

00574
3

20/



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

**ESTUDIO TERMODINAMICO Y CINETICO
DE LA DESULFURACION EXTERNA
DE ARRABIO CON REACTIVOS
A BASE DE CaO y CaC_2**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRIA EN CIENCIAS

(Maestría en Metalurgia)

P r e s e n t a :

Luis Gabriel Ochoterena Booth

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1990



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Indice

1. Introducción	1
2. Revisión de la literatura	
2.1 Desulfuración de arrabio con reactivos a base de CaO	4
2.2 Desulfuración de arrabio con reactivos a base de CaC ₂	11
3. Naturaleza del problema	
3.1 Inyección de reactivos a base de CaO	15
3.2 Inyección de reactivos a base de CaC ₂	18
4. Desarrollo del trabajo en planta	
4.1 Descripción y secuencia del proceso de desulfuración en la olla torpedo.	22
4.2 Análisis de las variables del proceso	26
4.3 Seguimiento químico del proceso	30
5. Discusión de resultados	
5.1 Fisicoquímica de la desulfuración con reactivos a base de CaO	32
5.2 Fisicoquímica de la desulfuración con reactivos a base de CaC ₂	40
6. Conclusiones	51
Apéndice I: Datos termodinámicos	53
Apéndice II: Cálculo termodinámico del contenido de oxígeno en solución en el arrabio	55
Apéndice III: Cálculo del equilibrio termodinámico CO-CO ₂ las burbujas de gas	58

Apéndice IV: Balance de materia típico para la desulfuración con reactivos a base de CaO	60
Apéndice V: Balance macroscópico para el modelo de desulfuración con reactivos a base de CaC ₂	65
Referencias Bibliográficas	68

Agradezco profundamente a todo el personal de Altos Hornos de México S. A. que hizo posible la ejecución del trabajo en la planta, así como también al Dr. Fidel Reyes C. por sus valiosas indicaciones a lo largo de la realización del trabajo.

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio acerca del efecto de los principales parámetros que influyen en la eficiencia del proceso de desulfuración del arrabio en la olla torpedo con mezclas desulfurantes compuestas a base de CaO y CaC_2 . El trabajo se realizó en ollas torpedo de 120-190 ton. en las instalaciones de la Planta Desulfuradora de AHMSA.

Con objeto de evaluar la naturaleza del proceso, se efectuaron seguimientos químicos del metal, polvos y escoria durante la desulfuración del arrabio. Apoyado en cálculos termodinámicos y cinéticos, se estableció el patrón de reacciones y se identificaron los sitios de reacción y las etapas controlantes del proceso para cada reactivo estudiado.

Con respecto a los reactivos a base de CaO , se encontró una concentración crítica de azufre (aprox. 0.013% S) arriba de la cual la rapidez de desulfuración está controlada por el suministro de reactivo. En el caso de concentraciones menores a este valor, la rapidez de desulfuración está controlada por la difusión del azufre hacia el sitio de reacción.

Con respecto a los reactivos a base de CaC_2 , se determinó que la desulfuración ocurre principalmente en el sitio transitorio, y que mientras exista CaC_2 en la burbuja, el CaO que contiene el reactivo no participa en la desulfuración. Además, el CO_2 proveniente del CaCO_3 contenido en la mezcla, reduce la eficiencia del reactivo desulfurante. La solución numérica del modelo propuesto se presenta en una gráfica que permite conocer anticipadamente la dosificación del reactivo.

Finalmente, se concluye que la cantidad inicial de escoria y la profundidad de inmersión de la lanza son las variables de proceso más críticas en la inyección de ambas clases de reactivos.

Abstract

This work was carried out to elucidate the parameters affecting the efficiency of the desulfurization process of pig iron. Industrial scale sequences of the process were monitored at the AHMSA Steelworks in 120-190 t. torpedo ladles. Desulfurization of pig iron was made by using CaO- and CaC₂-based reagents. To follow the chemical composition changes induced by these reagents, solids suspended in fumes, slag and hot metal were analyzed in samples extracted during the injection.

Chemical reaction mechanisms, reaction sites and rate controlling steps were identified for both types of reagents through theoretical and experimental results.

Thus, in the CaO-desulfurization process it was found that there is a critical sulfur level of about 0.013 wt.%S, above which, the rate of desulfurization is essentially controlled by the rate of CaO-injection. Below this critical level, sulfur diffusion towards CaO-particles controls the rate of desulfurization.

Regarding the desulfurization process by using the CaC₂-reagent, it was found that sulfur removal from pig iron takes place mainly at the metal/bubble interface. As long as CaC₂ is present in the bubble and the CaO-CaS equilibrium at the bubble-metal interface is reached, the CaO particles from the mixture do not take part in the desulfurization reaction and the CO₂ formed during CaCO₃ decomposition has an adverse effect on the CaC₂ utilization. Additionally, from the proposed kinetic model, the specific consumption of reagent can be readily predicted.

Finally, it was found that the amount of initial slag and the immersion lance depth are the most critical parameters influencing the process efficiency for both CaO- and CaC₂ reagent injection.

1. Introducción

El crecimiento actual de la industria en general, se ha reflejado en un desarrollo continuo de la tecnología de producción, el cual se ha encaminado siempre hacia un incremento en la productividad, un abatimiento de costos basado en el uso más eficiente de los energéticos, y un incremento en la calidad de los productos terminados.

En el ámbito de la siderurgia, una de las vías que se han establecido para mejorar la calidad de los productos acabados es la reducción de las impurezas que tienen influencia nociva sobre las propiedades mecánicas del producto terminado y su resistencia a la corrosión. Dentro de este marco de desarrollo creciente, la demanda de aceros cada vez más limpios, esto es, con contenidos bajos y ultra-bajos de azufre y fósforo es día a día más importante.

En el caso de las plantas siderúrgicas cuya producción sigue la ruta alto horno - aceración al oxígeno, el problema del azufre se hace más crítico cada día debido a las características de las materias primas utilizadas en el alto horno para la producción de arrabio.

En el alto horno, la producción de arrabio con un contenido bajo de azufre ($<.03\%S$) requiere de un volúmen de escoria elevado. Esto trae

como consecuencias un incremento en el consumo específico de coque y una reducción de la productividad del horno. Este problema se agrava especialmente cuando se emplean minerales o combustibles con alto contenido de azufre.

Si bien la refinación secundaria del acero en la olla ha reforzado las posibilidades tecnológicas para la fabricación de aceros especiales, la cantidad de azufre que se puede eliminar por este medio a un costo razonable es limitada. Una de las principales razones por las cuales no se puede efectuar una desulfuración extensiva de acero en la olla, es la pérdida sustancial de temperatura debida al calor sensible del reactivo desulfurante y a la agitación vigorosa que se requiere. Este hecho obliga a vaciar el metal del convertidor a una temperatura elevada, lo cual incrementa el consumo de refractario de ambos reactores.

Debido a estas razones es que surge la necesidad de desarrollar técnicas específicas para eliminar el azufre del arrabio fuera del alto horno y antes de que éste sea entregado al taller de aceración (desulfuración externa de arrabio).

En respuesta a los requerimientos planteados previamente, la empresa siderúrgica Altos Hornos de México S.A. (AHMSA) puso en marcha en mayo de 1985 la primera planta desulfuradora de arrabio en México. Esta planta recibe el arrabio de un alto horno cuya producción nominal es de 4500 toneladas por día. La desulfuración del arrabio se lleva a cabo en la olla torpedo mediante la inyección neumática del agente desulfurante con una lanza sumergida.

Los reactivos desulfurantes más ampliamente utilizados en este proceso son: el magnesio, el carburo de calcio y el óxido de calcio. Estos reactivos normalmente no se inyectan al arrabio en forma pura,

sino que existe una gran variedad de productos desulfurantes constituidos a base de mezclas que contienen aditivos tales como CaCO_3 , CaF_2 , Al, C.

Actualmente se emplean en la planta desulfuradora de AHMSA reactivos desulfurantes a base de óxido de calcio y reactivos desulfurantes a base de carburo de calcio. Con el uso de estos reactivos se ha logrado satisfacer un doble objetivo: eliminar en su totalidad el arrabio desviado de la línea de producción por alto contenido de azufre, e implantar prácticas metalúrgicas para la fabricación de aceros con bajo contenido de azufre. Sin embargo, dada la tendencia obligada a la reducción del consumo global de energéticos, actualmente se plantea la necesidad de definir los parámetros y condiciones de proceso que satisfagan estos objetivos bajo la restricción de un consumo mínimo de energía.

El objetivo del presente trabajo es efectuar un estudio formal del proceso que permita comprender la conducta química de los reactivos que actualmente se emplean en la planta (mecanismo de reacción), e identificar el papel que juega cada parámetro del proceso sobre la eficiencia de los reactivos utilizados (cinética del proceso de desulfuración). Con esta base se pretenden establecer normas de operación que permitan alcanzar con el mínimo consumo de reactivo los objetivos de calidad establecidos en los programas de producción. Asimismo, dada la apertura de la empresa AHMSA en la que no se descarta la posibilidad de utilizar reactivos desulfurantes más eficientes, se pretende contar con los fundamentos metalúrgicos necesarios para efectuar una evaluación técnico-económica que tenga como fin el determinar la ruta o vía que permita resolver de la manera más económica los problemas de secuencia asociados al proceso, tales como manejo de escoria, tiempo de procesamiento del metal y limpieza de las ollas torpedo.

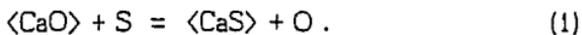
2. Revisión de la literatura

2.1 Desulfuración de arrabio con reactivos a base de CaO.

La cal es uno de los reactivos que se ha utilizado tradicionalmente en la industria siderúrgica como agente desulfurante, debido principalmente a su gran disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, la cantidad de reactivo que se requiere en la desulfuración es aproximadamente 10 veces mayor que el requerimiento estequiométrico. Esta situación ubica a los reactivos a base de CaO entre los agentes desulfurantes menos eficientes que se emplean en la actualidad en forma industrial. Frente a otros reactivos más eficientes, el uso de la cal presenta las desventajas de requerir un mayor tiempo de procesamiento del metal y de generar una mayor cantidad de escoria. Este último factor origina un mayor consumo de energía debido al calor sensible de la escoria y del gas de acarreo inyectado, un mayor consumo de refractario debido al ataque químico que éste sufre y una complicación adicional en la logística del proceso debida a la atención que requiere el manejo de tal volumen de escoria.

En estudios reportados en la literatura ⁽¹⁻⁵⁾ se ha encontrado que si bien el equilibrio termodinámico no se alcanza durante la inyección del

reactivo desulfurante, el contenido de azufre mínimo alcanzable al final del proceso está limitado por el valor correspondiente al equilibrio de la reacción siguiente:



Para esta reacción, la actividad del azufre en solución en el equilibrio en presencia de CaO y CaS sólidos puros, depende de la actividad del oxígeno que se encuentra en solución.

Si bien a partir del cálculo termodinámico para el equilibrio $\underline{\text{C}}\text{-CO}$ se obtiene un potencial de oxígeno que es más bajo que el que resulta del equilibrio $\underline{\text{Si}}\text{-SiO}_2$, experimentalmente se ha encontrado que en el arrabio o en fundiciones, el contenido de oxígeno en solución se aproxima en mayor medida al equilibrio $\underline{\text{Si}}\text{-SiO}_2$ ⁽⁶⁻⁸⁾. La explicación de este hecho es un punto que permanece aún abierto, pues si bien este fenómeno se atribuye al requerimiento adicional de la energía necesaria para lograr la nucleación y el crecimiento de las burbujas de CO⁽⁵⁾, en el caso de la inyección neumática esta barrera energética desaparece, y sin embargo, existe evidencia experimental bajo estas condiciones de que el silicio controla el potencial de oxígeno⁽¹³⁾.

Dada la composición química de los reactivos desulfurantes que se utilizan industrialmente, la escoria que se forma durante la inyección es rica en CaO y permanece en estado sólido durante el proceso de desulfuración. Los productos de reacción que se forman son CaS, Ca₂SiO₄⁽¹⁻⁴⁾ y en algunos casos se reporta Ca₃SiO₅⁽⁵⁾.

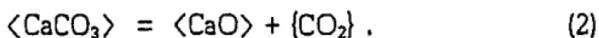
La eficiencia baja de los reactivos a base de CaO se atribuye a la formación de los productos de reacción sólidos que envuelven a la partícula de CaO⁽²⁻⁴⁾. Una vez que se forma la capa sólida sobre la partícula

la, la difusión de azufre a través de ésta es extremadamente lenta, y la partícula consecuentemente ya no tiene la misma capacidad desulfurante.

Debido a esta razón, se ha propuesto la adición de CaF_2 a la mezcla desulfurante con el objeto de abatir el punto de fusión de los productos de reacción y así promover la formación de una capa de escoria líquida que permita una renovación de la superficie de reacción. Landerfeld y Katz ⁽⁹⁾ reportan que con una adición de 10% de CaF_2 en el caso de arrabio a 1400°C (o 5% de CaF_2 si la temperatura del arrabio es de 1450°C), la rapidez de desulfuración se incrementa. Sin embargo, cuando el contenido de CaF_2 en la mezcla desulfurante es menor que estos valores, no existe un consenso general respecto al incremento de la eficiencia del reactivo ^(10,11).

El principal inconveniente que presenta el uso de CaF_2 como aditivo en la mezcla desulfurante es el incremento del ataque químico al revestimiento refractario. Esto limita su aplicación al caso de las plantas que cuentan con sistemas de desescoriado altamente eficientes.

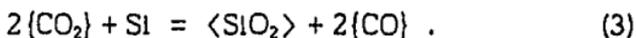
Otra alternativa que se ha sugerido para mejorar la eficiencia de los reactivos a base de CaO , es la adición de proporciones elevadas de CaCO_3 a la mezcla desulfurante. El carbonato de calcio, además de ser una fuente de CO_2 que promueve la agitación del metal, genera CaO que también participa en el proceso de desulfuración. La reacción de descomposición del carbonato de calcio es:



La temperatura de descomposición del carbonato de calcio se calcula

a partir del cambio en la energía libre de la reacción (2). Si se considera una profundidad media de lanza igual a 2 m. para determinar la presión total en la boquilla de salida, la temperatura calculada para la descomposición resulta ser de 1200°C. De esta manera, el CaCO₃ que hace contacto con el arrabio a una temperatura media de 1400°C, se descompone instantáneamente formándose partículas ultra-finas de CaO⁽¹²⁾.

Hara y colaboradores⁽¹³⁾ se basaron en este hecho para llevar a cabo un programa de pruebas de desulfuración en ollas torpedo de 260-340 ton. de capacidad. En estos experimentos se emplearon mezclas desulfurantes con diferentes contenidos de CaCO₃ (92%, 70% y 35%). A pesar de que la reacción de calcinación es altamente endotérmica ($\Delta H^0 = 38.6$ Kcal/mol), la pérdida de temperatura que ellos registraron en sus experimentos resultó ser similar a la que se observa normalmente con los reactivos a base de CaO. Este hecho se explica si se considera la oxidación del silicio en solución, la cual ocurre de acuerdo a la reacción:



Para esta reacción, $\Delta H^0 = -52.1$ Kcal/mol. Los balances de materia y energía efectuados por Hara y colaboradores⁽¹³⁾, permiten concluir que el calor liberado por la reacción (3) es capaz de compensar la energía que se requiere para que se lleve a cabo la calcinación del carbonato de calcio.

El incremento en la eficiencia del reactivo (92% CaCO₃) que se reporta⁽¹³⁾, es alrededor de un 25% para el caso de la desulfuración comprendida entre 0.040% S y 0.010% S. Este incremento en la eficiencia se atribuye a la mayor área de superficie de las partículas de CaO

generadas durante la descomposición del carbonato de calcio. Sin embargo, en cuanto a la aplicación de estos resultados experimentales, hasta la fecha no se cuenta con ningún reporte que confirme el uso a escala industrial de este tipo de mezclas desulfurantes. Posiblemente la razón de esto radica en la dificultad para controlar las salpicaduras de arrabio y escoria debidas al exceso del gas que se genera.

Además de las alternativas descritas anteriormente, se han efectuado pruebas en planta para mejorar la eficiencia de los reactivos a base de CaO mediante el abatimiento del potencial de oxígeno con aluminio. Inicialmente se encontró ^(3,15) que en la coinyección del reactivo desulfurante con aluminio, la eficiencia del agente desulfurante efectivamente se incrementa. Posteriormente se observó ^(16,17) que el incremento en la eficiencia del reactivo resulta ser aún mayor, si el aluminio se agrega al metal antes de iniciar la inyección. A este respecto todavía no se aclara el mecanismo de reacción que permite explicar estos resultados de planta.

Recientemente, Niedringhaus y Fruehan ⁽⁵⁾ estudiaron la desulfuración de arrabio en presencia de aluminio, mediante una serie de experimentos efectuados a escala de laboratorio. La conclusión que presentan estos autores es que el aluminio en solución promueve la formación de productos de reacción con un punto de fusión menor que la temperatura de operación. Sus resultados indican que el nivel óptimo de aluminio en el metal debe ser del orden de 0.15 a 0.30% Al. Sin embargo, estos resultados experimentales todavía no explican adecuadamente las observaciones de planta. Por ejemplo, Leclercq y colaboradores ⁽³⁾ afirman que con una adición de 0.4 Kg Al/ton (es decir, aproximadamente 0.04% Al en el arrabio), la eficiencia del reactivo se incrementa sustancialmente.

Esta es una cuestión que a la fecha no se ha dilucidado satisfactoriamente.

Hasta este punto se han analizado las modificaciones que favorecen la cinética de la reacción de desulfuración con CaO. Sin embargo, como otra alternativa también se utilizan industrialmente las mezclas carburo de calcio y cal-magnesio ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Debido a que el carburo de calcio y el magnesio son reactivos intrínsecamente más eficientes que la cal, la eficiencia de estas mezclas compuestas es superior a la de la cal. Sin embargo, la influencia de estos aditivos sobre la cinética de la desulfuración con cal aún no se ha analizado desde un punto de vista fundamental, y a la fecha no se ha cuantificado con certeza la contribución del óxido de calcio al proceso de desulfuración con estas mezclas ⁽²⁰⁾.

Como se ha mostrado hasta esta parte de la revisión de la literatura, gran parte de los avances logrados en el mejoramiento de las mezclas desulfurantes se ha basado en pruebas efectuadas directamente en planta. Es notable que a este respecto no exista hasta la fecha una serie de estudios formales relacionados con la cinética del proceso a escala industrial. El trabajo que más destaca en este campo es el que desarrollaron Hara y colaboradores ⁽¹³⁾. Como resultado de este estudio, se encontró que el proceso de desulfuración esta dividido en dos etapas definidas por mecanismos de control diferentes. Para la primera etapa, estos investigadores proponen un mecanismo de transferencia fundamentado en el control de la rapidez de reacción debido a la difusión del azufre en la capa de los productos de reacción que rodean a la partícula de CaO. Sobre estas bases, estos investigadores sugieren que la conducta del reactivo desulfurante en la olla torpedo se puede representar mediante la expresión siguiente ⁽¹³⁾:

$$[\%S]^{1/2} = [\%S_0]^{1/2} - \beta W , \quad (4)$$

en donde, W es el consumo específico de reactivo, y β es una constante que depende de: el coeficiente de difusión del azufre en la fase sólida, la concentración de azufre en la intercara partícula-metal, y el radio y el tiempo de residencia de las partículas de CaO .

La transición que reportan estos investigadores para el cambio de mecanismo controlante, ocurre a un contenido de aproximadamente 0.013%S. Para niveles de azufre menores a este valor, Hara y colaboradores⁽¹³⁾ encontraron que la reacción esta controlada por la transferencia de masa en la fase líquida. La ecuación que encontraron experimentalmente para describir al proceso en la segunda etapa es:

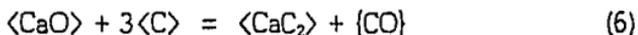
$$[\%S] = [\%S_0] \exp(-\alpha W) . \quad (5)$$

En esta ecuación la constante α depende del coeficiente de transferencia de masa, del área de la superficie de reacción, y del volumen del metal tratado.

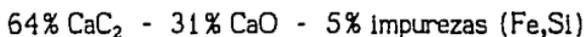
2.2 Desulfuración de arrabio con reactivos a base de CaC_2 .

Aunque el carburo de calcio empezó a utilizarse como agente desulfurante en la industria siderúrgica a partir de la segunda mitad de la década de los 60's, hasta la fecha no se ha dilucidado contundentemente el mecanismo de reacción que rige al proceso de desulfuración con este tipo de reactivos.

Como materia prima para la fabricación del carburo de calcio grado técnico se utilizan cal y coque. La principal reacción por la que se obtiene el CaC_2 es la siguiente:



Como se muestra en la figura 1, el diagrama de fases para el sistema $\text{CaO}-\text{CaC}_2$ presenta dos puntos eutécticos. De esta manera, aunque el punto de fusión del CaC_2 puro es cercano a los 2500°C , al agragar un 10-15% de cal en exceso con respecto al requerimiento estequiométrico de la reacción (6), se obtiene una mezcla con 69.4% de CaC_2 , la cual tiene un punto de fusión de aproximadamente 1780°C . Es así como se vacía del horno eléctrico el carburo de calcio comercial en estado líquido a una temperatura de $1900-2000^\circ\text{C}$, cuya composición es aproximadamente:



Uno de los parámetros cuya influencia sobre el proceso se ha determinado directamente a partir de la experiencia en planta, es la granulometría del reactivo. En el caso de la inyección en olla torpedo, la efi-

ciencia del agente desulfurante decrece cuando el tamaño de partícula se incrementa. Esto se debe a que la capa de productos de reacción impide que todo el carburo de calcio reaccione ^(21,22). Sin embargo, este problema desaparece cuando la granulometría del reactivo que se inyecta es menor a 200 mallas ⁽²³⁾.

De manera similar, se ha determinado que la eficiencia del carburo de calcio comercial que se inyecta en forma pura, se incrementa notablemente con la adición de un agente que genera vapor o gas. Esto se debe a la agitación que se induce en el baño metálico por el efecto del gas generado. El magnesio y el carbonato de calcio son los agentes que se utilizan para promover este efecto ⁽²³⁻²⁵⁾.

Con respecto a la conducta química del reactivo, es necesario hacer notar que el carburo de calcio no solamente es un agente desulfurante, sino que también puede actuar bajo determinadas condiciones como desoxidante. La bondad de este compuesto como agente reductor es tal, que se emplea en procesos tales como la fabricación de calcio-silicio a

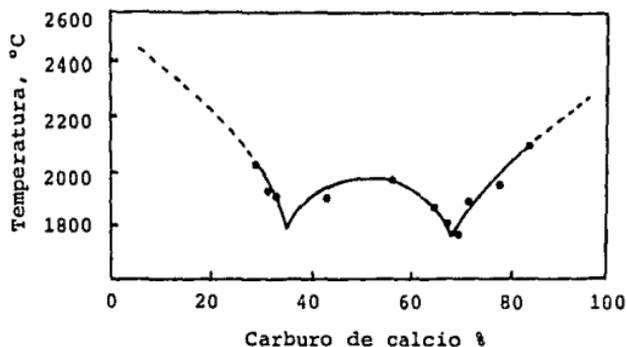
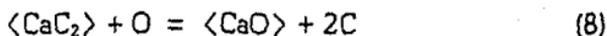
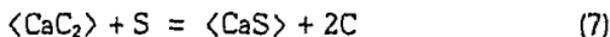


Figura 1. Diagrama pseudobinario CaO-CaC₂ ⁽²⁶⁾.

partir de sílice o en la fabricación de magnesio en el proceso Murex a partir de magnesia, y en escorias reductoras para la recuperación de elementos aleantes en la fabricación de acero en el horno eléctrico de arco.

Las reacciones de desulfuración y desoxidación con carburo de calcio son las siguientes:



En el caso de la refinación del acero, la solubilidad máxima del calcio en el metal varía de 0.032 a 0.050% para contenidos de carbono en solución entre 0 y 0.70% ⁽²⁷⁻²⁸⁾ (Fig. 2). Por esta razón, termodinámicamente es factible que las reacciones de desulfuración y desoxidación procedan de acuerdo al equilibrio siguiente ⁽²⁶⁾:



Sin embargo, en el caso de la refinación de arrabio, dada la temperatura de operación (1400°C) y el alto contenido de carbono presente en el metal (alrededor de 4.4%), la solubilidad del calcio es comparativamente más baja (<0.01 ppm Ca). Dado que la disociación del carburo de calcio bajo estas condiciones resulta ser prácticamente despreciable, se considera que las reacciones de desulfuración y desoxidación se llevan a cabo directamente en estado sólido ^(1,9,23,30).

Respecto a la cinética de desulfuración con carburo de calcio, solamente se encuentra publicado el trabajo desarrollado por Irons y colaboradores ⁽²⁸⁻³¹⁾. En esta investigación se estudió la desulfuración de arra-

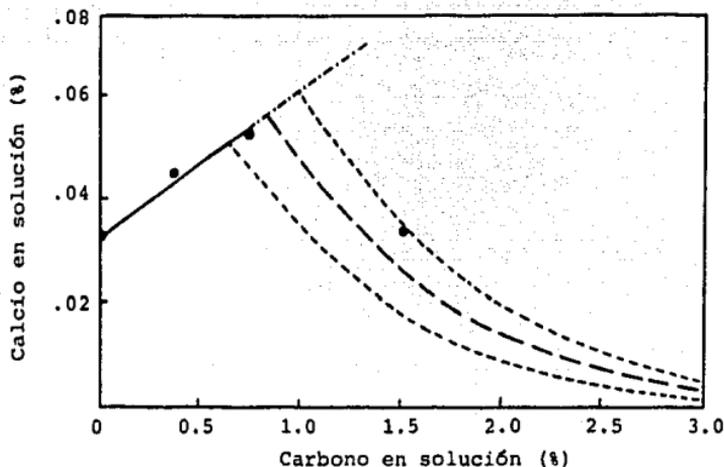


Figura 2. Efecto del carbono sobre la solubilidad de calcio en Fe líquido a 1600°C ⁽²⁷⁾ :

- Contenido teórico de calcio en fierro líquido en equilibrio con CaC_2 , $\Delta G^{\circ}(\text{CaC}_2) = -25.6 \text{ Kcal/mol}$.
- Límites de la curva teórica debidos a una incertidumbre de $\pm 3 \text{ Kcal/mol}$ para $\Delta G^{\circ}(\text{CaC}_2)$.

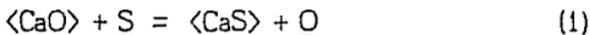
bio en una olla de 3 toneladas de capacidad en la que se inyectó carburo de calcio comercial con argón como gas de transporte. El trabajo se centra fundamentalmente en el estudio de las condiciones hidrodinámicas bajo las cuales ocurre el proceso. Con relación a los aspectos fisicoquímicos del proceso, se considera que la reacción de desulfuración se lleva a cabo en presencia de CaC_2 sólido, de acuerdo a la reacción (7), y se desprecia toda posible reacción de desoxidación. El presente trabajo constituye una primera aproximación al proceso industrial, en el cual los aspectos fisicoquímicos son más complejos debido al empleo de aditivos auxiliares como el magnesio o el carbonato de calcio.

3. Naturaleza del problema

3.1 Inyección de reactivos a base de CaO.

Como resultado de los estudios efectuados a escala de laboratorio, las reacciones químicas que proceden durante la desulfuración con óxido de calcio se han identificado con certeza. Este punto es fundamental para iniciar el estudio de la cinética del proceso de desulfuración a escala industrial.

Dado que el óxido de calcio permanece en estado sólido durante la refinación del metal, la reacción (1) tiene lugar durante la desulfuración:

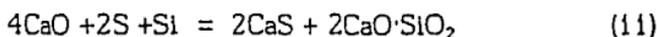


Bajo la consideración de que la actividad del oxígeno en solución en el arrabio está controlada por el equilibrio $\underline{\text{Si}}\text{-SiO}_2$, la reacción que fija el potencial de oxígeno en el metal es la siguiente:



Durante la desulfuración, el oxígeno liberado por la reacción (1) desplaza el equilibrio de la reacción (10) hacia la derecha, por lo que se promueve la formación de SiO_2 . En presencia de CaO y en el estado sólido

do, la sílice se combina formando diversas clases de silicatos. El examen al diagrama de fases del sistema CaO-SiO_2 ⁽³⁴⁾ permite corroborar las fases reportadas en la literatura⁽⁴⁻⁵⁾. De acuerdo a la composición química de las escorias que se analizaron (tabla 4, pag.33), a la temperatura de 1400°C se presenta una mezcla de los compuestos $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ y $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ sólidos puros (es decir, no hay solubilidad mutua de estos compuestos en el estado sólido). De esta manera, si se considera por ejemplo la presencia de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



A partir de los datos termodinámicos presentados en el apéndice I, se encuentra para esta reacción:

$$\Delta G_{(11)}^0 = -117040 + 38.12T \text{ cal/mol}$$

Considerando la presencia de CaO y CaS sólidos puros al igual que el silicato dicálcico, a 1400°C se tiene:

$$h_S^2 h_{\text{Si}} = 1.1 \times 10^{-7}$$

y a partir de la composición química promedio del arrabio (ver apéndice I) y empleando los parámetros de interacción correspondientes, se obtiene finalmente para el equilibrio:

$$\%S = 3.4 \times 10^{-5}$$

Dado lo pequeño que resulta ser este valor, es evidente que termodinámicamente no hay limitación para alcanzar niveles de azufre extremadamente bajos en el arrabio. Sin embargo, en la práctica industrial el

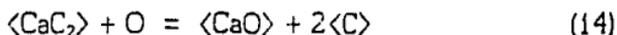
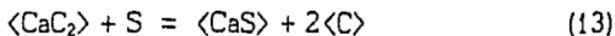
contenido de azufre más bajo que se alcanza con esta clase de reactivos oscila entre 0.002 y 0.003 %S, con un consumo relativamente elevado de reactivo. Así pues, los factores cinéticos que se relacionan con el proceso a escala industrial juegan un papel crucial sobre la eficiencia del reactivo.

Por otra parte, dado que existe un gran número de parámetros en el proceso de desulfuración, aún con una composición química constante del reactivo desulfurante, en la práctica industrial existe una variabilidad en el consumo específico del reactivo, que en ocasiones se presenta incluso de inyección a inyección.

Dadas estas circunstancias, se plantea la necesidad de efectuar un análisis de los factores cinéticos que influencian al proceso, y en el cual se identifique el papel que juega cada uno de los parámetros de inyección. Como resultado de este análisis se esperan establecer los fundamentos que conduzcan a una operación consistente y estable, en la que además se reduzca al mínimo el consumo específico del reactivo desulfurante.

3.2 Inyección de reactivos a base de CaC_2 .

Como se mostró en el capítulo anterior, a diferencia de los reactivos a base de CaO , el carburo de calcio además de actuar como desulfurante, bajo determinadas condiciones actúa también como desoxidante. Las reacciones químicas que corresponden a estas dos situaciones son:



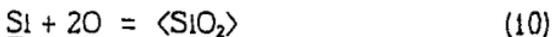
A partir de estas reacciones, los contenidos de azufre y oxígeno en equilibrio con el carburo de calcio sólido puro a 1400°C , resultan ser los siguientes:

$$1.1 \times 10^{-6} \% \text{ S}$$

$$1.9 \times 10^{-7} \% \text{ O}$$

Para determinar la relación entre la cantidad de reactivo que se consume en la desulfuración y desoxidación del metal, se analizarán a continuación las condiciones termodinámicas que prevalecen durante la inyección.

Al igual que en el caso tratado en la sección anterior, la cantidad de oxígeno en solución presente en el arrabio está controlada por el equilibrio siguiente:



Para esta reacción, en la figura 3 se grafica el contenido de oxígeno en solución en el arrabio en función del contenido de silicio presente en

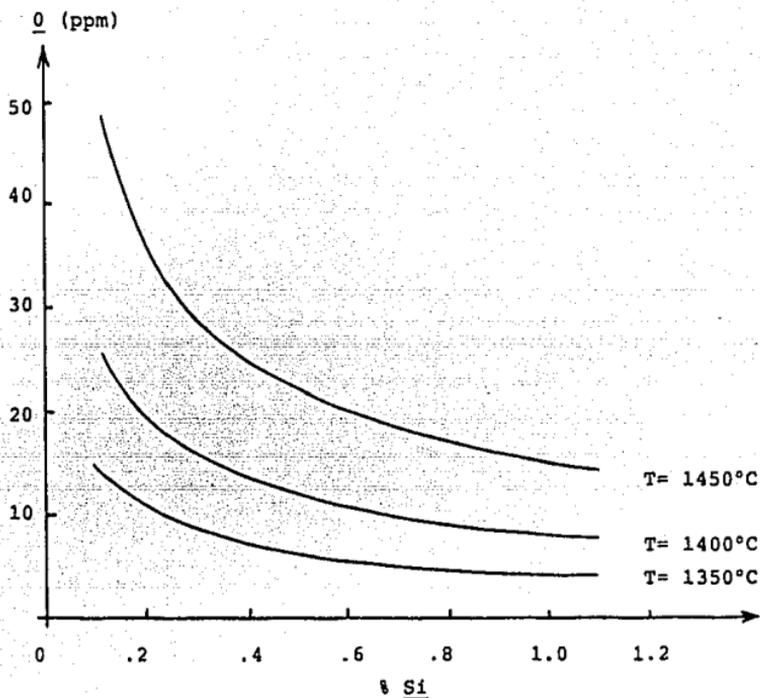


Figura 3. Contenido de oxígeno en solución en arrabio en función del contenido de silicio en equilibrio con SiO_2 puro (reacción 10).

el arrabio. Como puede apreciarse en la figura, dentro del intervalo de operación en la planta desulfuradora (0.4-0.8% Si y 1380-1450°C), se espera que el contenido de oxígeno en el arrabio se encuentre entre 5 y 25 ppm. Por esta razón, la cantidad de carburo de calcio que se requiere para la desoxidación del arrabio no contribuye significativamente a la disminución de la eficiencia del reactivo como agente desulfurante. Sin embargo, existe otra fuente de oxígeno que contribuye en mayor gra-

do a este efecto. Debido a que el reactivo desulfurante a base de CaC_2 que se utiliza en México contiene CaCO_3 , la calcinación de este compuesto produce el CO_2 que promueve la agitación del metal. Este gas actúa como una especie oxidante y cede oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



La cantidad de CO_2 que se disocia de acuerdo a esta reacción depende de la temperatura, la presión total y el contenido de oxígeno en solución en el metal. A 1400°C y 1 atm. de presión total, si existe un contenido de oxígeno en solución entre 5 y 25 ppm, en una burbuja constituida inicialmente por CO_2 , la reacción (16) se desplaza hacia la derecha hasta que el contenido de CO en la burbuja alcance un valor entre 99.96 y 99.82% (Apéndice II). De esta manera, bajo las condiciones que prevalecen en la desulfuración del arrabio, se espera que prácticamente todo el CO_2 se disocie cediendo oxígeno al sistema. En el caso de la inyección de reactivos a base de CaO , debido a que el silicio en solución es la especie que controla el potencial de oxígeno en el arrabio, la reacción (16) promueve la oxidación del silicio en el arrabio. Los balances de materia efectuados a partir de los datos tomados en planta (Apéndice IV) muestran que efectivamente puede considerarse que prácticamente todo el CO_2 generado reacciona oxidando silicio. En el caso de la inyección de reactivos a base de CaC_2 , debido a la alta capacidad desoxidante de éste, el oxígeno que cede el CO_2 en la intercara metal-burbuja puede reaccionar con el silicio o con el carburo de calcio, dependiendo de la cantidad de azufre presente en la intercara. De aquí se infiere que la rapidez de transferencia del azufre hacia la intercara puede determinar si el oxígeno

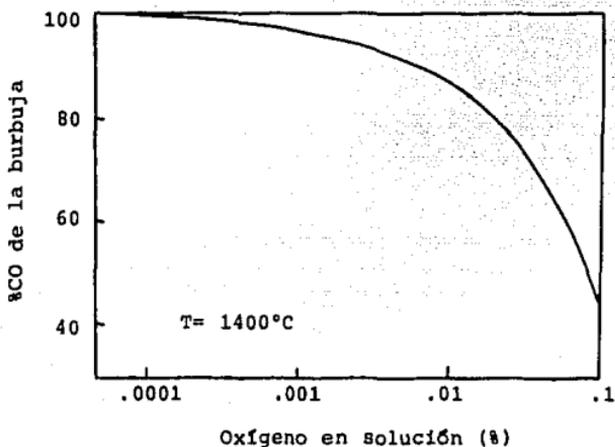


Figura 4. Equilibrio CO_2 - CO - O en una burbuja en contacto con arrabio ($p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$).

no liberado por el CO_2 reacciona con carburo de calcio o con silicio.

El presente estudio está encaminado a profundizar el conocimiento de la conducta química de esta clase de reactivos. El análisis detallado de los aspectos fisicoquímicos que están relacionados con el proceso de desulfuración con reactivos a base de CaC_2 , permitirá establecer las condiciones más apropiadas para obtener una eficiencia máxima del reactivo y al mismo tiempo reducir la dispersión en los consumos específicos del reactivo.

4. Desarrollo del trabajo en planta

4.1 Descripción y secuencia del proceso de desulfuración en la olla torpedo.

En la Tabla 1 se muestra la composición química de los reactivos desulfurantes que se utilizan en la planta desulfuradora de la empresa Altos Hornos de Mexico S.A.

Las instalaciones de la planta desulfuradora se encuentran ubicadas separadamente entre el alto horno y la acería al oxígeno. En la figura 5 se muestra esquemáticamente la disposición del equipo que forma parte de la planta desulfuradora. Esta cuenta con dos estaciones que trabajan de manera independiente. La inyección en ambas estaciones se controla desde un mismo cuarto de control.

Los reactivos desulfurantes se reciben y descargan de manera neumática a los silos de almacenamiento (uno de 200 ton. y dos de 100 ton. de capacidad), donde permanecen en una atmósfera de nitrógeno seco.

El agente desulfurante se inyecta neumáticamente al baño metálico por medio de una lanza con alma de acero recubierta con cemento refractario de alta alúmina (92-95% Al_2O_3).

Tabla 1. Composición química de los reactivos desulfurantes utilizados en AHMSA.

Reactivos a base de CaO	Reactivos a base de CaC ₂
80-82 % CaO	47-49 % CaC ₂
11-13 % CaCO ₃	22-24 % CaO
3-3.5 % CaF ₂	24-25 % CaCO ₃
1.5-4.5 % C	4-5 % impurezas
1.1-2.0 % SiO ₂	(Fe, Si)

Granulometría: -200 mallas

Antes de llegar a la lanza, el reactivo desulfurante pasa del silo de almacenamiento a un depósito de 5 toneladas de capacidad, llamado vaso dosificador. Este se encuentra montado sobre un sensor de peso que permite conocer en todo momento el peso del reactivo desulfurante que contiene. En base a la información enviada por el sensor, un convertidor electrónico proporciona el flujo de reactivo desulfurante que se inyecta. El control de la relación gas/sólido y del flujo de reactivo, se lleva a cabo mediante un sistema de regulación automática del flujo de sólidos y gas de acarreo (N₂ al 99.9% de pureza).

El equipo y las facilidades complementarias con los que cuenta la planta son: un analizador de azufre Leco IR-232, 13 detectores de gas acetileno distribuidos estratégicamente, sistema de extracción de polvos, área de preparación y almacenamiento de lanzas, báscula para pesar

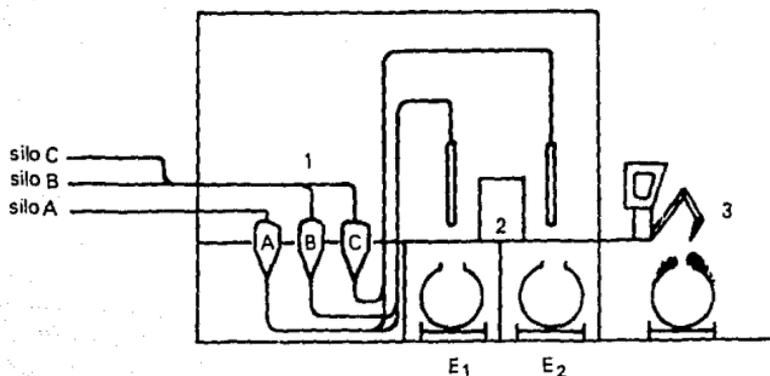


Figura 5. Esquema de la disposición del equipo de desulfuración:
 1-vasos dosificadores, 2-cuarto de control, 3-martillo mecánico, E1 y E2 - estaciones 1 y 2.

carros torpedo, tres fosas de desescoriado y un martillo mecánico para hacer la limpieza de las bocas de las ollas torpedo. Una descripción más detallada del equipo se encuentra en la referencia 36.

La secuencia del proceso de desulfuración en la olla torpedo se ilustra en la figura 6. El carro torpedo que se carga en el alto horno llega al piso de vaciado, previamente pesado. Una vez cargado, nuevamente se pesa para conocer la cantidad de arrabio que transporta, y pasa a la planta desulfuradora. Inmediatamente se toma una muestra de arrabio para análisis de azufre, y se procede a inyectar el reactivo desulfurante. Al concluir la inyección, se analiza el contenido de azufre y en caso de quedar comprendido dentro del intervalo programado, el carro torpedo se envía al taller de aceración. El arrabio se vierte a la olla de transferen-

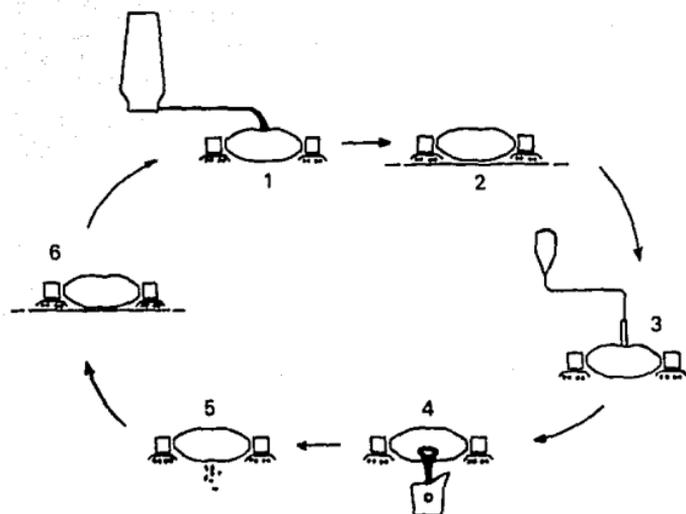


Figura 6. Ciclo que efectúa un carro termo que transporta arrabio para ser desulfurado: 1. Llenado de la olla torpeda en el alto horno. 2. Pesaje del carro termo lleno. 3. Desulfuración. 4. Entrega del arrabio desulfurado en la acería. 5. Limpieza de la olla torpeda en la fosa de escurrido. 6. Pesaje del carro termo vacío y limpio.

cia junto con una parte de la escoria, la cual se retira posteriormente con un rastrillo mecánico. Una vez entregado el arrabio, el carro torpeda se lleva al martillo mecánico para efectuar la limpieza de la boca, y posteriormente se lleva a la fosa de desescoriado, en donde se le elimina completamente la escoria remanente de la desulfuración. En seguida, el carro torpeda se envía al piso de vaciado del alto horno, pasando previamente por la báscula para registrar su peso.

4.2 Análisis de las variables del proceso.

Los parámetros de operación que son característicos del proceso de desulfuración con lanza sumergida son los siguientes: temperatura y composición química del arrabio, relación gas/sólido y flujo de reactivo desulfurante durante la inyección, profundidad de inmersión de la lanza y cantidad de escoria inicial en la olla torpedeo.

a). Temperatura y composición química del arrabio.

Como se mostró en la sección 3.1, el contenido de azufre en equilibrio con CaO sólido puro está determinado por la temperatura del metal y el contenido de silicio en solución (ecuación 11). Dentro de los intervalos de operación en la planta, la temperatura del arrabio que arriba a la planta desulfuradora se encuentra entre 1380-1440°C, y el contenido de silicio varía considerando los casos extremos, entre 0.3 y 1.0 %Si. Bajo estas condiciones de temperatura y composición, los dos casos extremos que pueden presentarse en términos del contenido de azufre al equilibrio son:

T (°C)	%Si	%S (eq.)
1380	1.0	1.96×10^{-5}
1440	0.3	9.54×10^{-5}

De estos cálculos se observa que dentro de las condiciones de operación en planta, los contenidos de azufre al equilibrio varían en forma mínima. De manera similar, este hecho también se presenta en el caso

de la inyección de reactivos a base de CaC_2 .

Por otra parte, la variación de 60°C que se presenta en la temperatura del metal, para todo fin práctico no modifica el valor de los coeficientes de difusión ni la cinética química de las reacciones en la intercara metal-partícula. De aquí que bajo estas premisas se considere que ni la temperatura, ni la composición química del arrabio sean factores que produzcan variaciones apreciables en la eficiencia del proceso de desulfuración.

b). Relación gas/sólido y flujo de reactivo desulfurante durante la inyección.

De acuerdo a los parámetros de fluidización de los reactivos desulfurantes en la tubería de transporte, la relación gas/sólido que se recomienda para efectuar la inyección de los dos tipos de reactivo es de 6.6 litros normales de nitrógeno por cada kilogramo de reactivo desulfurante transportado ($10 \text{ ft}^3\text{N}_2/\text{lb}$ reactivo).

Tabla 2. Volumen de gas para agitación generado durante la desulfuración de arrabio.

Reactivo desulfurante	Flujo de reactivo (Kg/min)	N_2 inyectado ($\text{m}^3\text{N}/\text{min}$)	CO_2 generado ($\text{m}^3\text{N}/\text{min}$)	Total ($\text{m}^3\text{N}/\text{min}$)
base CaO	50 - 60	0.33 - 0.40	1.35 - 1.62	1.68 - 2.02
base CaC_2	45 - 55	0.30 - 0.36	1.42 - 1.73	1.71 - 2.10

Dado que existe una diferencia entre las eficiencias de los dos tipos

de reactivo desulfurante, el flujo de inyección de los reactivos a base de CaO que se maneja en planta, es un 10% mayor que el flujo de los reactivos a base de CaC₂ (Tabla 2). Esta diferencia en los flujos de inyección permite que se lleve a cabo el procesamiento del metal en un tiempo similar utilizando ambos tipos de reactivo.

En el caso de los reactivos a base de CaO, cada kilogramo de reactivo genera 27 litros normales de CO₂ a partir de la calcinación del carbonato de calcio que contiene. Para un flujo de reactivo entre 50 y 60 Kg/min, el flujo total de gas es de 1.6-2.0 m³N/min. De manera similar, en el caso de los reactivos a base de CaC₂, el flujo total de gas varía entre 1.7 y 2.1 m³N/min.

A partir de los resultados que se muestran en la Tabla 2, se observa que el nitrógeno que se inyecta contribuye en un 20% al total del gas de agitación. También se observa que la cantidad de gas generado por unidad de tiempo depende esencialmente de la cantidad de CaCO₃ que contiene el reactivo y del flujo de reactivo. Es decir, frente a estos parámetros, se puede considerar que el efecto de la relación sólido/gas es secundario.

Por otra parte, se observa que el flujo total de gas de agitación varía en un 9% alrededor del valor promedio. El tiempo de mezclado medido usando cobre como elemento traza en ollas torpedo industriales, es de aproximadamente 5 minutos ^(13,24) y es proporcional al flujo de gas elevado a la potencia -0.4. Dado el intervalo dentro del cual se encuentran los flujos de gas, se espera que el tiempo de mezclado varíe en un 5% alrededor del valor promedio. De esta manera, ya que la duración promedio de una inyección típica es de unos 20 minutos, se considera como una hipótesis de trabajo válida, el que las condiciones de

mezclado sean prácticamente constantes de inyección a inyección.

c). Profundidad de inmersión de la lanza.

Entre los factores más importantes que determinan la eficiencia del proceso de desulfuración se encuentra la profundidad de inmersión de la lanza. Este parámetro tiene un efecto directo sobre la cinética del proceso en la medida en que:

- el tiempo de reacción en la intercara burbuja-metal es una función de la distancia que recorre la burbuja de gas, antes de llegar a la superficie.
- la eficiencia de captura del reactivo en la escoria varía de acuerdo a la profundidad de inmersión, por lo que la reacción en la escoria, también depende de este parámetro.

En la práctica, la lanza se sumerge hasta quedar 30 cm sobre el fondo de la olla torpedo y en este caso, la profundidad de inmersión queda determinada por el nivel de llenado de la olla torpedo en el piso de vaciado del alto horno. En el caso de la desulfuración del arrabio en las ollas torpedo cuyo nivel de llenado es bajo (60-70%), la emisión de polvo hacia la atmósfera es notablemente elevada. En estos casos el rendimiento del reactivo es considerablemente bajo. Por esta razón, todos los seguimientos se llevaron a cabo en ollas torpedo con un nivel de llenado comprendido entre el 85 y 90%. De esta manera queda fuera del alcance de los modelos desarrollados en este trabajo, la predicción de los consumos de reactivo en ollas torpedo con un nivel menor que el descrito.

d). Cantidad de escoria presente en la olla torpedo al inicio de la inyección.

Debido a aspectos de índole operativo, el ciclo de desescoriado en fosa, el cual se muestra en la figura 6, no se lleva a cabo normalmente en forma regular. Por esta razón, la desulfuración de arrabio se realiza en ollas torpedo que contienen una cantidad de escoria inicial que normalmente varía de inyección a inyección y que además solamente puede ser estimada burdamente.

Dada la imposibilidad de cuantificar la cantidad inicial de escoria, con objeto de tener un mayor control sobre las variables de estudio, los muestreos y seguimientos químicos fueron programados para efectuarse únicamente en ollas torpedo desescoriadas cuidadosamente.

4.3 Seguimiento químico del proceso.

El seguimiento químico del proceso se llevó a cabo mediante el análisis de las muestras de escoria, polvo y arrabio, tomadas al inicio, durante la inyección y al término de ésta.

Las técnicas analíticas que se utilizaron para efectuar los análisis químicos de las muestras son:

- Si, Mn, P en arrabio - espectrofotometría de emisión de rayos x
- C, S en arrabio y escoria - absorción infrarroja
- Ca, Mn, Mg, Al, Fe_t en escoria - absorción atómica
- CaC₂, SiO₂ en escoria y polvos - via húmeda

Las condiciones bajo las cuales se efectuó la toma de cada tipo de muestra son las siguientes:

a). Toma de muestra de escoria.- Antes de iniciar la inyección, se tomaron muestras de la escoria. En todos los casos, la escoria que se presentó al llegar el carro torpedo a la estación desulfuradora, consistió en una capa delgada y viscosa de color negro. Al término de la inyección, en todos los casos analizados la escoria final consistió de esferas sólidas con un diámetro entre 0.5 y 5 cm.

b). Toma de muestra del polvo emitido durante la inyección.- Para efectuar la toma de muestra, se suspendió el sistema de extracción de polvos y se desvió la columna de polvo horizontalmente mediante un ventilador. El polvo se colectó en una bolsa de lona.

c). Seguimiento de la composición del arrabio durante la inyección del reactivo desulfurante.- Para extraer las muestras de arrabio de la olla torpedo, se emplearon muestreadores desechables de inmersión, los cuales permiten efectuar la toma de muestra a una profundidad aproximada de 20 cm. abajo de la escoria. Las muestras de arrabio se tomaron a intervalos de 7 a 13 minutos durante la desulfuración, dependiendo de la duración programada de la inyección. Con el fin de obtener la composición química promedio del arrabio en la olla torpedo, para cada toma de muestra se suspendió la inyección de reactivo, a los 45 seg. se efectuó el muestreo, e inmediatamente después se reanudó la inyección.

5. Discusión de resultados

5.1 Físicoquímica de la desulfuración con reactivos a base de CaO

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis químico de la escoria inicial y de la escoria formada al final de la inyección.

Con respecto a los elementos presentes en solución en el arrabio, la variación del contenido de cada una de las impurezas a lo largo de la inyección se resume en las siguientes líneas:

- a). Carbono: variación aleatoria en un intervalo de $\pm 0.15\%$ a lo largo del proceso.
- b). Silicio: una vez concluida la inyección, se observa consistentemente una disminución de $0.03 \pm 0.007\%$ en el contenido de silicio.
- c). Manganeso y fósforo: no se observa ninguna variación a lo largo del proceso.
- d). Azufre: la variación del contenido de azufre durante la inyección se muestra en las Figuras 7-10.

A partir de esta información, los resultados de los balances de materia permiten verificar la ocurrencia de las reacciones químicas plan-

Tabla 4. Composición química promedio de la escoria inicial y final de desulfuración con reactivos a base de CaO.

	Escoria inicial	Escoria final
% SiO ₂	31.0 ± 4.0	20.5 ± 2.0
% CaO	41.9 ± 5.4	50.8 ± 7.2
% CaS	3.1 ± 1.5	5.3 ± 1.3
% Al ₂ O ₃	10.1 ± 2.0	5.0 ± 2.8
% MgO	2.3 ± 0.9	1.0 ± 0.2
% MnO	1.1 ± 2.4	0.5 ± 0.4
% Fe _t	4.2 ± 1.8	16.0 ± 8.3

teadas en base a los argumentos termodinámicos presentados en la sección 3.1 (Apéndice IV).

En base a los seguimientos de la variación del contenido de azufre durante la inyección, se obtuvieron curvas de desulfuración como aquellas que se muestran en las figuras 7 y 8. En estas gráficas se observa que el ajuste de los datos de planta es de tipo lineal. Esta es una característica de los procesos en los cuales la rapidez de eliminación de las impurezas está controlada por el suministro del agente que reacciona⁽³⁷⁾. Como ocurre en estos casos, siempre existe una concentración crítica de la impureza, a partir de la cual el mecanismo de remoción se controla por la difusión de la impureza en el metal. En la figura 9 se ilustra este cambio de mecanismo, el cual ocurre a una concentración

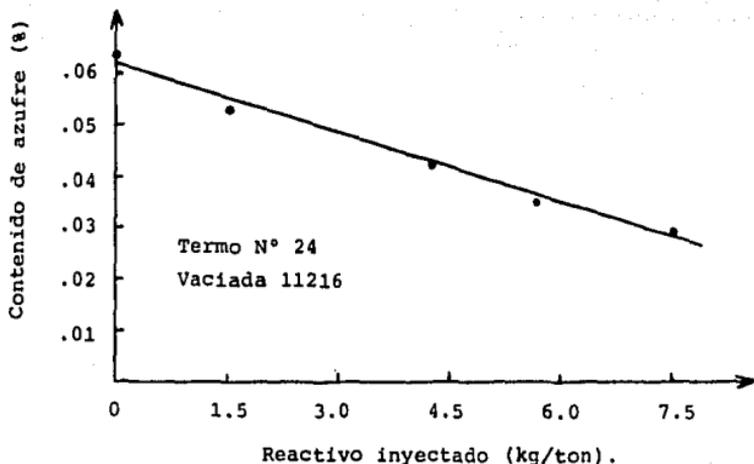


Figura 7. Curva de desulfuración con reactivo a base de CaO.
 Flujo de reactivo: 69 Kg/min.
 $T_0 = 1435^{\circ}\text{C}$.

de azufre aproximada de 0.013%. Este resultado concuerda con el dato reportado por Hara y colaboradores ⁽¹³⁾.

En el caso en que la rapidez de desulfuración está controlada por el suministro de reactivo, la ecuación que rige al proceso es:

$$\frac{d(\%S)}{dt} = -\kappa f, \quad (11)$$

donde %S es el contenido de azufre en el arrabio al tiempo t, κ es una constante de proporcionalidad y f es el flujo de reactivo desulfurante por tonelada de arrabio. La solución de la ecuación (11) es:

$$\%S = (\%S)_0 - \kappa f t$$

es decir,

$$\%S = (\%S)_0 - \kappa m \quad (12)$$

donde m es el reactivo inyectado, en Kg. por tonelada de arrabio.

De los 12 seguimientos efectuados, se encontró que, bajo las condiciones típicas de operación en la planta, el valor promedio de la constante κ resulta:

$$\kappa = 0.0042 \text{ (Kg/ton)}^{-1} \quad (13)$$

El intervalo de variación observado para esta constante fue de $\pm 0.0010 \text{ (Kg/ton)}^{-1}$. Este resultado es válido siempre y cuando el con-

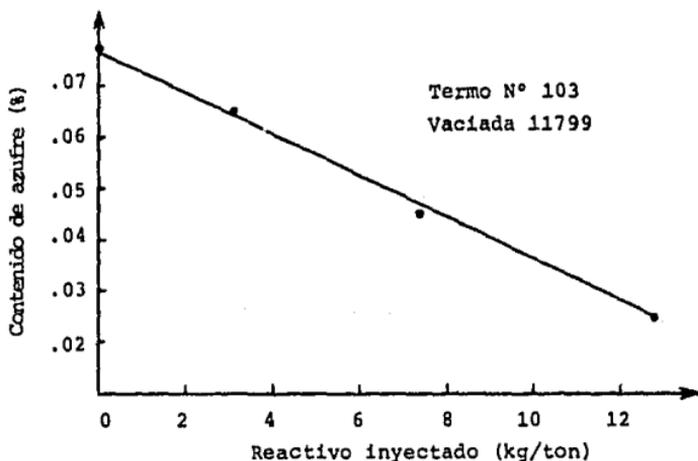


Figura 8. Curva de desulfuración con reactivo a base de CaO

Flujo de reactivo: 61 Kg/min.

$T_0 = 1438^\circ\text{C}$

tenido final de azufre no sea menor a 0.013%.

En la etapa en la que la rapidez de desulfuración está controlada por la difusión del azufre hacia el sitio de reacción, la ecuación que rige al proceso es la siguiente:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{kA\rho}{M} \cdot (S - S^*) \quad (14)$$

donde S y S* es la concentración molar volumétrica del azufre en el seno del metal y en la intercara de reacción respectivamente, A es el

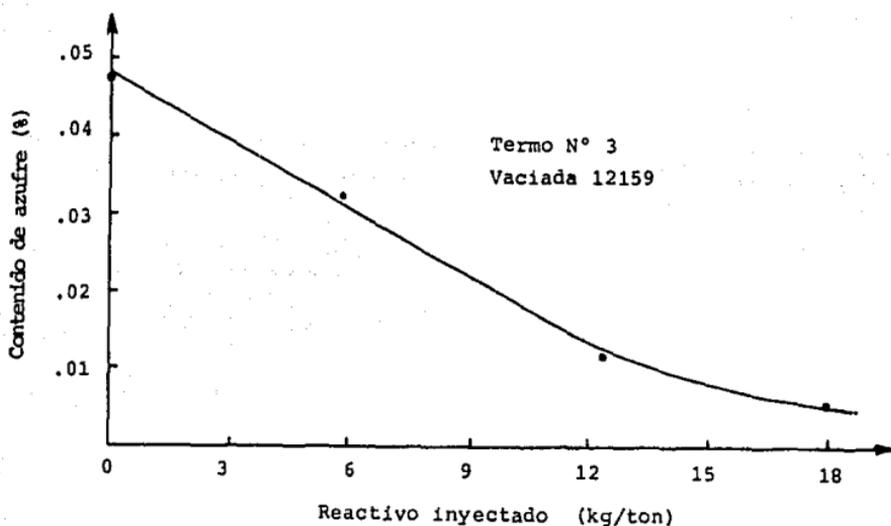


Figura 9. Curva de desulfuración con reactivo a base de CaO.

Flujo de reactivo: 49 Kg/min.

$T_0 = 1412^\circ\text{C}$.

$S_f = 0.005\%$.

área de la superficie de reacción, ρ es la densidad del metal, M es la masa del arrabio tratado y k es el coeficiente de transferencia de masa del azufre en el metal.

La solución de la ecuación (14) es:

$$S = S^* + [S_0 - S^*] \exp\left(-\frac{kA\rho}{M} t\right) .$$

Esta ecuación, al expresarse en términos de la concentración porcentual y del consumo específico m de reactivo desulfurante, se transforma en:

$$\%S = (\%S)^* + [(\%S)_0 - (\%S)^*] \exp\left(-\frac{kA\rho}{f} m\right) . \quad (15)$$

En base a los datos obtenidos en planta, empleando esta ecuación se obtiene:

$$\begin{aligned} kA &= (1.79 \pm 0.08) \text{ m}^2/\text{min} \\ (\%S)^* &= (0.003 \pm 0.0005) \% \end{aligned} \quad (16)$$

En consecuencia, la expresión que describe al proceso de desulfuración en la etapa controlada por difusión es:

$$\%S = 0.003 + 0.01 \exp(-0.313 m) \quad (17)$$

Con esta ecuación se puede determinar el consumo específico de reactivo requerido, partiendo de un contenido inicial de 0.013% S, para alcanzar un contenido final de azufre entre 0.012 y 0.003%. El error asociado a los cálculos efectuados con esta ecuación es de aproximadamente un 10%.

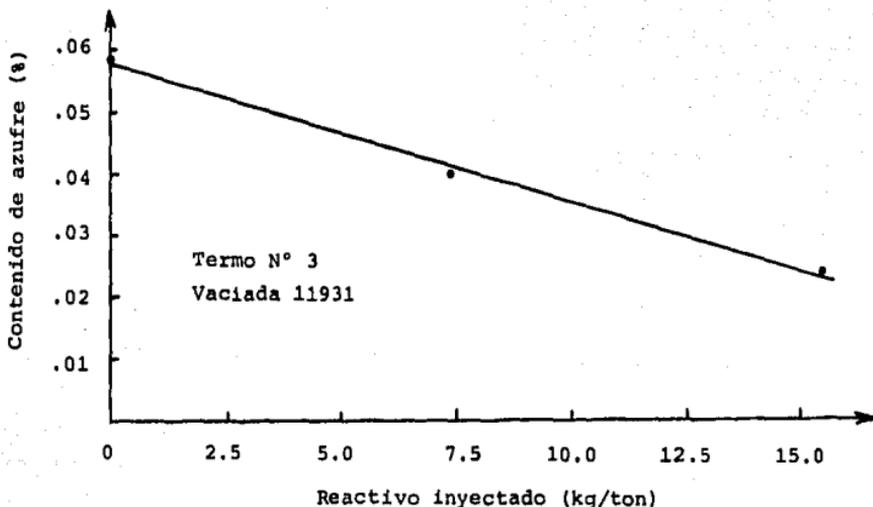


Figura 10. Curva de desulfuración con reactivo a base de CaO.

Cantidad de escoria inicial: aprox. 3000 Kg.

Flujo de reactivo: 50 Kg/min.

$T_0 = 1471^\circ \text{C}$.

De esta manera, mediante las ecuaciones (12) y (17) se predice con un alto grado de confiabilidad, el consumo específico de reactivo desulfurante a base de CaO, en el intervalo completo desde 0.10% S hasta 0.003% S. Estas ecuaciones son aplicables al caso de la desulfuración en ollas torpedó que fueron desescoriadas antes de ser cargadas en el piso de vaciado del alto horno.

Debido a la logística del proceso que se sigue en planta, no siempre es posible operar con ollas torpedó desescoriadas. En el caso de la desulfuración en ollas torpedó que contienen cantidades considerables de

escoria inicial, generalmente se observa una disminución en la eficiencia del reactivo inyectado. Como ejemplo se muestra el caso extremo ilustrado en la figura 10, en el cual se requirió un 80% de exceso de reactivo desulfurante para alcanzar el valor de 0.024%S. En este caso, al inicio de la inyección había en la olla torpedo una cantidad de escoria 3 ó 4 veces mayor que en el caso de las ollas desescoriadas previamente.

Cuando se opera con grandes cantidades de escoria, la morfología de ésta deja de ser esférica y se forma una emulsión viscosa muy rica en fierro. En estos casos la agitación de la escoria se reduce considerablemente durante la inyección. Debido a que cerca del 80% del reactivo que se inyecta reacciona en la intercara escoria-metal (sitio permanente) ^(13,16), la agitación de la escoria juega un papel muy importante. Esta puede ser la razón principal por la cual la eficiencia del reactivo decrece de manera dramática en el caso de la desulfuración en ollas torpedo que contienen cantidades considerables de escoria inicial.

5.2 Fisicoquímica de la desulfuración con reactivos a base de CaC_2

En la Tabla 5 se muestran los resultados del análisis químico de la escoria que se forma al término de la inyección de los reactivos a base de CaC_2 . Entre los aspectos más importantes que destacan del análisis, es notoria la poca cantidad de carburo de calcio presente en la escoria final. Aún en el caso de alcanzar un nivel de azufre de 0.007% en el arrabio, solamente se encontraron trazas de carburo de calcio en la escoria al final de la inyección.

En la Tabla 6 se muestran los análisis químicos de las muestras de polvo tomadas durante la inyección del reactivo. Como puede apreciarse,

Tabla 5. Composición química promedio de la escoria final de desulfuración con reactivos a base de CaC_2 .

Componente	Escoria final
% SiO_2	0.5 ± 0.4
% CaO	45.6 ± 5.0
% CaS	4.3 ± 1.1
% Al_2O_3	0.9 ± 0.4
% MgO	0.1 ± 0.1
% Fe_t	24.8 ± 8.0
%C	17.1 ± 2.0
% CaC_2	trazas

no todo el polvo emitido se genera debido al reactivo inyectado que no reacciona. En su mayor parte, el polvo está constituido por CaO que puede provenir de la escoria o de la oxidación de CaC₂ con el oxígeno de la atmósfera.

En cuanto a la variación del contenido de las impurezas en el metal durante la inyección, la diferencia esencial con respecto a los reactivos a base de CaO es la conducta del silicio. En el presente caso, al término de la desulfuración, el contenido de silicio en el arrabio se incrementa alrededor de un 0.03-0.04 % en una inyección típica en olla torpedo desescoriada. En el caso de las inyecciones efectuadas en ollas torpedo con una escoria inicial proveniente de una desulfuración anterior con reactivos a base de CaO (escoria con una actividad baja de SiO₂), no se observó un incremento apreciable en el contenido de silicio en el arrabio ($\Delta Si = 0.00-0.01\%$).

Las únicas fuentes que pueden proporcionar silicio al arrabio, son la

Tabla 6. Análisis químico del polvo emitido durante la inyección.

Termo	Vaciada	Reactivo	%CaC ₂	%CaO	%SiO ₂	%C
-	11900	base CaC ₂	11.6	77.0	5.6	4.7
1	11920	base CaC ₂	20.4	71.0	2.5	5.8
6	12045	base CaC ₂	3.2	*	*	*
23	12060	base CaC ₂	9.6	75.0	6.7	6.5
-	11900	base CaO	-	70.1	2.2	*

* No se analizó

sílice que contiene la escoria inicial, o la sílice que forma parte del revestimiento refractario de la olla torpedo ($65\% \text{Al}_2\text{O}_3$ - $35\% \text{SiO}_2$). Sin embargo, al no observarse un incremento en el contenido de silicio en el arrabio cuando la actividad de SiO_2 en la escoria inicial es baja (alrededor de 0.01), se establece que la reducción de la sílice puede ocurrir solamente en el caso en que haya sílice disponible en la escoria inicial.

Por otro lado, dado que en la escoria final únicamente se encuentran trazas de carburo de calcio, se infiere que la reacción de desulfuración se lleva a cabo en su mayor parte en la intercara burbuja-metal mientras las burbujas ascienden durante la inyección. Cuando las burbujas alcanzan la línea de escoria, éstas se rompen y una parte del carburo de calcio que no reaccionó durante el ascenso, sale a la atmósfera formando parte del polvo generado. La parte restante del reactivo se incorpora a la escoria, donde reacciona con la sílice disponible, o se oxida con el oxígeno de la atmósfera. De este modo se puede explicar el porque al finalizar la inyección, en ningún caso se encuentra CaC_2 en la escoria, excepto como trazas.

Así pues, bajo la hipótesis de que el CaC_2 reacciona directamente en forma sólida, el sitio de reacción queda determinado tal como se ilustra esquemáticamente en la figura 11. La proporción de CaC_2 que reacciona con el azufre y el oxígeno depende de la afinidad química del carburo de calcio hacia cada uno de estos elementos, así como también de las actividades del azufre y del oxígeno en la intercara. Esta proporción queda determinada por el equilibrio químico que se obtiene a partir de la diferencia entre las reacciones de desulfuración (ec. 13) y desoxidación (ec. 14). El resultado de esta diferencia es precisamente la reacción (1):

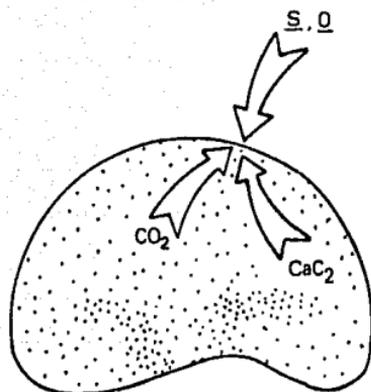
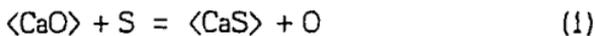


Figura 11. Burbuja formada por N_2 y por CO_2 que transporta las partículas de CaC_2 y CaO .



Para esta reacción, en presencia de CaO y CaS sólidos puros, la constante de equilibrio toma la forma:

$$K = \frac{h_o}{h_s}$$

Es decir, el cociente de concentraciones al equilibrio puede escribirse como:

$$\frac{\%O}{\%S} = \frac{f_s}{f_o} K = K'$$

Dada una concentración de oxígeno en la intercara de reacción, si la concentración de azufre en ésta es tal que el cociente:

$$Q = \frac{\%O \text{ (en la Intercara)}}{\%S \text{ (en la Intercara)}}$$

es menor que el valor K' , de acuerdo al principio de Le Chatellier, el carburo de calcio reaccionará con el azufre, y por tanto el silicio será el elemento que controle el potencial de oxígeno en la intercara. Bajo estas condiciones, el carburo de calcio actuará principalmente como un reactivo desulfurante. Si la concentración de azufre en la intercara es baja y el cociente Q es mayor que el valor K' , el carburo de calcio actuará esencialmente como desoxidante, y el silicio en solución no se oxidará en la intercara burbuja-metal.

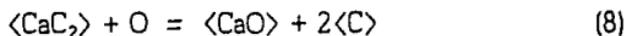
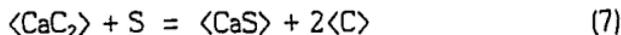
En base a este mismo argumento, se entiende que si la reacción en la intercara se regula de acuerdo al equilibrio CaO/CaS , cualquier partícula de CaO que alcance la intercara no reaccionará con azufre. Esto implica que mientras exista CaC_2 en la burbuja, el CaO presente en la mezcla desulfurante que se inyecta no participa en la reacción de desulfuración del arrabio.

Si se considera una actividad de CaO y CaS unitaria, a 1400°C , la constante K' toma el siguiente valor:

$$K' = \frac{\%O}{\%S} = 0.177 \quad (18)$$

De esta manera, de acuerdo al mecanismo químico que se propone, en la intercara metal-burbuja proceden las reacciones de desulfuración y desoxidación en forma simultánea con carburo de calcio sólido, y la reacción de disociación del CO_2 , la cual cede oxígeno al sistema. Es

decir, las reacciones que se consideran son las siguientes:



Adicionalmente, en la intercara de reacción se encuentran en equilibrio termodinámico el azufre y oxígeno de acuerdo a la reacción (1).

Si la reacción de las especies en solución está regida por el fenómeno de transferencia de masa hacia la intercara de reacción, los flujos de azufre y oxígeno serán determinados por las ecuaciones siguientes:

$$J_s = k_s A \left[(S)^{(b)} - (S)^* \right] \quad (19)$$

$$J_o = k_o A \left[(O)^{(b)} - (O)^* \right] \quad (20)$$

donde $(S)^{(b)}$ y $(O)^{(b)}$ son las concentraciones molares de azufre y oxígeno en el seno del metal, $(S)^*$ y $(O)^*$ son las concentraciones molares de azufre y oxígeno en la intercara de reacción, k_s y k_o son los coeficientes de transferencia de masa de azufre y oxígeno respectivamente.

Dado que las reacciones (7), (8) y (16) son equimolares, el balance de flujos en la intercara de reacción toma la forma:

$$J_{\text{CaC}_2} = J_s + J_o + J_{\text{CO}_2} \quad (21)$$

El flujo de CO_2 hacia la intercara de reacción se determina a partir

del flujo molar del carbonato de calcio que se inyecta con el reactivo. Dado que el flujo de gas de agitación se mantiene constante durante la inyección, la distribución de tamaños de burbuja también permanece constante durante la inyección. Por esta razón puede considerarse que la fracción de partículas de CaC_2 que alcanzan la intercara de reacción mientras las burbujas ascienden, se mantiene constante durante la inyección. Debido a esto es posible suponer que existe un flujo efectivo de carburo de calcio, J_{CaC_2} , el cual alcanza la intercara y reacciona con azufre y oxígeno.

Si se consideran constantes los flujos de CaC_2 y CO_2 , la ecuación (21) toma la forma:

$$J_s + J_o = J_{\text{CaC}_2} - J_{\text{CO}_2} = \xi . \quad (22)$$

En esta ecuación, ξ es una constante fenomenológica que depende de la cantidad de partículas de CaC_2 que alcanzan la intercara de reacción durante el ascenso de la burbuja. Esta constante se puede determinar a partir de los datos obtenidos en planta.

Las ecuaciones (19), (20) y (22) junto con la condición de equilibrio termodinámico en la intercara (ecuación 18), constituyen un sistema de ecuaciones con 4 incógnitas. Mediante la resolución de este sistema se encuentran las concentraciones de azufre y oxígeno en la intercara, así como también los flujos respectivos al tiempo t (ver apéndice V).

En las figuras 12 y 13 se muestran los resultados obtenidos a partir del modelo de reacción propuesto. Los valores de las constantes que permiten una mejor correlación con los datos de planta son:

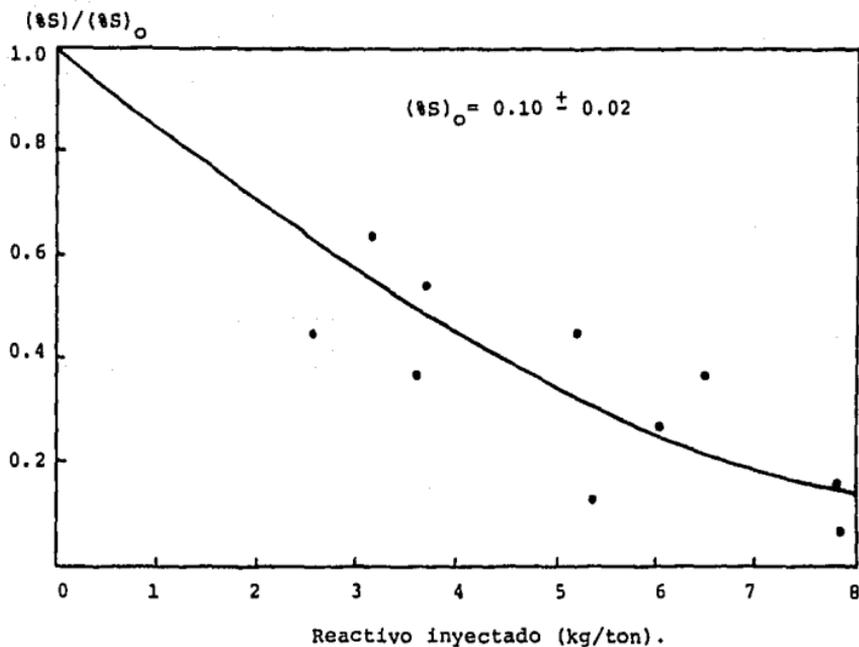


Figura 12. Variación del contenido de azufre en el arrabio durante la inyección de reactivo a base de CaC_2 . Arrabio con un contenido inicial de azufre alto.

$$\xi = 200 \text{ mol/min}$$

$$Ak = 1.83 \text{ m}^3/\text{min}$$

(23)

Como se espera, debido a que las condiciones hidrodinámicas para la desulfuración con reactivos a base de CaO y CaC_2 son similares, el valor del producto AK coincide en ambos casos (igualdades 16 y 23).

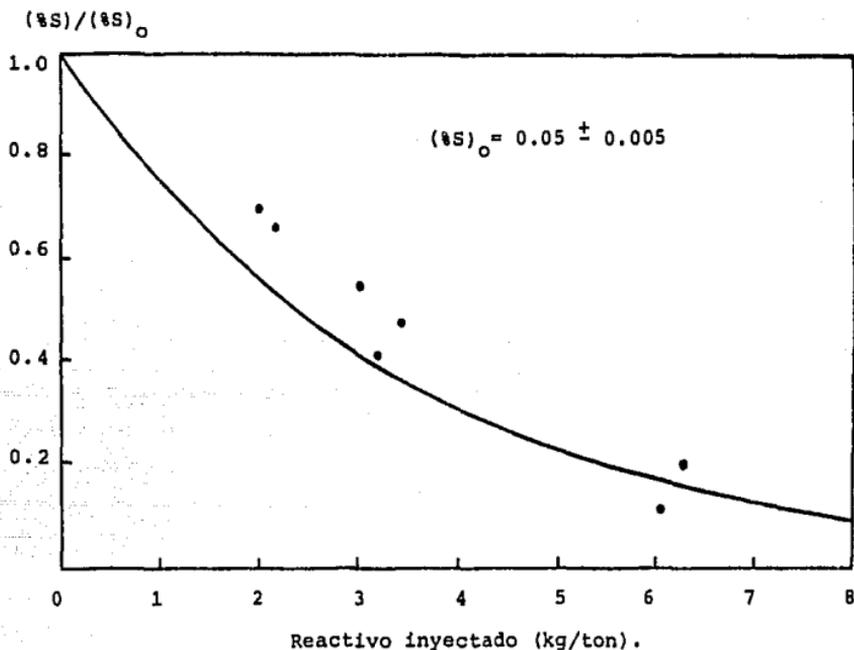


Figura 13. Variación del contenido de azufre en el arrabio durante la inyección de reactivo a base de CaC_2 . Arrabio con un contenido inicial medio de azufre.

Con respecto a la constante ξ , de acuerdo a la relación $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$ en la mezcla desulfurante, el valor máximo que ésta puede tomar es de:

$$\xi = 235 \text{ mol/min} \quad (\text{Valor máximo}) .$$

Los valores característicos del modelo, ξ y A_k , dependen del tiempo de residencia de las burbujas en el metal. Por ejemplo, una mayor profundidad de inmersión de la lanza, permite que sea mayor el número de

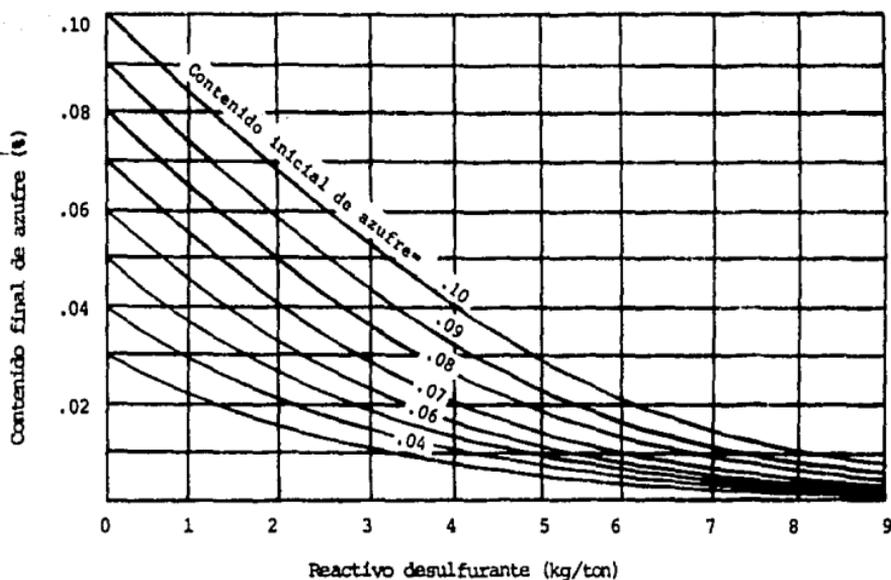


Figura 14. Variación del contenido de azufre en el metal en función del reactivo a base de CaC_2 (75-25% CaCO_3) inyectado, según el modelo desarrollado en este trabajo.

partículas de CaC_2 que alcancen la interfase antes de romperse la burbuja en la superficie. Adicionalmente, se espera que el producto Ak también se incremente debido a que la superficie total de las burbujas que conforman la pluma también se incrementa.

Dado que en la práctica normal de desulfuración en la olla torpedo la profundidad a la que se mantiene la lanza durante la inyección es máxima, el nivel de llenado de la olla es un factor importante. En el caso de los seguimientos efectuados en este trabajo, el nivel de llenado de las ollas fue de un 85-90%. En la práctica ya no es posible incrementar este

nivel de llenado debido principalmente a las salpicaduras de arrabio y al riesgo de ocasionar derrames de escoria.

Finalmente, con fines de aplicación práctica, en la figura 14 se presenta la gráfica de la variación del contenido de azufre en el metal en función del consumo de reactivo, desarrollado en base al modelo formulado en este trabajo. Esta gráfica permite conocer el consumo específico de reactivo en el intervalo de 0.10 a 0.002%S. Las condiciones bajo las cuales se predice apropiadamente el consumo específico del reactivo en la práctica industrial son:

Temperatura del metal	1390-1440°C
Flujo total de gas de agitación	1.7-4.4 m ³ N/min
Presión parcial de CO ₂ en el gas de agitación	0.83 atm
Flujo de carburo de calcio comercial	21-27 Kg/min
Profundidad de inmersión de lanza	1.8-2.1 m
Granulometría del reactivo	-200 mallas

Conclusiones

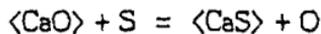
1. En el caso de la desulfuración con reactivos a base de CaO , se encontró que para arrabio con contenidos de azufre mayores que 0.013%, la rapidez de desulfuración está controlada por el suministro de reactivo, con un aprovechamiento de reactivo constante a lo largo de la inyección. Una vez alcanzado un contenido de azufre igual a 0.013%, el aprovechamiento del reactivo decae exponencialmente debido a que ocurre un cambio en el mecanismo de desulfuración. En esta etapa, la cinética del proceso está controlada por la difusión del azufre hacia el sitio de reacción.

Adicionalmente, debido a que con estos reactivos la desulfuración ocurre principalmente en la intercara escoria-metal, la cantidad de escoria inicial presente en la olla torpedo juega un papel importante en la eficiencia del proceso. Conforme se incrementa la cantidad de escoria en la olla torpedo, la agitación de ésta se reduce en forma importante durante la inyección y la eficiencia del proceso decrece drásticamente.

2. En el caso de la desulfuración con reactivos a base de CaC_2 , se encontró que la reacción de desulfuración se lleva a cabo principalmente en la intercara burbuja-metal. Debido a este hecho, la eficiencia del proceso resulta ser muy sensible a la profundidad de inmersión de la lanza.

En cuanto al mecanismo de reacción, bajo la hipótesis de que el CaC_2 reacciona en forma sólida en el interior de las burbujas del gas que emerge, se derivan los siguientes aspectos relacionados con la eficiencia del reactivo:

- a). el CO_2 que se genera a partir de la calcinación del CaCO_3 , cede oxígeno que se combina con CaC_2 en la intercara de reacción, lo cual reduce la eficiencia del reactivo desulfurante,
- b). debido a que en la intercara de reacción se establece el equilibrio



mientras exista CaC_2 en la burbuja, el óxido de calcio que contiene el reactivo desulfurante no participa en la reacción de desulfuración del arrabio.

Finalmente, como una de las implicaciones prácticas que resultaron del análisis de la información experimental recopilada en la planta desulfuradora de AHMSA y del análisis fisicoquímico del proceso, se concluye que para ambos tipos de reactivo, los factores que determinan la dispersión del consumo específico de reactivo son la profundidad de inmersión de la lanza y la cantidad de escoria presente en la olla torpedo al inicio de la inyección. De aquí que si se desea lograr una operación de desulfuración consistente, es decir, con un consumo específico de reactivo que no varíe de inyección a inyección, es fundamental eliminar de manera sistemática la escoria de las ollas torpedo.

Apéndice I

Datos termodinámicos.

Nomenclatura:

< > sólido

[] líquido

{ } gas

-- elemento en solución, ΔG^0 con respecto al estado de referencia del 1% en peso.

Reacción química	ΔG^0 (cal/mol)	Referencia
$\langle \text{CaO} \rangle + \frac{1}{2} \{ \text{S}_2 \} = \langle \text{CaS} \rangle + \frac{1}{2} \{ \text{O}_2 \}$	$21983 - 0.61T$	(39)
$[\text{Si}] + \{ \text{O}_2 \} = \langle \text{SiO}_2 \rangle$	$-227700 + 48.7T$	(44)
$[\text{Ca}] + 2\langle \text{C} \rangle = \langle \text{CaC}_2 \rangle$	$-14400 - 6.28T$	(38)
$[\text{Ca}] + \frac{1}{2} \{ \text{O}_2 \} = \langle \text{CaO} \rangle$	$-153000 + 25.95T$	(38)
$[\text{Ca}] + \frac{1}{2} \{ \text{S}_2 \} = \langle \text{CaS} \rangle$	$-131000 + 24.82T$	(38)

Reacción química	ΔG° (cal/mol)	Referencia
$2\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle$	$-28\,400 - 2.7T$	(38)
$3\langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{SiO}_2 \rangle = \langle 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle$	$-28\,400 - 1.6T$	(38)
$\langle \text{CaCO}_3 \rangle = \langle \text{CaO} \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle$	$38\,560 - 32.8T$	(38)
$\langle \text{C} \rangle + \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{CO}_2 \rangle$	$-94\,490 - 0.13T$	(38)
$\langle \text{C} \rangle + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle = \langle \text{CO} \rangle$	$-27\,340 - 20.5T$	(38)
$\frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle = \underline{\text{O}}$	$-27\,993 - 0.69T$	(40), (41)
$\frac{1}{2} \langle \text{S}_2 \rangle = \underline{\text{S}}$	$-32\,272 + 5.6T$	(42)
$\langle \text{Si} \rangle = \underline{\text{Si}}$	$-31\,430 - 4.12T$	(43)

Parámetros de Interacción e_i^j :

$i \setminus j$	Si	O	C	Mn	S	P
Si	.32 ⁽⁴⁴⁾	-.25 ⁽⁴⁴⁾	.20 ⁽⁴³⁾	0 ⁽⁴³⁾	.056 ⁽⁴³⁾	.086 ⁽⁴⁴⁾
O	-.13 ⁽⁴³⁾	-.20 ⁽⁴⁴⁾		0 ⁽⁴³⁾	-.091 ⁽⁴³⁾	.07 ^(43,44)
S	.063 ⁽⁴³⁾		.11 ⁽⁴³⁾	-.046 ⁽⁴³⁾	-.014 ⁽⁴³⁾	.045 ⁽⁴⁴⁾

Todos los cálculos fueron efectuados tomando la siguiente composición química promedio del arrabio: 4.4% C, 0.7% Si, 0.5% Mn, 0.14% P y 0.05% S.

Apéndice II

Cálculo termodinámico del contenido de oxígeno en solución en el arrabio

A partir de los datos incluidos en el Apéndice I, se obtiene mediante la aplicación de la ley de Hess la Energía Libre de Gibbs para la reacción (10):



Para esta reacción,

$$-RT \ln \frac{1}{h_{\text{Si}} h_{\text{O}}^2} = -140284 + 54.2T ,$$

De donde resulta la ecuación:

$$h_{\text{Si}} h_{\text{O}}^2 = \exp \left(27.28 - \frac{70601}{T} \right) \quad (\text{II.1})$$

Las actividades del silicio y oxígeno, tomando a la solución al 1% en

peso como estado de referencia respectivo, están dadas por las expresiones siguientes:

$$h_{Si} = f_{Si} (\%Si)$$

$$h_o = f_o (\%O)$$

donde,

$$\log f_{Si} = e_{Si}^{Si} (\%Si) + e_{Si}^O (\%O) + e_{Si}^C (\%C) + e_{Si}^{Mn} (\%Mn) + e_{Si}^S (\%S) + e_{Si}^P (\%P)$$

$$\log f_o = e_o^O (\%O) + e_o^{Si} (\%Si) + e_o^C (\%C) + e_o^{Mn} (\%Mn) + e_o^S (\%S) + e_o^P (\%P)$$

Sustituyendo los valores de los parámetros de Interacción (Apéndice I), se obtiene:

$$\log f_{Si} = .32 (\%Si) - .25 (\%O) + .20 (\%C) + 0 (\%Mn) + .056 (\%S) + .086 (\%P)$$

$$\log f_o = -.20 (\%O) - .13 (\%Si) - .13 (\%C) + 0 (\%Mn) - .091 (\%S) + .07 (\%P)$$

Por tanto,

$$f_{Si} = 10^{[.32(\%Si) - .25(\%O) + .20(\%C) + .056(\%S) + .11(\%P)]}$$

$$f_o = 10^{[-.2(\%O) - .13(\%Si) - .13(\%C) - .091(\%S) + .07(\%P)]}$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación (II.1) y simplificando se obtiene:

$$\begin{aligned} (\%Si)(\%O)^2 10^{[.06(\%Si) - 1.05(\%O) - .06(\%C) - .126(\%S) + .226(\%P)]} = \\ = \exp(28.085 - 71600/T) \end{aligned}$$

Sustituyendo en esta ecuación los datos de composición química del arrabio se obtiene una ecuación para (%O), la cual se resuelve numéricamente.

Apéndice III

Cálculo del equilibrio termodinámico CO-CO₂ en las burbujas de gas

A partir de los datos termodinámicos presentados en el apéndice I y mediante la aplicación de la ley de Hess, se obtiene:



De aquí,

$$-RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} h_{\text{O}}} = -39157 + 21.06T$$

y a 1400°C:

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} h_{\text{O}}} = 3.25 \quad (\text{III.1})$$

La actividad del oxígeno en solución esta dada por:

$$h_{\text{O}} = f_{\text{O}} (\% \text{O})$$

donde,

$$\log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{O}} (\% \text{O}) + e_{\text{O}}^{\text{C}} (\% \text{C}) + e_{\text{O}}^{\text{Si}} (\% \text{Si}) + e_{\text{O}}^{\text{Mn}} (\% \text{Mn}) + e_{\text{O}}^{\text{S}} (\% \text{S}) + e_{\text{O}}^{\text{P}} (\% \text{P})$$

es decir, sustituyendo los datos numéricos,

$$\log f_o = -0.2 (\%O) - 0.657$$

y por tanto,

$$f_o = 10^{-0.2 (\%O) - 0.657}$$

y,

$$h_o = (\%O) 10^{-0.2 (\%O) - 0.657} .$$

Sustituyendo esta igualdad en la ecuación (III.1) se obtiene:

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = 3.255 (\%O) 10^{-0.2 (\%O) - 0.657} \quad (III.2)$$

De esta igualdad se desprende que el cociente P_{CO_2}/P_{CO} es independiente de la presión total del sistema. De esta manera, si se considera que:

$$P_{CO_2} + P_{CO} = 1 \text{ atm.} , \quad (III.3)$$

el resultado que se obtiene al resolver las ecuaciones (III.2) y (III.3) proporciona las cantidades relativas de CO y CO₂ al equilibrio sobre una base del 100% para la fracción de gas en la burbuja ocupada por CO+CO₂. La solución de las ecuaciones (III.2) y (III.3) se presenta en la figura 5 en función del contenido de oxígeno en solución.

Apéndice IV

Balance de materia típico para la desulfuración con reactivos a base de CaO.

Termo N°12

Vaciada 10972

Cantidad total de reactivo inyectado: 1200 Kg.

Cantidad de arrabio desulfurado: 128 ± 3 toneladas.

	Si	Mn	P	S	C
Composición inicial de arrabio:	0.94	0.83	0.10	0.051	4.46
Composición final de arrabio:	0.90	0.83	0.10	0.022	4.47

Escoria	SiO ₂	CaO	CaS	Al ₂ O ₃	MgO	Fe _t	(%S)
Inicial	34.25	38.13	3.15	12.23	1.91	2.26	1.40
Final	20.50	50.76	5.31	5.00	0.99	15.87	2.36

Sea:

E_i = cantidad de escoria inicial (Kg)

E_f = cantidad de escoria final (Kg)

a). Balance de silicio.

Cantidad de silicio eliminado del arrabio:

$$W_{Si} = \frac{(\%Si)_i - (\%Si)_f}{100} \cdot (\text{Peso del arrabio desulfurado})$$

$$W_{Si} = \frac{0.04 \pm 0.005}{100} \cdot (128000 \pm 3000) = 51.2 \pm 7 \text{ Kg Si}$$

La cantidad de sílice que pasa a la escoria por oxidación es:

$$W'_{SiO_2} = \frac{60}{28} W_{Si} = 109.7 \pm 15 \text{ Kg SiO}_2 .$$

Ya que el reactivo que se inyecta contiene 1.5% SiO₂ como impureza, pasan a la escoria adicionalmente 18 Kg de SiO₂. La cantidad total de sílice que pasa a la escoria es pues:

$$W_{SiO_2} = 127.7 \pm 15 \text{ Kg SiO}_2 ,$$

por lo que el balance de sílice en la escoria es:

$$\frac{(\%SiO_2)_i}{100} E_i + W_{SiO_2} = \frac{(\%SiO_2)_f}{100} E_f$$

$$0.3425 E_i + (127.7 \pm 15) = 0.205 E_f \quad (\text{IV.1})$$

b). Balance de azufre.

Cantidad de azufre eliminada del arrabio:

$$W_S = \frac{S_f - S_o}{100} \cdot (\text{Peso del arrabio desulfurado})$$

$$W_S = \frac{0.051 - 0.022}{100} \cdot (128000 \pm 3000) = 31.7 \pm 2 \text{ Kg S}$$

por lo que el balance de azufre en la escoria es:

$$\frac{(\%S)_i}{100} \cdot E_i + W_S = \frac{(\%S)_f}{100} \cdot E_f$$

$$0.014 E_i + (37.1 \pm 2) = 0.0236 E_f \quad (\text{IV.2})$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (IV.1) y (IV.2) se obtiene:

$$E_i = 881 \pm 190 \text{ Kg}$$

$$E_f = 2094 \pm 400 \text{ Kg}$$

Para calcular la cantidad de reactivo que pasó a la atmósfera sin reaccionar, se emplea el balance de calcio total:

Escoria inicial $255 \pm 24 \text{ Kg Ca}_t$

Escoria final $821 \pm 61 \text{ Kg Ca}_t$

Reactivo inyectado 770 Kg Ca_t

de donde, el incremento de calcio en la escoria resulta:

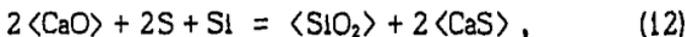
$$(821 \pm 61) - (255 \pm 24) = 566 \pm 85 \text{ Kg Ca}_t$$

y la eficiencia de captura es:

$$\eta = \frac{562 \pm 85}{770} \cdot 100 = (73 \pm 11) \%$$

c). Oxidación de silicio.

De acuerdo a la reacción:



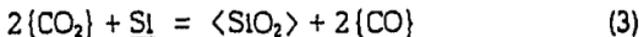
la eliminación de 37.1 ± 2 Kg de azufre va acompañada de la oxidación de:

$$\frac{M_{\text{Si}}}{2M_{\text{S}}} \cdot (37.1 \pm 2) = 16.3 \pm 1 \text{ Kg Si}$$

los cuales reducen el porcentaje de silicio en el arrabio en un:

$$\Delta \text{Si} = \frac{16.3 \pm 1}{128000 \pm 3000} \cdot 100 = (0.013 \pm 0.003) \% \quad (\text{IV.3})$$

Por otro lado, la inyección de 1200 Kg de reactivo desulfurante (144 Kg CaCO_3) genera 63.4 Kg de CO_2 los cuales, de acuerdo a la reacción:



oxidan:

$$\frac{M_{\text{Si}}}{2M_{\text{CO}_2}} \cdot (63.4) = 20.2 \text{ Kg Si}.$$

Esta cantidad corresponde a una reducción en el porcentaje de silicio en el arrabio de:

$$\Delta Si = \frac{20.2}{128000 \pm 3000} \cdot 100 = (0.016 \pm 0.001) \% \quad (IV.4)$$

De esta manera la reducción en el contenido de silicio en el arrabio debido a las reacciones (12) y (3) es:

$$\Delta Si_{tot} = (0.029 \pm 0.004) \% . \quad (IV.5)$$

Este valor confirma que el cambio encontrado por medición directa de $(0.04 \pm 0.005) \%$ corresponde a la oxidación de silicio debido a la reacción de desulfuración y a la reducción de CO_2 a CO en la burbuja.

Apéndice V

Balance macroscópico para el modelo de desulfuración con reactivos a base de CaC_2

Con objeto de efectuar los cálculos empleando concentraciones porcentuales, las ecuaciones (19) y (20) se transforman en:

$$J_S = F_S \left\{ (\%S)^{(b)} - (\%S)^{(*)} \right\} \quad (\text{V.1})$$

$$J_O = F_O \left\{ (\%O)^{(b)} - (\%O)^{(*)} \right\} \quad (\text{V.2})$$

con:

$$F_S = \frac{A k_S \rho_m}{100 M_S} \quad \text{y} \quad F_O = \frac{A k_O \rho_m}{100 M_O} \quad , \quad (\text{V.3})$$

donde M_S y M_O son las masas moleculares del azufre y del oxígeno respectivamente, y ρ_m la densidad del metal.

Si se considera $k_S = k_O$, dado que $M_S = 2M_O$, la relación entre los dos coeficientes de transferencia de masa modificados es:

$$F_O = 2F_S .$$

A partir de las ecuaciones (V.1) y (V.2), y adicionalmente consi-

derando el equilibrio termodinámico en la intercara de reacción (ecuación 18), se obtiene:

$$J_s = F_s \left\{ (\%S)^{(b)} - (\%O)^{(*)} / 0.177 \right\} \quad (V.4)$$

$$J_o = 2F_s \left\{ (\%O)^{(b)} - (\%O)^{(*)} \right\} \quad (V.5)$$

Sustituyendo estas dos expresiones en la ecuación (22) y resolviendo para $(\%O)^{(*)}$ se encuentra:

$$(\%O)^{(*)} = - \frac{1}{\frac{1}{0.177} + 2} \left[\frac{\xi}{F_s} - (\%S)^{(b)} - 2(\%O)^{(b)} \right] \quad (V.6)$$

A partir de esta expresión se obtiene la concentración de oxígeno en la intercara, la cual permite conocer los flujos de azufre y oxígeno de acuerdo a las ecuaciones (V.4) y (V.5).

Para el balance macroscópico, en un tiempo Δt , la cantidad de moles de la especie i que alcanzan la intercara es $(J_i)_t \Delta t$. Esta cantidad transformada a Kg/min resulta:

$$\frac{(J_i)_t \Delta t M_i}{1000},$$

donde M_i es el peso molecular de la especie i . La cantidad (en Kg.) de la especie i en solución al tiempo t es:

$$\frac{(\%i)_t}{100} \cdot W \quad (i = \text{azufre, oxígeno})$$

donde W es el peso del arrabio que contiene la olla torpedo, dado en Kg. Por tanto, después de un tiempo Δt la cantidad de la especie i en solución será:

$$\frac{(\%i)_t}{100} \cdot W - \frac{(J_i)_t M_i \Delta t}{1000} .$$

Dividiendo esta cantidad entre el peso del arrabio en la olla torpedo y multiplicando por 100, se encuentra el porcentaje de la especie i después de que haya transcurrido un tiempo Δt :

$$(\%i)_{t+\Delta t} = (\%i)_t - \frac{(J_i)_t M_i \Delta t}{10 W} \quad (V.6)$$

(i = azufre, oxígeno)

Referencias Bibliográficas

1. R.D. Pehlke, T. Fuwa: Control of sulphur in liquid iron and steel; Int. Met. Rev., 30 (1985), p.125.
2. R.G. Ward, K.A. Salmon: The kinetics of sulphur transfer from iron to slag; J.I.S.I., Dic. 1966, p.393.
3. F. Leclercq, J.P. Reboul, C. Gatellier, A. Chevallier, P. Gugliermi, A. Dufour: Hot metal desulfurization by injection of lime; Scaninject III, Lulea (1983), p.28:1.
4. Y. Kawai, K. Mori, Y. Sanomiya: Fundamental study on the rate of desulphurization of pig iron by solid lime; Tetsu-to-Hagané, 61 (1975), p.29.
5. J.C. Niedringhaus, R.J. Fruehan: Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ desulfurization of carbon saturated iron; Metall. Trans. B, 19B (1988), p.261.
6. F. Neuman, E. Dötsch: Thermodynamics of Fe-C-Si melts with particular emphasis on the oxidation behaviour of carbon and silicon; Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Ginebra, Suiza (1974), p.31.
7. S.C. Ghorpade, R. Heine: Oxygen probe measurements in cast Irons; Trans. AFS, 105 (1975), p.193.
8. U.B. Pal, B.V. Patil: Role of dissolved oxygen in hot metal desulphurization; Ironmaking and Steelmaking 13 (1986), p.294.

9. C.F. Landerfeld, S. Katz; Proceedings of the 5th International Iron and Steel Congress, PTD Conference, Washington DC (1986), p.429.
10. W.G. Wilson, A. McLean: Desulfurization of iron and steel and sulfide shape control; The Iron and Steel Society of AIME, 1980, p. 18.
11. N. Tsuchiya, H. Ooi, A. Ejima, K. Sanbongi: Limit of desulfurization in blast furnace and external desulfurization by sintered CaO-CaF_2 pellets; Proc. Symp. on "External desulfurization of hot metal", Hamilton Ont., 1975, McMaster University, p.9-1.
12. T. Emi, Y. Iida: Impact of injection metallurgy on the quality of steel products; Scaninject III, Lulea (1983), p.1:1.
13. Y. Hara, H. Kitaoka, T. Sakuraya, T. Nozaki, H. Nichikawa, S. Yamada: Production of ultra-low sulfur steel by powder injection processes; Scaninject IV, Lulea (1986), p.18:1.
14. R.J. Fruehan: Desulfurization of liquid steel containing aluminum or silicon with lime; Met. Trans. B, 9B (1978), p.287.
15. T. Mitsuo: Improvement of desulfurization by addition of aluminum to hot metal in the lime injection processes; Trans. Japan Inst. Met., 23 (1982), p.772.
16. B. Deo, P. Grievson: Desulfurization of molten pig iron containing aluminum by powder injection; Steel Research, 59 (1988), p.263.
17. M. Brämning, C.G. Nilsson: Désulfuration en poche de la fonte à Lulea; Revue de Metallurgie-CIT, Juin 1987, p.487.
18. P.J. Koros, R.G. Petrushka, R.G. Kerlin: The Lime-Mag process for desulfurization of hot metal; Iron and Steelmaker, 4 (1977), p.34.
19. W.G. Wilson, A. McLean: Desulfurization of iron and steel and sulfide shape control; The Iron and Steel Society of AIME, 1980,

p.12.

20. K. Lovold: Desulphurization by injection of magnesium into hot metal; Ironmaking and Steelmaking, 1 (1980), p.41.
21. M. Taballa, P.K. Trojan, W.C. Bigelow, R.A. Flinn, L.O. Brockway: Mechanism of desulfurization of liquid iron-carbon alloy with solid CaC_2 and CaO ; Trans. AFS, 76-122, p.775.
22. R.W. Bartram, S.W. Robinson: Improved calcium carbide for iron desulfurization; Trans. AFS, 88-63, p.533.
23. N. A. Voronova: Desulfurization of hot metal by magnesium. The Iron and Steel Society AIME, 1983, pp.25-45.
24. O. Halda, T. Emi, S. Yamada, F. Sudo: Injection of lime base powder mixtures to desulfurize hot metal in torpedo cars; Scaninject II, Lulea, 1980, p. 20:1.
25. H.M. Delhey, L. Fiege, H.W. Höhle: Desulphurization of hot metal in hot metal charging ladles in the new LD steelmaking shop of Fried, Krupp Hüttenwerke AG; Metall. Plant and Technology, 5 (1979), p.52.
26. C.H. Aall; Chem. Products, 8 (1945), p.14, citado en: R.E. Kirk, D.F. Othmer: Enciclopedia de Tecnología Química, UTEHA, primera edición, México, 1962.
27. D.L. Sponseller, R.A. Flinn: The solubility of calcium in liquid iron and third-element interaction effects; Trans. AIME, 230 (1964), p.876.
28. M. Köhler, H.J. Engell, D. Janke: Solubility of calcium in Fe-Ca-x_j melts; Steel Research, 56 (1985), p.419.
29. E. Förster, W. Klapdar, H. Richter, H.W. Rommerswinkel, E. Spetzler, J. Wendorff: Deoxidation and desulphurization by blowing

- of calcium compounds into molten steel and its effects on the mechanical properties of heavy plates; *Stahl Eisen*, 94 (1974), p.474.
30. G.A. Irons: Role of mixing in powder injection desulphurization processes; *Ironmaking and Steelmaking*, 16 (1989), p.28.
 31. L.R. Farlas, G.A. Irons: A multi-phase model for plumes in powder injection refining processes; *Met. Trans. B*, 17B (1986), p.77.
 32. L.K. Chiang, I.A. Cameron, G.A. Irons, W.K. Lu: The kinetics of desulphurization of hot metal by calcium carbide injection; *Proc. 5th. Iron and Steel Cong.*, Washington DC, 1986, p.441.
 33. G.A. Irons, L.K. Chiang, W.K. Lu: Multiphase modelling of powder injection refining; presentado en "Mathematical modelling of materials processing operations" (ed. J. Szekely et al.), *Metallurgical Society of AIME*, 1988, pp. 581-598.
 34. M. Hillert, B. Sundman, X. Wang: An assessment of the CaO-SiO₂ system; *Met. Trans. B*, 21B (1990), p.303.
 35. H.P. Haastert, W. Melchsner, H. Rellermeyer, K.H. Peters: Operational aspects of the injection process for desulphurization of hot metal; *Proc. Symp. on "External desulfurization of hot metal"*, Hamilton, Ont., 1975, McMaster University, p. 6-1.
 36. O.J. Gámez, A.R. de León: Desulfuración externa de arrabio; *Altos Hornos de México S.A.*, noviembre 1987.
 37. E.T. Turkdogan: Rate phenomena in smelting and refining processes; *Minerals. Sci. Engng*, 8 (1976), p.85.

Datos Termodinámicos.

38. E.T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology* Academic Press, 1980, pp. 5-24.

- of calcium compounds into molten steel and its effects on the mechanical properties of heavy plates; *Stahl Eisen*, 94 (1974), p.474.
30. G.A. Irons: Role of mixing in powder injection desulphurization processes; *Ironmaking and Steelmaking*, 16 (1989), p.28.
 31. L.R. Farias, G.A. Irons: A multi-phase model for plumes in powder injection refining processes; *Met. Trans. B*, 17B (1986), p.77.
 32. L.K. Chiang, I.A. Cameron, G.A. Irons, W.K. Lu: The kinetics of desulphurization of hot metal by calcium carbide injection; *Proc. 5th. Iron and Steel Cong.*, Washington DC, 1986, p.441.
 33. G.A. Irons, L.K. Chiang, W.K. Lu: Multiphase modelling of powder injection refining; presentado en "Mathematical modelling of materials processing operations" (ed. J. Szekely et al.), *Metallurgical Society of AIME*, 1988, pp. 581-598.
 34. M. Hillert, B. Sundman, X. Wang: An assessment of the CaO-SiO₂ system; *Met. Trans. B*, 21B (1990), p.303.
 35. H.P. Haastert, W. Melchsner, H. Rellermeyer, K.H. Peters: Operational aspects of the injection process for desulphurization of hot metal; *Proc. Symp. on "External desulfurization of hot metal"*, Hamilton, Ont., 1975, *McMaster University*, p. 6-1.
 36. O.J. Gámez, A.R. de León: *Desulfuración externa de arrabio*; *Altos Hornos de México S.A.*, noviembre 1987.
 37. E.T. Turkdogan: Rate phenomena in smelting and refining processes; *Minerals. Sci. Engng*, 8 (1976), p.85.

Datos Termodinámicos.

38. E.T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology* Academic Press, 1980, pp. 5-24.

39. E.T. Turkdogan, B.B. Rice, J.V. Vinters; Met. Trans. 5 (1974), p.1527.
40. T.P. Floridis, J. Chipman; Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p.147.
41. E.S. Tankins, N.A. Gokcen, G.R. Belton; Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p.820.
42. S. Ban-ya, J. Chipman; Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p.940.
43. G.K. Sigworth, J.F. Elliott; Met. Sci. 8 (1974), p.298.
44. D. R. Gaskell: **Introduction to Metallurgical Thermodynamics**; McGraw-Hill Book Company, 1973, p.453.