolomítica al proceso B.O.F. se utiliza como protector del revestimiento refractario, pero también se ha analizado el efecto del MgO sobre las características de la escoria, se ha visto que aumenta la velocidad de disolución de la cal, pero en contenidos mayores al 8 % de MgO en la escoria, la viscosidad de ésta aumenta considerablemente. Estudios realizados indican que para las escorias de B.O.F. el contenido de saturación de MgO oscila entre el 6 y el 9 %, por lo que para

evitar el ataque de la escoria sobre el refractario se hace necesario la adición de cal dolomítica, principal aportador de MgO.

A continuación se muestra una composición típica de Cal Dolomítica:

Compuesto	% en peso
CaO	50.0-65.0
MgO	25.0-32.0
SiO ₂	1.0-2.5
R ₂ O ₃	0.5-1.5
Reactividad	150 - 250ml HCl 4 N
PXC	4.0 - 12.0
% tamaños –1/2 “	10.0 - 20.0

Tabla 5. Composición química de la cal dolomítica

4.2 Cal siderúrgica

La caliza es una roca compuesta por lo menos de 50 % de carbonato cálcico, con porcentajes variables de impurezas. La caliza no es generalmente usada en convertidores B.O.F. como un fundente para suministrar CaO debido al calor adicional para calcinar la caliza. Sin embargo, en ciertos casos donde existe escasez de chatarra, la caliza es usada junto con la cal siderúrgica ambas como una fuente de CaO y como un enfriante. La caliza también es comúnmente usada para enfriar el baño después de finalizar el soplo cuando la temperatura de fin de soplo es muy alta respecto a la programada. Sin embargo, esta práctica algunas veces induce al derrame de escoria.

A continuación se muestra una composición típica de Caliza:

Compuesto	% en peso
CaO	50.0-55.0
MgO	0.50-2.0
SiO ₂	0.50-1.0
R ₂ O ₃	0.2-0.7
PXC	40.0-45.0

Tabla 6. Composición química de la cal siderúrgica

La capacidad refrigerante de la caliza es de $\approx 45^\circ \text{C}$ por tonelada adicionada. Este valor puede ser mayor si existen condiciones para la reacción entre el CO₂ generado y el [C] del baño metálico.

4.3 Cálculo de fundentes.

Dependiendo de las condiciones de escoria requeridas para el proceso se calculan los fundentes a adicionar.

A).- Si se requiere lograr la saturación de MgO en la escoria, primero se calcula la cantidad de cal dolomítica:

Fórmula para el % MgO de saturación:

$$MgO \text{ saturación} = 8.5 + 0.06(T^\circ \text{C fin de soplo} - 1650) + 0.22FeT - 2 \frac{\%CaO}{(\%SiO_2 + \%P_2O_5)}$$

$$t \text{ cal dolomitica} = \frac{t \text{ arra} \times \%Si \times 2.14 \times 8 \times \%MgOsat}{\%MgO_{cal \ dolo} \times \%E_{dolo}}$$

Nota: Si se adiciona a la carga metálica arrabio sólido o cualquier otra que contenga silicio debe ser incluida en el cálculo. Por lo tanto la fórmula se modifica a:

$$t \text{ cal dolomitica} = \frac{t \text{ arr} \times \%Si + t \text{ chat} \times \%Si_{chat} \times 2.14 \times 8 \times \%MgOsat}{\%MgO_{cal \ dolo} \times \%E_{dolo}}$$

Donde:

t arra: Toneladas de arrabio líquido

% Si: % de silicio del arrabio líquido

t Chat: Toneladas de chatarra con silicio (arrabio sólido ó fundición)

% Si_{chat}: % de silicio de la chatarra

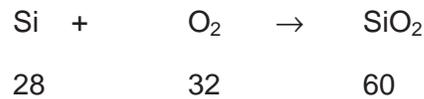
% MgO_{sat}: % de MgO de saturación

% MgO_{cal dolo}: % de MgO en la cal dolomítica

% E_{dolo}: Eficiencia de la cal dolomítica (100- % de material -1/4")

Para un cálculo más exacto se debe tomar en consideración el total de ingreso de silicio en la carga del convertidor.

El factor 2.14 es el valor estequiométrico de la oxidación del silicio, tomando en cuenta el peso molecular del silicio y del oxígeno:



Relación estequiométrica: $60/28 = 2.14$

Cálculo de cal siderúrgica:

Para el cálculo de la cal siderúrgica se considera la IB₂ deseada para obtener la cantidad de CaO requerido:

$$CaO \text{ requerido} = t \text{ arra} \times \frac{\%Si}{100} \times 2.14 \times IB_2$$

Debido a que la Cal Dolomítica contiene CaO se debe tomar en cuenta el aporte de esta cal para el cálculo anterior. Por lo cual la fórmula para la cantidad de Cal Siderúrgica es:

$$t \text{ cal siderurgica} = \frac{(t \text{ arra} \times \%Si \times 2.14 \times IB_2 \times 100) - (t \text{ cal}_{dolo} \times \%CaO_{dolo} \times \%E_{dolo})}{\%CaO_{sid} \times \%E_{sid}}$$

Nota: Si se adiciona a la carga metálica chatarra de Lingotillo de arrabio o cualquier otra que contenga silicio debe ser incluida en el cálculo. Por lo tanto la fórmula se modifica a:

$$t_{cal\ siderurgica} = \frac{(t_{arr} \times \%Si + t_{chat} \times \%Si_{chat} \times 2.14 \times IB_2 \times 100) - (t_{cal_{dolo}} \times \%CaO_{dolo} \times E_{dolo})}{\%CaO_{sid} \times E_{sid}}$$

Donde:

t arr: Toneladas de arrabio líquido

% Si: % de silicio del arrabio líquido

t chat: Toneladas de chatarra con silicio (lingotillo de arrabio ó fundición)

% Si_{chat}: % de silicio de la chatarra

2.14: Factor estequiométrico de Si a SiO₂

IB₂: Basicidad binaria requerida

% CaO_{dolo}: % de CaO de cal dolomítica

% E_{dolo}: Eficiencia de la cal dolomítica (100- % de material -1/4 “)

% CaO_{sid}: % de CaO de cal siderúrgica

% E_{sid}: Eficiencia de la Cal Siderúrgica (100- % de material -1/4 “)

Ejemplo ilustrativo:

Calcular el Tonelaje de Cal dolomítica y Cal siderúrgica para obtener una escoria con 8 % de MgO y una IB₂ = 3.5 para la siguiente carga:

Nota: Para simplificación del ejemplo sólo se considera la cantidad de Arrabio Líquido

Arrabio Líquido cargado al Convertidor:	110 Toneladas
% de silicio en el Arrabio:	0.50 %
MgO requerido:	8 %

Basicidad Binaria requerida: 3.5

Composición de las Cales:

Siderúrgica	Dolomítica
CaO= 90 %	CaO= 60.0 %
MgO= 1.0 %	MgO= 30.0 %
Material -1/4"= 15.0 %	Material -1/4"= 15.0 %
Eficiencia= 85 %	Eficiencia= 85 %

Cálculo de Cal dolomítica:

$$t_{cal\ dolomítica} = \frac{t_{arr} \times \%Si \times 2.14 \times 8 \times \%MgO_{sat}}{\%MgO_{cal\ dolo} \times \%E_{dolo}}$$

$$t_{cal\ dolomítica} = \frac{110 \times 0.50 \times 2.14 \times 8 \times 8}{30 \times 85} = 2.95$$

Cálculo de Cal Siderúrgica:

$$t_{cal\ siderúrgica} = \frac{(t_{arr} \times \%Si \times 2.14 \times IB_2 \times 100) - (t_{cal\ dolo} \times \%CaO_{dolo} \times E_{dolo})}{\%CaO_{sid} \times E_{sid}}$$

$$t_{cal\ siderúrgica} = \frac{(110 \times 0.5 \times 2.14 \times 3.5 \times 100) - (2.95 \times 60 \times 85)}{90 \times 85} = 3.42$$

B).- Si se requiere satisfacer sólo la IB₂:

$$t_{cal\ siderúrgica} = \frac{t_{arr} \times \frac{\%Si}{100} \times 2.14 \times IB_2}{\%CaO_{sid} \times \%E_{sid}}$$

Ejemplo ilustrativo:

Tomando los mismos datos que el ejemplo anterior, pero considerando sólo la IB₂= 3.5 tenemos:

$$t_{cal\ siderúrgica} = \frac{110 \times 0.5 \times 2.14 \times 3.5 \times 100}{90 \times 85} = 5.39$$

5 Uso de escoria sólida de B.O.F.

El reciclamiento de escoria BOF en arrabio de bajo silicio $< 0.3 \%$ corresponde a que en este tipo de arrabios el volumen de escoria es menor al requerido, por lo que una opción es adicionar una mayor cantidad de cales, sin embargo, esto termina siendo contraproducente para la defosforación al obtener una escoria pastosa y disminuir la interacción entre el metal y la escoria, conduciendo a una menor defosforación.

Por lo que una alternativa de disminuir los fundentes utilizados e incrementar el volumen de escoria al necesario adicionando escoria sólida en los primeros minutos de soplo para formar una escoria temprana y realizar la defosforación.

Esta práctica ha sido empleada en acerías europeas lo que les ha permitido mantener un nivel de alta productividad con bajos niveles de fósforo en el metal fundido mediante el recicle de escoria sólida de 10 a 50 kg/t.

6 Descripción del proyecto.

El incremento de la productividad del Alto Horno, posterior a la reconstrucción en 1998, ha conducido a la producción de arrabio con características diferentes, tanto en cantidad como en composición química. Menores niveles de concentración de los elementos químicos del arrabio, entre ellos el silicio, son característicos de una operación de mayor productividad y adecuado control térmico.

Sin embargo, la refinación de arrabio con niveles de silicio inferiores a 0.35% en el proceso B.O.F. resulta en problemas de proyecciones metálicas, las cuales conducen a severas dificultades operacionales causadas por el ensuciamiento de la boca y la lanza con el metal proyectado durante el ciclo de soplado y a un volumen reducido de escoria menor al necesario para la refinación del arrabio.

Los problemas pueden llegar a ser tan severos que puede resultar en la necesidad de detener la producción de acero para reparar o reemplazar los paneles de la chimenea dañados o para realizar constantemente cambio de la lanza de oxígeno.

Las peligrosas e indeseables costras metálicas en la lanza y chimenea se pueden presentar solamente si los gránulos metálicos descritos anteriormente están presentes por encima del nivel de emulsión de escoria.

La causa de los problemas de operación en el manejo de este tipo de metal caliente está ampliamente asociada con una pobre y dura formación de escoria en la etapa inicial de nuestro proceso de refinación. Una práctica de soplo duro y la práctica de fundentes en gran cantidad (en una etapa) para incrementar el volumen de escoria no fue adecuada para la temprana disolución de la cal y la formación de escoria, como resultado fue necesario implementar nuevas prácticas que nos permitiera usar de manera ordinaria metal caliente con bajo silicio en la acería.

Se examinaron alternativas para la aceleración de la disolución de la cal y la formación de escoria incluyendo:

- 1) Usar más arrabio y menos chatarra lo cual no resulta conveniente por los altos índices de productividad de la empresa.
- 2) Emplear una práctica de soplo más suave (cambiando el diseño de la lanza, reduciendo el flujo del oxígeno, incrementando la altura de la lanza o la combinación de estos factores.
- 3) Adición de promotores de la formación de escoria (por ejemplo escoria reciclada de BOF)

En cuanto a emplear una práctica de soplo más suave, la empresa estaba realizando el cambio de la lanza de 4 a 5 toberas, la mejora de estos cambios serán abordados en otro análisis. Este trabajo se orienta al uso de escoria reciclada de BOF en arrabio con concentraciones de 0.3 %.

La reducción del volumen de escoria es un problema que no sólo afecta por las proyecciones metálicas sino también en una pobre defosforación del baño metálico, lo positivo de este problema es una menor pérdida de rendimiento.

El uso de arrabio con una concentración menor a 0.3 % comparado con el de 0.60% resulta en una reducción de volumen de escoria de 34 %. El adicionar escoria sólida nos ayuda a incrementar el volumen de escoria dentro del convertidor y a sustituir cales por este material.

La adición de escoria sólida puede ayudar a promover una formación temprana de escoria. Las acerías adicionan escoria en una proporción de 5 a 25 kg/ton de acero, de 600 a 3,000 kg por colada para el tamaño de nuestro convertidor.

Puntos críticos de control: Limitar su uso en función del riesgo de reversión de azufre o fósforo.

6.1 Cálculo de la escoria reciclada necesaria para incrementar la capacidad de defosforación.

6.1.1 Balance de materiales.

– Composición química de la escoria y aporte por cada tonelada:

	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	P	S	IB ₂
%	48.27	13.81	5.83	21.76	2.07	0.51	0.27	3.52
Kg	483	138	58	218	21	5.1	2.7	

Tabla 7. Análisis de escoria B.O.F. sólida de uso para Alto Horno, + ½ “ - 1 ½ “

Cálculo de volumen de escoria:

Fórmula general para cálculo de escoria B.O.F.

$$\text{Peso de escoria B.O.F.} = \text{Peso de arrabio} \times \frac{\% \text{ de silicio}}{100} \times 2.14 \times 8$$

Cálculo de escoria generado por cada 0.1 % de silicio en el arrabio

$$\text{Peso de escoria B.O.F.} = 114 \text{ t Re} \times \frac{0.10 \text{ t Si}}{100 \text{ t Re}} \times \frac{2.14 \text{ t SiO}_2}{1 \text{ t Si}} \times \frac{8 \text{ t escoria}}{1 \text{ t SiO}_2} = 2.0$$

Por lo tanto, se debe compensar con 2 toneladas de escoria sólida por cada 0.10 % de silicio menos en el arrabio, esto a partir de 0.40 % hacia abajo.

El volumen de escoria mínimo para desfosforar va de 9 a 12 t, según el % [P] deseado a fin de soplo. Este volumen se debe alcanzar con los productos de la oxidación, fundentes adicionados, aporte en chatarra y escoria reciclada en caso de necesitarse.

Para un volumen de escoria bajo, requerirá elevar el grado de oxidación de la misma, para aumentar el coeficiente de partición del fósforo, siempre y cuando se controle la temperatura.

Bajo estas premisas metalúrgicas, se desarrolla la metodología para el uso de escoria B.O.F. sólida como un promotor de la formación de escoria y mejorar la capacidad refinadora de la misma.

Las tablas de adición solo fueron de referencia, los ajustes se realizaron sobre la base de los resultados reales.

7 Desarrollo del uso de escoria reciclada.

Se integra el uso de escoria reciclada en los balances de masa y energía por parte del departamento de Ingeniería de Procesos en el modelo de carga de BOF “Modelo que determina la cantidad de arrabio y chatarra a cargar”.

Para las pruebas del material se realizaron balances de masa y energía con el modelo de carga de BOF y se presentaron en forma de tablas para facilitar la comprensión en la forma de adición a los operadores de soplo y su aplicación en el modelo de BOF, estas tablas se utilizaron durante los primeros 3 días, las cuáles fueron remplazadas por la ejecución del modelo de carga colada tras colada.

Tabla de adición de escoria para bajo carbono en aceración BOF.

Grados 1010 a 1018.

Ajuste térmico a 1630°C de fin de sople modificando la cantidad de arrabio y chatarra generada manteniendo el mismo volumen de escoria con la adición de escoria sólida.

%Si	Arrabio	Chatarra	Cal siderúrg.	Cal. Dol.	Cal total	Esc. BOF	Vol. escoria
	T						
0.40	109.0	26	3.8	2.8	6.6	0	10.5
0.35	110.0	25	3.4	2.5	5.9	0.8	10.5
0.30	111.0	24	3.0	2.2	5.2	1.6	10.5
0.25	112.5	22.5	2.4	1.9	4.3	2.5	10.5
0.20	113.5	21.5	1.9	1.6	3.5	3.4	10.5
0.15	114.5	20.5	1.5	1.5	3.0	4.0	10.5
0.10	116.0	19	1.5	1.5	3.0	4.25	10.5
0.05	117.5	16.5	1.5	1.5	3.0	4.4	10.5

Tabla 8. Materiales a cargar en el convertidor BOF - acero bajo carbono.

Tabla de adición de escoria para medio carbono en aceración BOF.

Ajuste térmico a 1650°C de fin de sople modificando la cantidad de arrabio y chatarra generada manteniendo el mismo volumen de escoria con la adición de escoria sólida.

%Si	Arrabio	Chatarra	Cal siderúrg.	Cal. Dol.	Cal total	Esc. BOF	Vol. escoria
	T						
0.40	111.5	23.5	3.80	2.8	6.6	0	10.5
0.35	112.5	22.5	3.20	2.5	5.7	0.9	10.5
0.30	113.5	21.5	2.85	2.20	5.05	1.7	10.5
0.25	114.5	20.5	2.30	1.85	4.15	2.65	10.5
0.20	116.0	19.0	1.90	1.55	3.45	3.50	10.5
0.15	117.5	17.5	1.50	1.50	3.00	4.00	10.5
0.10	118.5	18.0	1.50	1.50	3.00	4.20	10.5
0.05	120.0	16.5	1.50	1.50	3.00	4.40	10.5

Tabla 9. Materiales a cargar en el convertidor BOF – acero medio carbono.

- La adición mínima de cales fue de 3 toneladas debido a que se provocaría un desgaste excesivo al ladrillo refractario del convertidor.
- Se recomendó la adición a los primeros minutos del soplo que es el momento en que se adiciona la cal.
- El tamaño de la escoria sólida fue de $\frac{3}{4}$ " a $\frac{1}{2}$ ", para evitar taponamiento de las tolvas y del arrastre de los finos al sistema depurador.
- No se realizó una tabla de adición de escoria para el grado alto carbono debido a la baja concentración de fósforo requerida por la práctica, porque no se descarta pueda generarse una reversión de fósforo y azufre en grandes cantidades.

8 Resultados

En el período de enero a marzo se adicionaron 1,286 toneladas de escoria en un total de 1,153 coladas, aproximadamente 1,100 kg. La escoria se ha agregado a todos los grados en cantidades desde 100 a 5,000 kg, independientemente del %Si en arrabio.

Lo más relevante es:

- ➔ La cantidad de cal siderúrgica y dolomítica empleada es menor en coladas con adición de escoria B.O.F. obteniéndose una disminución de 200 kg/colada de cal total lo que equivale a 460 \$/colada.
- ➔ El % de coladas resopladas disminuyó de 13.51 % en enero a 10.16% en marzo.
- ➔ La duración de las lanzas incrementó hasta en un 200 %.
- ➔ El uso de ferrosilicio también disminuye, sin embargo es un área de oportunidad erradicar su adición al convertidor, ya que el precio de las ferroaleaciones se ha incrementado significativamente y se ha dificultado su disponibilidad.
- ➔ Un uso que no fue previsto fue el uso de la escoria sólida reciclada como refrigerante, lo cuál sustituyo el uso de pélet el cual tenía esta función y tiene un

mayor costo.

A continuación se comparan la práctica normal y la práctica con uso de escoria reciclada propuesta:

Concepto	Unidad	Acumulado Enero-Marzo	
		Sin escoria	Con escoria
Coladas	No.	1,452	1,153
Coladas Si< =0.4	No. %	686 51	670 49
Silicio	%	0,42	0,39
Cal siderúrgica	ton/col	3.7	3.6
Cal dolomítica	ton/col	2.0	1.9
Cal total	ton/col	5.7	5.5
Pelet	kg/col	-	-
Ferrosilicio	kg/col	18.5	8.5
Escoria de BOF	ton/col	0	1.12
	kg/t	0	9.33
Total de escoria adicionada	ton	0	1,286

Tabla 10. Comparación de coladas sin y con uso de escoria sólida.

Costo-beneficio:

Concepto	Unidad	Sin escoria	USD/col	Con escoria	USD/col	Precio USD/t
Coladas	No.	1,452		1,153		
Cal total	t/col	5.7		5.5		
	USD/col		396		382	69
Ferrosilicio	kg/col	18.5		8.5		
	USD/col		16		7	864
Escoria BOF	ton/col	0		3.6		
	USD/col		0		1.1	1.1
Total			412		390	
Diferencia					(21)	
Ahorro total					(30 950)	

Tabla 11. Comparación de costo - beneficio

Se muestran además la reducción de proyecciones metálicas, con la medición de los siguientes parámetros:

		Enero		Febrero		Marzo	
	<i>Unidad</i>	Convertidor					
		1	2	1	2	1	2
<i>Limpieza de boca de convertidor</i>	Prom/día	2.5	2.3	1.8	3.0	2.6	1.6
<i>Ensuciamiento de lanza (cambios)</i>	Col/lanza	15.2	9.1	11.6	36.3	47.6	27.3

Tabla 12. Ensuciamiento de lanzas y de la boca del convertidor.

Composición de la escoria:

	Acumulado Enero-Marzo	
%	Sin escoria	Con escoria
CaO	44.8	44.6
SiO ₂	13.12	13.11
IB ₂	3.46	3.44
MgO	7.48	7.23
MgO sat	6.75	6,70
MnO	6.21	6.03
FeO	23.9	23.8
P	0.75	0.73
S	0.17	0.18
Al ₂ O ₃	1.33	1.30

Tabla 13. Comparativo de escoria formada sin y con uso de escoria sólida.

Se observa a continuación que con una disminución en la adición de cales y ferrosilicio la basicidad puede mantenerse:

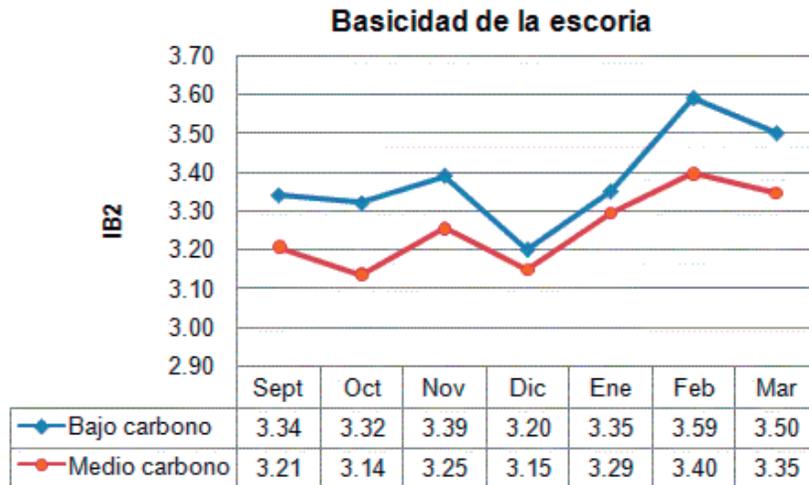


Fig. 19 Comparativo de la basicidad.

Los siguientes gráficos muestran el incremento en la capacidad refinadora de la escoria mediante la correlación de los principales parámetros:

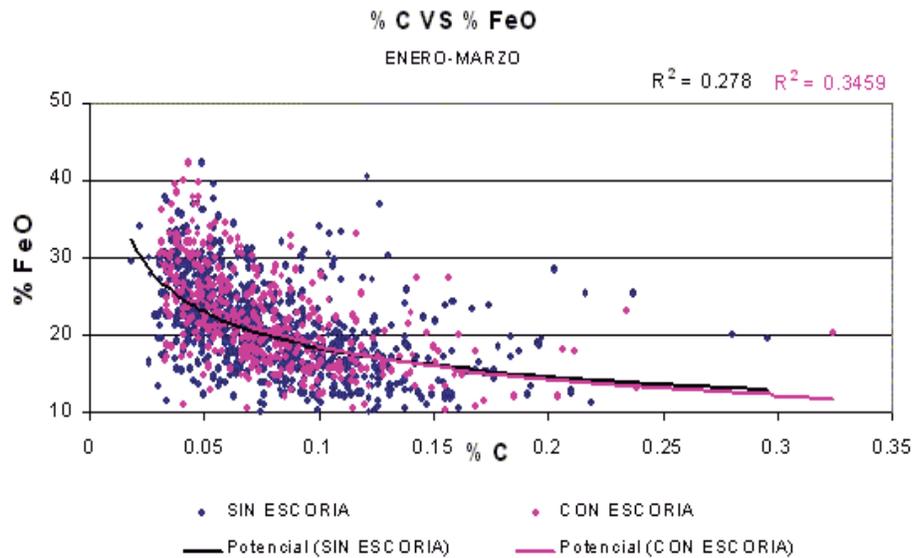


Fig. 20 Correlación entre % $C_{residual}$ y % $FeO_{escoria}$

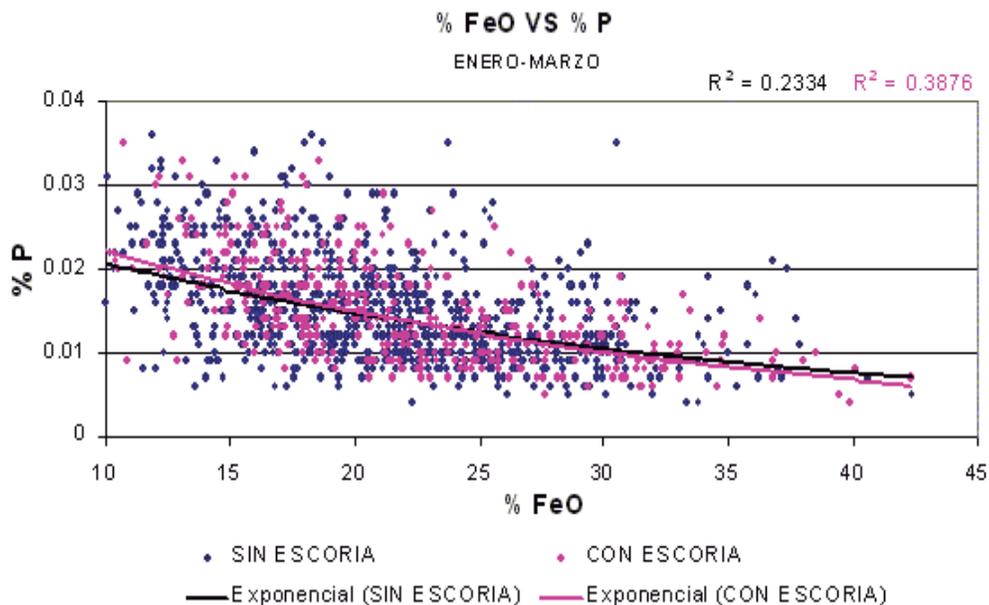


Fig. 21 Correlación entre % FeO_{escoria} y % P_{residual} en el acero.

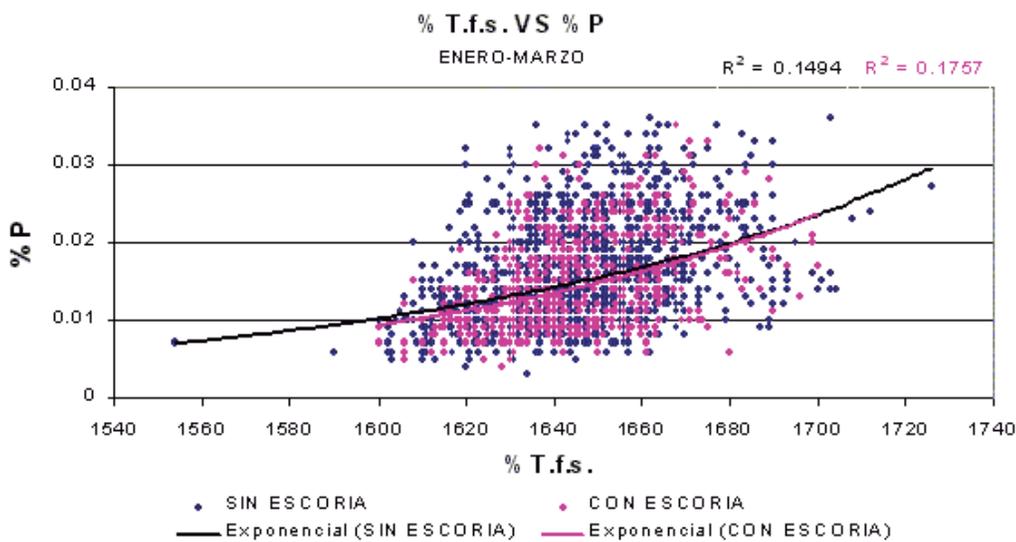


Fig. 22 Correlación entre la temperatura de fin de soplo y el % P_{residual}

Se observa la tendencia a disminuir en el uso de cales en el BOF.

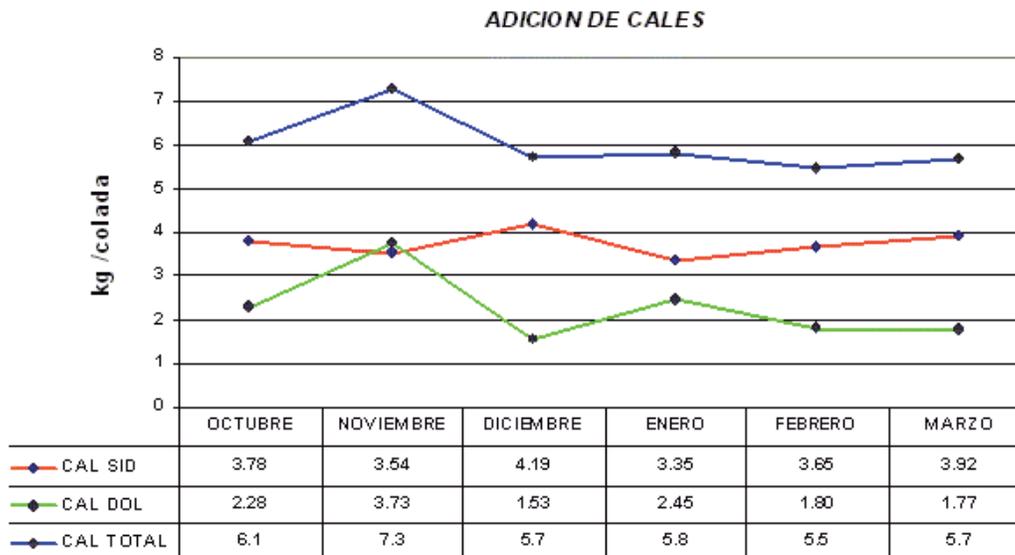


Fig. 23 Comparativo de uso de cales

9 Conclusiones

- Reciclar escoria sólida en los convertidores B.O.F. es una práctica que ha permitido reducir el consumo de fundentes en 200 kg/col en ArcelorMittal en un período de 3 meses.
- La duración de las lanzas antes de requerir limpieza puede incrementarse en un 200 % con la adición de escoria sólida e incrementa la función refinadora de la escoria como se observa en la tabla 11 y figuras 20, 21, 22.
- El incremento en la basicidad como se muestra en la figura 19, nos muestra que sólo es necesario la adición de fundentes para neutralizar la formación de sílice en la refinación, mientras que la adición de escoria sólida nos da una adecuada compensación de volumen (9 – 12 toneladas) para una adecuada refinación.
- El ahorro total alcanzado durante este período Enero – Marzo fue de 30 950 USD, sin embargo, pudo haber sido mayor ya que por criterios de la prueba se fabricaron coladas con y sin escoria. Estableciendo la práctica de adición alcanzaríamos ahorros alrededor de 200 000 USD/anuales.
- Los resultados anteriormente mostrados nos permiten aseverar que otro tipo de escorias pueden ser utilizadas siempre y cuando sean consideradas sus propiedades metalúrgicas. Escorias probablemente óptimas: escoria de horno eléctrico y horno olla.

Bibliografía:

1. BOF steelmaking vol. I and II, Editorial Board, R.D. Pehlke, chairman, W.F. Porter and R.F. Urban, Process Technology Division Iron and Steel Society of the American institute of mining, metallurgical and petroleum engineers Inc. Second Print 1982.
2. The making shaping and the treating of steel, 11th edition, Richard J. Fruehan, Ph. D. The AISE steel foundation copyright 1998.
3. Pneumatic steelmaking – Volume three, Refractories, a publication of the iron and steel society.
4. The influence of slag evolution on BOF dephosphorization. University Wollongong, by Mark Swinnerton, be (Hons).
5. Slag atlas, stahl – eisen, second edition, edited by Verein Deutscher, Eisehüttenieute.
6. Course BOF process overview written by Allan McGowan, B, Sc, P. Eng. Hoogovens Technical Services Canada Inc. and Sid L. Hilderly, Algoma steel Inc., Sault Ste Marie, Ontario, Canada.
7. Steeluniversity.org on-line by International Iron and Steel institute. David Naylor, steeluniversity.org, International Iron & Steel Institute and Ruth Hambleton, steeluniversity.org, World Steel Association.