

UCH-FC  
Q. Ambiental  
A. 472  
C1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE Cu y Cr EN ESCORIA DE  
HORNO ELÉCTRICO Y SU RELACIÓN CON VARIABLES DEL  
PROCESO PRODUCTIVO**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

**Belén Alejandra Alvarado Pizarro**

Director de Seminario de Título: Sra. Paola Grandela.  
Profesor Patrocinante: M.Cs. Sylvia Copaja.

Junio de 2015  
Santiago – Chile

**ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE**



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

### BELÉN ALEJANDRA ALVARADO PIZARRO

“ANÁLISIS DE CONCENTRACIÓN DE Cu y Cr EN ESCORIA DE HORNO ELÉCTRICO Y SU RELACIÓN CON VARIABLES DEL PROCESO PRODUCTIVO”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

#### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

*Ing. Paola Grandela.*  
**Directora Seminario de Título**



*M.Cs. Sylvia Copaja.*  
**Profesora Patrocinante**

*Dra. Isel Cortés.*  
**Presidente**

*Dr. Antonio Galdámez.*  
**Corrector**

Santiago de Chile, Junio 2015

## BIOGRAFIA



Belén Alejandra Alvarado Pizarro nació el 16 de junio de 1989 en Santiago. Los estudios desde séptimo básico a cuarto medio los cursó en el Liceo N°1 de niñas “Javiera Carrera” de Santiago Centro entre los años 2001 al 2007. El año 2009 comienza la carrera de Química Ambiental en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, durante el proceso realiza la unidad de Investigación: “Determinación de Ácido Oxolínico en presencia de Florfenicol en Músculo de Salmón por Espectrofluorometría” en el Laboratorio de Química Analítica que dirige la profesora María Inés Toral en la misma Universidad, egresando de la carrera a fin del año 2013.

## **AGRADECIMIENTOS**

El desarrollo de este trabajo es gracias al apoyo incondicional de la empresa Gerdau, ya que me abrió las puertas para poder realizar todas las ideas que quise. Me refiero específicamente a Paola Grandela, Daniela Gonzales, Máximo Gamboa, Gonzalo Yáñez, Camila Acuña y Fernanda Cáceres porque me incluyeron e instruyeron con todo lo necesario para cumplir los objetivos propuestos. También, sobre todo en la parte teórica y técnica, agradezco la información y traspaso de conocimiento de Tomás Moreno. Destaco la amabilidad de la profesora Sylvia Copaja por su excelente disposición de orientación para resolver cada duda que surgió durante el progreso de este Seminario. Finalmente, a David Uribe por su aporte en el desarrollo del análisis estadístico del trabajo.

## **DEDICATORIA**

A mis padres, Alejandra y Domingo, gracias por la confianza ciega que siempre me manifiestan y su infinito amor. Cada paso que doy es indudablemente producto de lo que ustedes han sembrado en mí. El motor de este trabajo es ese cariño y protección que me entregan, es resultado de lo que compartimos día a día, es para y por ustedes.

También quisiera compartir la alegría y satisfacción que significa este cierre de etapa de vida con las personas que me han contenido en absolutamente todos los momentos en que necesito alguien más para sostenerme y, aparecen sus nombres en mi mente cuando quiero compartir risas y abrazos. Con el cariño infinito del universo a ustedes hermanas para siempre Carolina Candía y Katherine Valdivia.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>I. INTRODUCCION</b> .....	1
1.1 Antecedentes Generales .....	1
1.1.1 Proceso Productivo de Acero en Chile .....	1
1.1.2 Etapas de Proceso de fundición de Chatarra para producción de Acero ..	2
1.2 Antecedentes Específicos .....	9
1.2.1 Características Generales de la Escoria.....	9
1.2.2 Proceso de Formación de Escoria de Horno Eléctrico.....	10
1.2.3 Cumplimiento de la legislación atingente a Escoria de Horno Eléctrico ..	14
1.2.4 Situación Actual de Escoria de Horno Eléctrico .....	15
1.3 Objetivos e Hipótesis .....	16
1.3.1 Hipótesis.....	16
1.3.2 Objetivo general .....	16
1.3.3 Objetivos específicos.....	16
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	18
2.1 Materiales y Reactivos.....	18
2.2 Aparatos e Instrumentos.....	18
2.3 Métodos.....	19
2.3.1 Selección y recolección de muestras.....	19
2.3.2 Toma y Procesamiento de Muestra .....	19
2.3.3 Protocolo de Lavado de Material .....	20

2.3.4	Preparación de Reactivos y Curvas de Calibración .....	20
2.3.5	Extracción de Metales desde Escoria de Horno Eléctrico a través de Digestión Ácida.....	21
2.3.6	Medición de Metales de Escoria de Horno Eléctrico por Espectrofotometría de Absorción Atómica en Llama.....	23
2.4	Procedimiento Estadístico .....	26
2.4.1	Evaluación de Normalidad de las concentraciones finales de Cr y Cu....	26
2.4.2	Evaluación de Colinealidad entre Variables predictivas .....	26
2.4.3	Análisis de Variables para la concentración de Cr y Cu.....	27
<b>III.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
3.1	Análisis Químico.....	28
3.1.1	Concentraciones de Cr al Inicio y Final de la etapa de Afino para Escoria de Horno Eléctrico. ....	28
3.1.2	Concentraciones de Cu al Inicio y Final de la etapa de Afino para Escoria de Horno Eléctrico. ....	30
3.1.3	Comparación Estándar Internacional.....	31
3.2	Análisis Estadístico.....	33
3.2.1	Análisis de Variables para Cromo.....	33
3.2.2	Análisis de Variables para Cobre.....	35
<b>IV.</b>	<b>DISCUSIÓN</b> .....	<b>36</b>
4.1	Aumento de concentración de Cromo al final de la etapa de Afino. ....	36

4.2	Disminución de la Concentración de Cobre al final de la etapa de Afino.....	38
4.3	Análisis Teórico Variables de Proceso.....	39
4.3.1	Tiempo de Trabajo .....	39
4.3.2	Carga de Colada .....	40
4.3.3	Oxígeno Total.....	41
4.3.4	Carbón Escoria.....	41
4.3.5	Equilibrio Carbón - Oxígeno.....	43
4.3.6	Temperatura .....	45
4.4	Análisis estadístico de Variables de Proceso.....	45
4.4.1	Modelos de Cromo .....	45
4.4.2	Modelos de Cobre .....	46
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>49</b>
<b>VI.</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>51</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Residuos de Producción de Acero (promedio del año 2013).....	8
Tabla 2: Composición química general de escoria (Acería, 2014) .....	9
Tabla 3: Parámetros Analíticos de Curvas de Calibración para Cu y Cr. ....	21
Tabla 4: Condiciones de ajuste de Microondas en proceso de Digestión Ácida de las muestras.....	23
Tabla 5: Condiciones instrumentales para medición de Cr y Cu en equipo de Espectrometría de Absorción Atómica.....	24
Tabla 6: Matriz Múltiple para las variables predictivas del proceso productivo de Acero en HE, se indican los valores de p (arriba diagonal) y coeficiente de correlación de Pearson (abajo diagonal).....	27
Tabla 7 : Comparación de concentración final promedio de cobre y cromo en Escoria de Horno Eléctrico con estándar de Suelo de Holanda, Canadá, Australia y Sudáfrica. ....	31
Tabla 8: Rango de Concentraciones de cromo y cobre en Escoria de Horno Eléctrico. ....	32
Tabla 9: Valores de k, R <sup>2</sup> y p para todos los modelos posibles con las variables de Tiempo, Carga, Oxígeno disuelto, Carbón y Temperatura en relación a la concentración final de Cromo en Escoria de Horno Eléctrico.....	33
Tabla 10: Valores de AICc, ΔAICc y AICcWt para los modelos candidatos predictivos de concentración final de Cr. ....	34
Tabla 11: Valores de k, R <sup>2</sup> y p para todos los modelos posibles con las variables de Tiempo, Carga, Oxígeno, Carbón y Temperatura en relación a la concentración final de Cobre en Escoria de Horno Eléctrico.....	35
Tabla 12: Distribución de Peso en las diferentes cestas para una colada promedio. ...	40

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Escoria de Horno Eléctrico.....	2
Figura 2: Proceso productivo de acero. (Red Gerdau).....	3
Figura 3: Horno de arco eléctrico de fabricación de acero. 1) fondo del horno; 2) carga del metal ; 3) techo del horno ; 4) electrodos ; 5) lanzas de fondo ; 6) lanzas manipulador “erker” ;7) lanza manipulador. Stankevich y col, 2009. ....	6
Figura 4: Proceso de inyección de oxígeno, primera etapa de producción de escoria (Acería, 2014).....	11
Figura 5: Diagrama de Ellingham. Estabilidad de oxígeno con diferentes metales (H. Oltmann, 2001).....	12
Figura 6: Proceso de inyección de carbono en la producción de escoria (Acería, 2014). .....	14
Figura 7: Diagrama de Extracción de Metales Pesados en Escoria de Horno Eléctrico. .....	25
Figura 8: Concentración de Cromo en Escoria de Horno Eléctrico al inicio y final de la etapa de Afino para 31 coladas. ....	28
Figura 9: Concentración de Cobre en Escoria de Horno Eléctrico al inicio y final de la etapa de Afino para 31 coladas. ....	30
Figura 10: Temperatura de fase de fusión en relación a la entrada de Energía eléctrica en Horno de Arco eléctrico. (SOS.Vol1, 2009).....	37
Figura 11: (a) Sistema de reacciones químicas. (1) Interfase metal-escoria, (2) interface carbón-escoria, (3) interface oxígeno-escoria y bolas de reducción directa. (b) Acercamiento de mecanismo de reacción para la reducción del óxido de hierro con partículas de carbón. Fuente: (R.Morales y col. año, 2014).....	43

## GLOSARIO

**Laminilla:** Residuo metálico que se extrae del proceso de laminación de las palanquillas de acero.

**Etapas de Afino:** Etapa final del proceso de fusión de chatarra donde los elementos no deseados del baño de acero son removidos a través de la adición de oxígeno.

**Colada:** Carga de acero fundido de 65 toneladas aprox. La fundición del total de la carga ocurre por etapas distribuidas en cuatro cestas de chatarra, cal y carbón.

**Horno de Arco eléctrico:** Horno con techo removible y paredes con paneles refrigerados. Durante el proceso de fusión, se abre el techo e ingresan 3 electrodos de grafito que abastecen de energía eléctrica para producir el calor necesario para la fusión de la chatarra que contiene.

**Grado de Acero:** Se distinguen diferentes grados de acero, dependiendo del porcentaje de carbono, manganeso, fósforo y azufre que contiene el producto final.

## RESUMEN

La producción de acero a partir de chatarra tiene como productos secundarios material particulado, polvo metálico, gases, escoria y laminilla. Cerca del 70% del total corresponde al residuo sólido no peligroso llamado escoria, generada en el proceso de fusión de chatarra en horno eléctrico, luego de agregar a la materia prima diferentes compuestos, principalmente cal, oxígeno y carbón. Atendiendo a lo anterior, el objetivo de este trabajo fue realizar un estudio del proceso productivo, estableciendo si las variables tiempo, carga total, oxígeno disuelto, carbón escoria y temperatura durante la etapa de afino se pueden manipular para reducir la concentración final de los óxidos metálicos de Cr y Cu en la escoria.

La metodología de trabajo consistió en tomar muestras de escoria directamente del horno eléctrico al inicio y al final de la etapa de Afino en una misma colada, durante 2 meses, obteniéndose un total de 62 muestras (31 coladas). Las concentraciones de Cr y Cu en las muestras fueron determinadas por Espectrofometría de Absorción Atómica en Llama. Para evaluar si las variables de producción de acero modulan la concentración final de Cr y Cu, se desarrollaron modelos de regresiones lineales múltiples, usando 1 ó 2 variables de producción como predictores para cada modelo candidato, y seleccionando el modelo que mejor se ajusta a los datos mediante el criterio de información de Akaike corregido para tamaños muestrales pequeños (AICc).

Los resultados de los análisis químicos de las muestras del inicio y final de la etapa de afino muestran que las concentraciones de Cr aumentan (74% de casos) y que las concentraciones de Cu disminuyen (90% de los casos) durante esta etapa en una misma colada. El análisis de regresión múltiple muestra que el único factor del proceso

## ABSTRACT

Steel production from scrap has different by-products such as particulate matter, metal dust, gases, slag and millscale. About the 70% of the total corresponds to the non-hazardous solid waste called slag generated in the process of melting scrap in electric arc furnace after adding compounds as lime, oxygen and carbon to raw material. With this in mind, the objective of this work was to conduct a study of the productive processes of steel production, assessing whether variables such as time, charge, dissolved oxygen, carbon and temperature, can be manipulated during refining stage to decrease Cr and Cu concentration in slag.

Slag samples were taken directly from electric furnace at the beginning and the end of refining stage for 2 months, totaling 62 samples (from 31 casts). The concentration of Cr and Cu were determined using flame atomic absorption spectrometry. To assess whether production variables relate to final concentration of Cr and Cu, multiple linear regression models were developed, using 1 or 2 production variables as predictors for each candidate model. The model with best fit to data was selected using Akaike Information Criterion corrected for small samples (AICc).

Results of chemical analyses of samples at the beginning and the end of refining stage showed that Cr concentration increased in 74% of cases, and Cu concentration decrease in 90% of cases during this stage. Best fitted multiple linear regressions shows that the only process variable related to final concentration of Cr is dissolved oxygen, ( $p < 0.05$ ,  $R^2 = 0.16$ ), while for final concentration of Cu is charge ( $p < 0.05$ ,  $R^2 = 0.15$ ).

Results show that there are a direct relationship between at least one production variable and the final concentration of each studied metal in the slag. Therefore, it is possible to decrease the final concentration of metals oxides by manipulating variables of the productive process. However, the feasibility of handling charge and dissolved oxygen is confined to pre-established ranges of the productive process, restricting the potential decrease in the final concentration of Cr and Cu in the slag and hence, the fulfillment of international standards to regulate concentration of metals in commercial soils.

## I. INTRODUCCION

### 1.1 Antecedentes Generales

#### 1.1.1 Proceso Productivo de Acero en Chile

La producción de acero actualmente tiene dos materias primas principales. Una es de origen mineral ("arrabio"), que contiene aprox. un 95% de hierro (Fe), cuyo tratamiento y obtención se determina por un proceso llamado "alto horno". En Chile la planta que produce arrabio y lo ocupa como base de su materia prima para la producción de acero es la Compañía Siderúrgica Huachipato (El Acero en Chile, 2011).

La segunda opción de recuperación de Fe es a través de chatarra, este residuo se obtiene de la actividad diaria la ciudad ya sea, material obsoleto o en desuso y tiene la importantísima característica de ser 100% reciclable. La marca líder nacional en esta área es Gerdau y el proceso de fundición se realiza en un horno de arco eléctrico. La empresa se provee de material a través de puntos de acopio instalados a lo largo del país o con diferentes socios que deben contar con estándares de desarrollo sustentable. El producto terminado está dirigido al sector de construcción civil, minería, industria metalmecánica y agroindustrial (Gerdau.cl).

La producción de acero a partir de chatarra tiene como subproductos al material terminado: material particulado, polvo metálico, gases, laminilla y escoria. El 70% del total de los productos secundarios corresponde al residuo sólido no peligroso llamado "escoria" (Fig.1) y se genera en el proceso de fusión de chatarra en horno eléctrico durante la separación de las impurezas de la chatarra del acero fundido (ToxStrategies, 2011). Dado que contiene una concentración variable de metales pesados, este residuo

residuo constituye una preocupación para el medioambiente y salud humana. Estas dos razones determinan que sea un residuo de mucha importancia de estudio, por lo que el enfoque de este trabajo es en base su análisis.

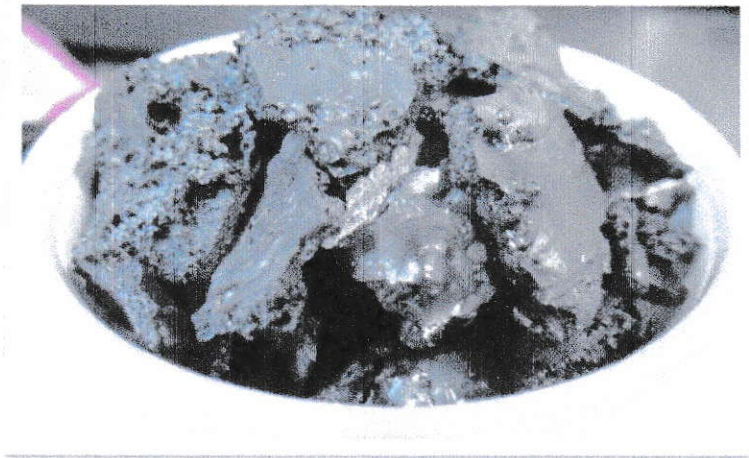


Figura 1: Escoria de Horno Eléctrico

### **1.1.2 Etapas de Proceso de fundición de Chatarra para producción de Acero**

Las diferentes etapas productivas del proceso, desde el acopio de la chatarra hasta el producto terminado se presentan en la Fig. 2 y cada etapa se describe a continuación:



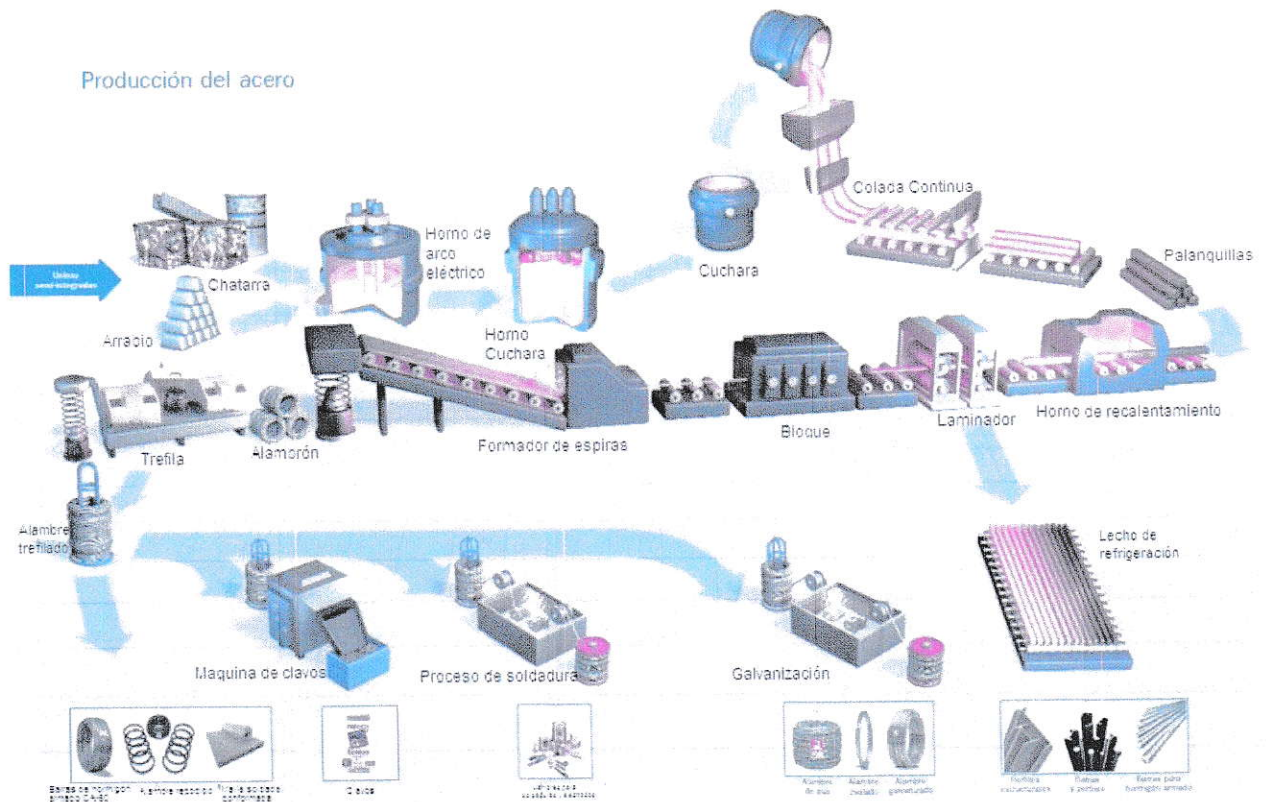


Figura 2: Proceso productivo de acero. (Red Gerdau).

#### 1.1.2.1 Acopio y Clasificación de Chatarra

Camiones de todo el país transportan chatarra hasta la empresa que cuenta con un patio especial para su almacenamiento. De acuerdo a sus orígenes se puede clasificar en:

- ✓ Chatarra recuperada u obsoleta, derivados de los materiales en desuso de la vida diaria como autos viejos u objetos domésticos;
- ✓ Chatarra rápida o industrial, material de hierro utilizado para operaciones de manufactura;

- ✓ Chatarra que se devuelve del proceso, material generado durante el proceso productivo de acero como pérdidas metálicas de escoria. (E. Pretorius y H.Oltmann, 2000).

#### 1.1.2.2 Separación del Material y Prensado

Debido a la heterogeneidad de las piezas, las que son muy pequeñas se ingresan a una prensa. Esta cámara contiene un imán que separa la chatarra o elementos con hierro de los residuos de distinto material como plástico, cartón, madera, restos de suelo, etc. La chatarra limpia se comprime formando cubos de mayor tamaño que se almacenan en el mismo patio que contiene las piezas grandes. El objetivo de aumentar la densidad y el tamaño de las piezas pequeñas es lograr que la energía eléctrica en el proceso de fundición se distribuya homogéneamente a través de toda la carga.

#### 1.1.2.3 Preparación de la Colada

La chatarra limpia se atrapa con un electroimán manejado desde una grúa que la transporta hacia una cesta. La suma de cuatro cestas corresponde a una **colada**. En la primera se agrega chatarra, carbón y cal calcítica, principalmente para la formación de escoria. A la segunda cesta se le agrega nuevamente chatarra y cal pero llamada "dolomítica" que tiene un porcentaje mayor de Óxido de Magnesio (MgO). La función de este compuesto es proteger las paredes del horno formadas por ladrillos refractarios, evitando el desgaste. En las dos últimas cestas se agrega el resto de chatarra para completar las 60 toneladas por colada.

#### 1.1.2.4 Proceso de Fundición de Chatarra en el Horno Eléctrico

El horno de arco eléctrico (Fig. 3) funciona con 3 electrodos de grafito que producen una diferencia de voltaje que pasa por la chatarra, el calor es transferido dentro del baño de acero por conducción. Así a través del paso de corriente alterna se produce la energía necesaria para el cambio de estado (sólido a líquido), alcanzando una temperatura alrededor de 1700 °C. El resto de calor es suministrado a través de energía química (reacciones químicas). (E. Pretorius y H.Oltmann, 2000).

En cada una de las cuatro cargas, se remueve el techo del horno, se descarga la chatarra y se sumergen los electrodos, sellando nuevamente el horno. Una vez que se funde la primera carga, se continúa con la carga siguiente, hasta completar las cuatro cestas de una colada. Adicionalmente, desde un púlpito se maneja el flujo de gas metano, éste se libera encendiendo unos quemadores llamados "*cojects*" que se encuentran en las paredes del horno para aumentar la temperatura de las zonas que están más alejadas del calor generado por el arco eléctrico, reduciendo el consumo de energía y acelerando el proceso de fundición. A continuación se añade oxígeno, con dos objetivos: provocar el corte y derretimiento de la chatarra, y reaccionar con los metales que trae la materia prima, produciendo óxidos de Fe, manganeso (Mn), silicio (Si), fósforo (P) y carbono (C). Los óxidos suben a la escoria que se encuentra flotando en el baño de acero.

En base a lo anterior se pueden considerar dos variables. Temperatura, que se controla mediante el tiempo y consumo de energía eléctrica, y cantidad de oxígeno que se agrega, dependiendo las concentraciones de metales indeseados que trae la materia prima.

En general se puede disminuir la concentración de todos los elementos del baño de acero a través de la generación de escoria pero existen algunos casos especiales como fósforo, azufre y cobre, que no se eliminan fácilmente con la inyección de oxígeno en la escoria sino que se recurre a otras medidas en el proceso.

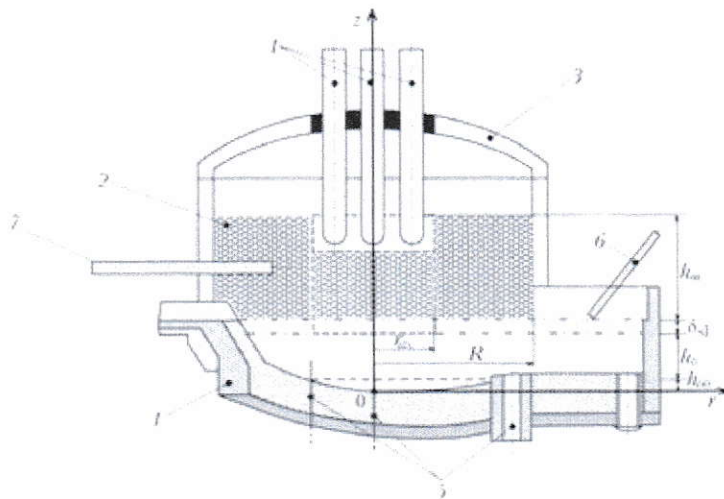


Figura 3: Horno de arco eléctrico de fabricación de acero. 1) fondo del horno; 2) carga del metal; 3) techo del horno; 4) electrodos; 5) lanzas de fondo; 6) lanzas manipulador "erker"; 7) lanza manipulador. Stankevich y col, 2009.

#### 1.1.2.5 Etapa de Afino

Cargada la cuarta cesta se repite el mismo proceso que las cargas anteriores: arco eléctrico, activación flujo de gas y de oxígeno, finalizando completamente el proceso de fundición, pero en los últimos 8 minutos se agrega carbón en la interfase de escoria/acero, formando burbujas y espuma. En esta etapa los óxidos de hierro contenidos en la escoria reaccionan con el carbón del baño, provocando el ascenso del monóxido de carbono (CO), el cual causa la "ebullición" de metales e impurezas tales como, Fósforo, Hidrógeno, Nitrógeno y componentes no metálicos fuera de la fusión.

Estas impurezas escapan como gases o se absorben en la escoria (SteelManual, 2007). Además la inyección de Oxígeno provoca una decarburización simultánea.

#### 1.1.2.6 Proceso en Horno Cuchara

El acero líquido a temperatura adecuada (máximo 1620°C), se vacía al “horno cuchara” donde se complementa el 15% restante del grado solicitado (el 85% se determinó en el horno eléctrico). En esta etapa se agrega al baño las ferroaleaciones, que consisten en Fe-Si-Mn, Fe-Si y Carbón “carburante” para ajustar los compuestos finales de acuerdo a la calidad de acero a producir y desoxidarlo. Es decir, el oxígeno residual que está en el baño de acero y escoria se elimina como óxido de Si o Mn, dependiendo de las ferroaleaciones agregadas. Simultáneamente se inyecta al baño un gas noble (Argón) que produce un burbujeo para agitar y homogenizar la solución.

#### 1.1.2.7 Colada continua

En la etapa de colada continua, el acero líquido se deposita en un distribuidor que permite el abastecimiento de varias lingoteras metálicas refrigeradas con agua donde el acero se va solidificando y tomando una forma alargada llamada “palanquilla”. A la temperatura que sale la palanquilla, ésta no tiene suficiente plasticidad, y es por esto que es necesario recalentarla a unos 1200°C en un horno horizontal para facilitar el proceso siguiente, que es de laminación.

#### 1.1.2.8 Laminación

En el tren de laminado, la palanquilla disminuye su diámetro y aumenta su largo. Esto se logra haciendo pasar la barra de acero por dos rodillos que giran en sentidos contrarios. Las barras rectas se van depositando en una “parrilla o lecho de

enfriamiento”, donde una vez frías se van cortando homogéneamente para comercializarlas, o se ocupan como subproductos para realizar alambres, clavos, barras de pequeño diámetro, etc.

#### 1.1.2.9 Residuos industriales del proceso

Se pueden identificar los siguientes residuos durante el proceso completo de producción de acero a través de horno de arco eléctrico:

Tabla 1: Residuos de Producción de Acero (promedio del año 2013).

<b>Residuo</b>	Escoria	Gases	Laminilla	M.Particulado	Polvo
<b>Fracción (%)</b>	70,17	10,85	8,13	0,02	10,83

La escoria que se produce en el proceso de fusión es el residuo industrial de mayor proporción, corresponde cerca del 70% de los residuos totales de la empresa. Le sigue la producción de polvo y emanación de gases ambos con un 11% aproximadamente, la laminilla corresponde al 8% y finalmente las emisiones a la atmósfera de material particulado corresponden al 0,02% del total de residuos.

Es muy importante tratar de manera eficaz y responsable la escoria porque se produce en grandes cantidades (toneladas). Una externalidad del proceso que no se considera en la Tabla 1, por no considerarse masa, es el ruido. Para esta forma de contaminación la empresa toma diferentes medidas las que están en constante revisión.

## 1.2 Antecedentes Específicos

### 1.2.1 Características Generales de la Escoria.

Es una mezcla no metálica formada por óxidos, principalmente de Calcio (CaO) y de Silicio (SiO<sub>2</sub>). Tiene una densidad entre 2 - 4 g/cm<sup>3</sup>, mucho menor que la del acero (7 g/cm<sup>3</sup>), por lo tanto flota en el baño metálico. Puede ser totalmente líquida o parte líquida y sólida. Una vez fría, es color negro, muy poroso y duro. Las funciones principales son atrapar los metales indeseados desde el acero líquido y proteger los refractarios. Los óxidos también pueden tener origen en fuentes externas como la chatarra (SiO<sub>2</sub>, FeO), arrabio (SiO<sub>2</sub>), desgaste de refractario (MgO), etc. La composición química tiene unos rangos muy amplios de concentración (Tabla 2) debido a que la materia prima es muy heterogénea (Acería. 2014).

Tabla 2: Composición química general de escoria (Acería, 2014)

Compuesto	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaF <sub>2</sub>
Composición (%)	35 - 50	10 - 25	20 - 45	5 - 15	4 - 12	4 - 10	<1	<1

Función de la Escoria en el proceso de producción de acero (E.Pretorius, 2000):

- ✓ Cubrir el arco y proteger los refractarios del Arco y llama.
- ✓ Mejorar la calidad del acero a través de la absorción de productos desoxidados (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e inclusiones (limpia el acero).
- ✓ Defosforación en el horno y desulfuración en la cuchara.
- ✓ Proteger al metal de la oxidación.
- ✓ Proteger al metal de la absorción del Hidrogeno y Nitrógeno.
- ✓ Aísla al acero para minimizar las pérdidas de calor.

- ✓ Es completamente compatible con el revestimiento refractario (evita desgaste).

Propiedades a considerar de la escoria:

- ✓ Basicidad: la relación de óxidos básicos (CaO, FeO) debe ser mayor que la de óxidos ácidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se debe mantener la escoria básica ya que la acidez produce desgaste de refractarios. Sin embargo también se debe cuidar que no sea muy básica ya que esto aumenta su dureza dificultando la absorción de óxidos y su remoción del horno es más difícil.
- ✓ Viscosidad: se debe tener una relación muy equilibrada de viscosidad ya que, a menor viscosidad mayor será la velocidad de reacción para refinar el metal pero el desgaste de los refractarios es mayor también. Si es muy alta la viscosidad, la escoria será muy dura, asegura una mínima penetración de reacción y buena formación de revestimiento. Es por esto que la mejor consistencia es la "cremosa". (E. Pretorius, 2000)
- ✓ Densidad: La escoria posee una densidad de 2-4 g/cm<sup>3</sup>, mientras que la densidad del acero es 7g/cm<sup>3</sup>, esto explica porque flota.
- ✓ Estabilidad: es una característica de los metales que se quiere remover del acero. Mayor estabilidad del compuesto (con oxígeno), más fácilmente es absorbido por la escoria.

### 1.2.2 Proceso de Formación de Escoria de Horno Eléctrico

El componente principal de la escoria es la cal (CaO), que se adiciona al comienzo del proceso junto con la carga de chatarra. La basicidad en el residuo ayuda a una mejor



remoción de las impurezas del baño metálico, especialmente del fósforo (ecuación 8). Como el objetivo de la fabricación de acero es la generación de óxidos, éstos se eliminan desde el baño metálico mediante la inyección de oxígeno a través de la carga o equipos instalados en el horno (Fig. 4). Así, es posible disminuir la concentración de muchos metales del baño de acero incluyendo el Fe presente, que se deposita como parte de la escoria en la forma de Óxido ferroso (FeO), situación que se revierte en una etapa posterior.

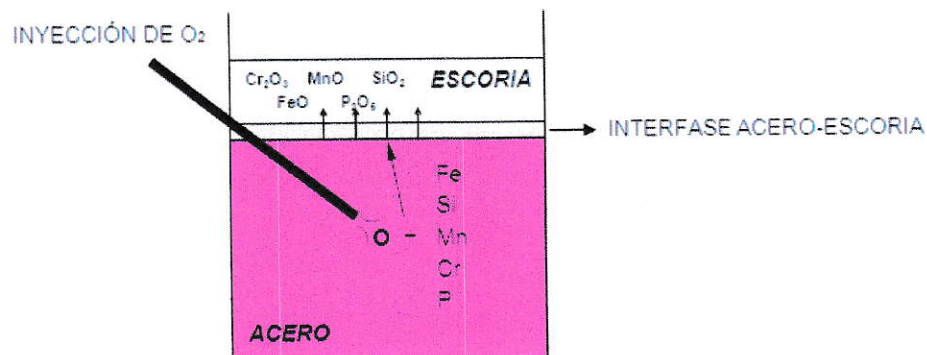


Figura 4: Proceso de inyección de oxígeno, primera etapa de producción de escoria (Acería, 2014).

A medida que se agrega oxígeno en el baño, se formarán más óxidos hasta el límite de disolución de oxígeno en el acero. El hierro en estado líquido ( $1538\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y a presión atmosférica puede contener hasta  $0,16\%$  de oxígeno. A  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura aproximada de operación, puede contener hasta  $0,22\%$ . En general la solubilidad del oxígeno aumenta con la temperatura pero disminuye al aumentar el contenido de carbón (J.L Enriquez, 2007). Además de la cantidad de oxígeno disuelto, la formación de óxidos se determina por la afinidad que tenga el metal que se busca remover con el oxígeno (Fig. 5).

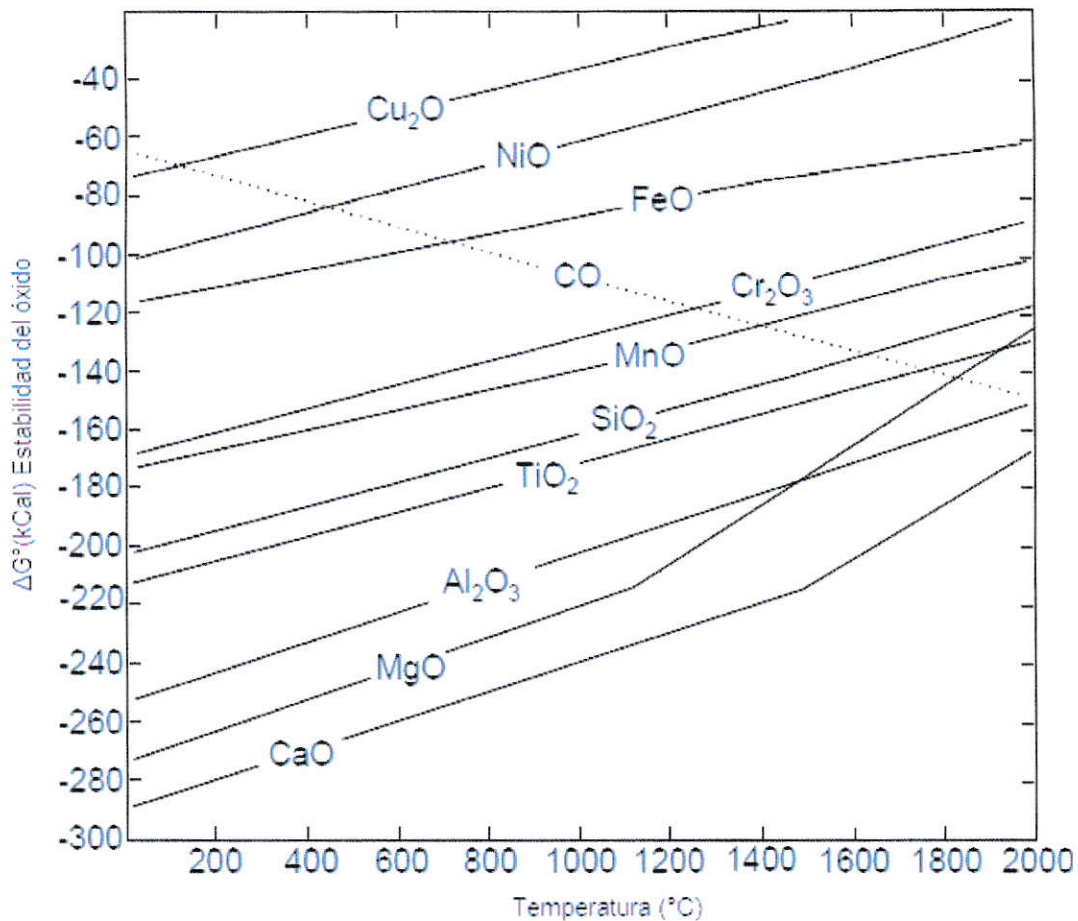
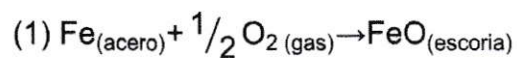


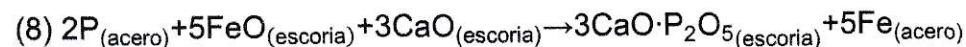
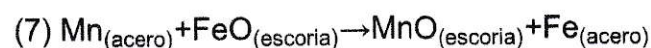
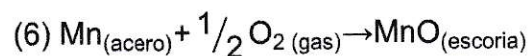
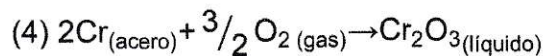
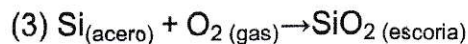
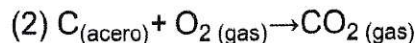
Figura 5: Diagrama de Ellingham. Estabilidad de oxígeno con diferentes metales (H. Oltmann, 2001).

#### 1.1.2.1 Reacciones Químicas involucradas en formación de Escoria.

La mayoría de los óxidos formados son líquidos. Los únicos gases que le dan la característica porosa a la escoria son el dióxido y el monóxido de carbono ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ ).

Las principales reacciones que ocurren al oxidar la escoria son las siguientes:

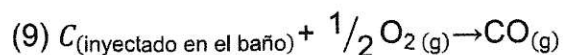




A pesar de que la mayoría de los metales se pueden recuperar, existe un grupo que no tiene buena afinidad con el oxígeno en las condiciones de temperatura y presión a la que se trabaja, estos metales son cobre, estaño, plomo y zinc.

#### 1.1.2.2 Inyección de Carbón en la interfase Escoria-Acero (Afino).

Una forma de hacer más eficiente el proceso y acentuar todas las propiedades de la escoria, es atribuyéndole la característica de espumante. Obtener una escoria de textura "cremosa", aumentar el volumen e incorporar espacios o burbujas dentro de ella además de incrementar los beneficios al proceso productivo disminuye el ruido que se produce al momento de generarse el arco eléctrico. Para lograr dicho efecto, el gas responsable es CO, éste se forma debido a la inyección de carbono en la interfase (reacción 9) y debido a la reacción del FeO con el carbono que produce el oxígeno y reduce el Fe a su estado elemental (reacción 10), esta etapa es la llamada Afinado en el proceso productivo (Fig. 6).



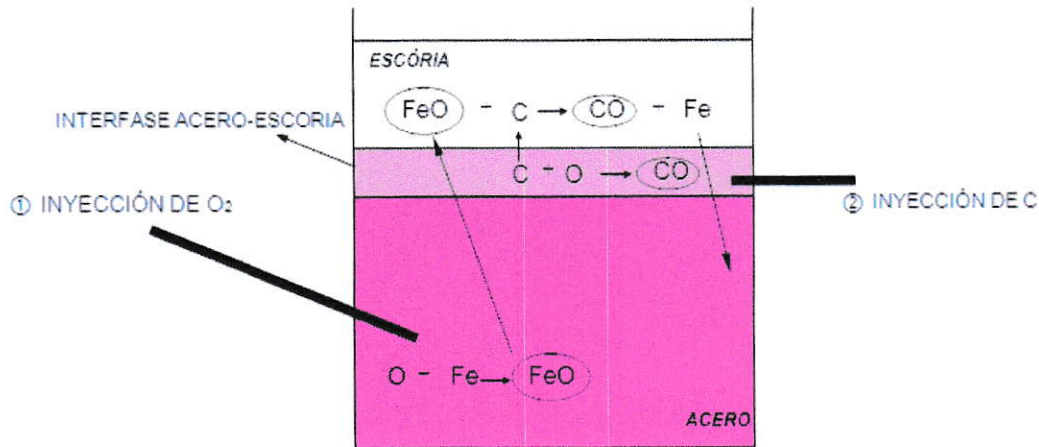
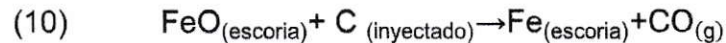


Figura 6: Proceso de inyección de carbono en la producción de escoria (Acería, 2014).

Esta etapa es fundamental para recuperar el Fe que en un comienzo se oxidó y devolverlo al baño de acero. Sin embargo, es importante que la escoria tenga FeO porque como se puede ver en las ecuaciones 5, 7 y 8, participa como reactivo en la eliminación de algunos metales del acero, principalmente el fósforo.

### 1.2.3 Cumplimiento de la legislación atingente a Escoria de Horno Eléctrico

En relación a lo legal y ambiental, el Decreto Supremo 148 titulado "Reglamento Sanitario de Manejo de Residuos Peligrosos" (DS148/2003) determina las características de los residuos para catalogarse como peligroso o no peligroso. El artículo 19 establece que se considerarán residuos no peligrosos los nombrados en la lista B del artículo 90, allí se indica la escoria de horno de arco eléctrico como sigue:

- ✓ B1200: Escoria granulada resultante de la fabricación de hierro y acero.

- ✓ B1210: Escorias resultantes de la fabricación de hierro y acero, con la inclusión de escorias que sean una fuente de  $TiO_2$  y vanadio.

Sin embargo la Autoridad tiene la facultad de realizar los análisis correspondientes para asegurar que la escoria producida cumple con las características de no peligroso, independiente que este residuo aparece en la lista de residuos no peligrosos detallada en el decreto. Diferentes análisis se han realizado resultando la escoria negra como residuo sólido industrial no peligroso.

Al ser un residuo sólido industrial no peligroso se acopia dentro de la planta y como se va generando paralelamente se produce acero se deben tomar medidas en relación a la disposición y almacenamiento del residuo sólido dentro de la empresa. La base de legislación nacional para esto es el Decreto Supremo 594 (DS594/1999) titulado "Reglamento sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales Básicas en los Lugares de Trabajo" por lo tanto, el residuo industrial es manejado según lo estipula este decreto.

#### **1.2.4 Situación Actual de Escoria de Horno Eléctrico**

Una vez producida la escoria es depositada en un patio especialmente diseñado para ello, donde se enfría a temperatura ambiente y/o refrigeración con agua para luego ser retirado por una empresa externa, que la transporta y la trata. El tratamiento que se le da a la escoria es con el fin de recuperar el metal de Fe que contiene y el árido de residuo es utilizado como materia prima de hormigones o carreteras.

La característica más importante y preocupante de la escoria en materia ambiental es debido a los metales pesados que posee, éstos están en concentraciones trazas, sin embargo son elevadas en relación a la concentración de los mismos en el suelo. La ventaja es que están ligados fuertemente a la matriz y no lixivian fácilmente, evitando el

problema de contaminación de aguas subterráneas y /o superficiales. (D.M Proctor y col, 2000)

Los análisis químicos realizados entre 2012 y 2013 determinan que los metales pesados de mayores concentraciones son cobre y cromo. Es por esto que se decide centrar el interés y el estudio en estos dos metales.

### **1.3 Objetivos e Hipótesis**

#### **1.3.1 Hipótesis**

Las variables de tiempo, carga, oxígeno disuelto, carbón escoria y temperatura durante la etapa de Afino del proceso de fundición de chatarra se pueden controlar para disminuir la concentración de Cr y Cu en la escoria producida en el horno eléctrico.

#### **1.3.2 Objetivo general**

Determinar la concentración de Cr y Cu en el residuo y proponer las variables a manipular en el proceso productivo que permitan disminuir la concentración de metales en la escoria.

#### **1.3.3 Objetivos específicos**

- ✓ Determinar las concentraciones de Cr y Cu en el inicio y final del Afino y discutir las posibles diferencias de concentración durante la etapa.
- ✓ Realizar un seguimiento de las variables de tiempo, carga, oxígeno disuelto, carbón escoria para relacionarlos con la concentración de ambos metales en la escoria producida.

- ✓ Definir estadísticamente las variables posibles a controlar con el fin de disminuir la concentración Cr y Cu en la escoria.
- ✓ Discutir teóricamente los resultados obtenidos.
- ✓ Comparar con normas internacionales sobre límites permitidos de metales en suelos de uso industrial o comercial.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materiales y Reactivos

- ✓ Tubos de Teflón® para digestión ácida, PFA 55mL.
- ✓ Matraces de aforo de 100 mL.
- ✓ Tubos de centrifuga de 15 mL.
- ✓ 60 envases plásticos de polietileno para muestra.
- ✓ 60 envases plásticos de polietileno para extracto ácido de digestión.
- ✓ Vasos precipitados de 50 mL.
- ✓ Probeta de 10 mL.
- ✓ Micropipeta de 100 a 1000  $\mu$ L.
- ✓ Micropipeta de 1 a 10 mL.
- ✓ Espátula.
- ✓ Navecillas.
- ✓ Jeringas de 10 mL.
- ✓ Filtros 0,45  $\mu$ m
- ✓ Ácido nítrico Suprapur® Merck, 65%.
- ✓ Agua desionizada MilliQ 18,2  $\mu$ S  $\text{cm}^{-1}$ ,

### 2.2 Aparatos e Instrumentos

- ✓ Moledora Retsch modelo RS200.
- ✓ Tamiz de 75 y 63  $\mu$ m
- ✓ Balanza analítica Shimadzu. modelo AUX220.
- ✓ Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Shimadzu, modelo AA-6800.
- ✓ Microondas de digestión ácida MARSXpress5™
- ✓ Centrifuga Boeco. Germany . Modelo U-320.



## **2.3 Métodos**

### **2.3.1 Selección y recolección de muestras**

Las muestras de escoria se pueden tomar directamente del horno o recurrir al sector de almacenamiento y enfriamiento pasajero que se encuentra habilitado en la planta. En este trabajo se decide extraer la muestra directamente desde el horno ya que se analiza la diferencia que existe entre la escoria producida al comienzo de la etapa de Afino y al final de ésta. Por lo tanto, se obtuvieron dos muestras por cada colada. Para hacer un seguimiento en el tiempo del residuo se registraron 31 coladas durante junio y julio de 2014, se trató de recuperar 4 muestras por semana pero este número varió debido a que la toma de ellas estaba totalmente restringida por la disponibilidad de los trabajadores y las contingencias diarias.

### **2.3.2 Toma y Procesamiento de Muestra**

Específicamente cada muestra se extrajo del horno eléctrico con la ayuda de un robot llamado manipulador, éste es manejado desde un púlpito para conseguir los datos de temperatura y grado de acero durante el comienzo y final del Afino. El manipulador se compone de un motor con dos ruedas y una lanza de unos 2 metros de largo que está protegida por una gruesa cubierta de cartón comprimido que ingresa por una compuerta del horno, una vez adentro, la lanza identifica los datos que se pueden leer directamente en los computadores del púlpito. La muestra del residuo se recoge desde lo que queda adherido a la cubierta de cartón. La escoria se enfría a temperatura ambiente y luego se tritura a 1500 rpm durante 1 minuto en una moledora instalada en el lugar. Finalmente se pasa por un tamiz de 75  $\mu\text{m}$ , almacenándola en frascos previamente lavados según el protocolo detallado en sección 2.3.3 y rotulados con el número de colada e indicando si corresponde al inicio o final del Afino.

- ✓ Condiciones instrumentales

Moledora Retsch modelo RS200, 1500 revoluciones por minuto durante 1 minuto.

### **2.3.3 Protocolo de Lavado de Material**

Cada material que tiene contacto con el residuo sólido debe lavarse de acuerdo al siguiente protocolo:

- ✓ Lavar con detergente Extran®Merck y enjuagar con agua potable.
- ✓ Enjuagar cinco veces con agua destilada.
- ✓ Dejar con ácido nítrico al 10 % durante 48 horas todo el material.
- ✓ Retirar material del ácido de lavado.
- ✓ Enjuagar 10 veces con agua destilada.
- ✓ Enjuagar 10 veces con agua desionizada.

### **2.3.4 Preparación de Reactivos y Curvas de Calibración**

- ✓ Ácido nítrico 10%: Se midieron 154 mL de Ácido nítrico Suprapur® Merck al 65%, en una probeta de 100 mL, luego se trasvasijó a un matraz y se aforó hasta 1 L con agua desionizada. Se repitió el procedimiento hasta completar un total de 3 litros de ácido diluido.
- ✓ Ácido nítrico 2% : Las curvas de calibración de ambos metales se realizaron ocupando como solvente ácido nítrico 2%, para prepararlo se midieron 31 mL de ácido nítrico Suprapur®Merck al 65% en una probeta de 100 mL, luego se trasvasija a un matraz de 1 litro aforando con agua desionizada.
- ✓ Curvas de Calibración Cr y Cu: Se midió una alícuota de 500 µL desde un estándar de 1000 mg/L del metal (Titrisol ®Merck), luego se aforó en un matraz de 50 mL. La solución resultante de 10 mg/L posteriormente se ocupó como

solución patrón para las diferentes diluciones de la curva de calibración. Para concentraciones de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 y 0,7 mg/L, se midieron alícuotas de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 mL, respectivamente, se depositaron en matraces de 100 mL y se aforó con ácido nítrico 2%. Las soluciones se midieron en Espectrofotómetro de Absorción Atómica en Llama y sus condiciones instrumentales se indican en la Tabla 5.

Las curvas de calibración de cada metal arrojaron los siguientes parámetros analíticos:

Tabla 3: Parámetros Analíticos de Curvas de Calibración para Cu y Cr.

Parámetro	Cromo (mg/L)	Cobre (mg/L)
Rango Lineal	[0,0324 - 0,7]	[0,0436 - 0,7]
LD	0,0107	0,0144
LC	0,0324	0,0436

### 2.3.5 Extracción de Metales desde Escoria de Horno Eléctrico a través de Digestión Ácida.

El modo de extracción que se utilizó está basado en el método EPA 3051A "*Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*" y se describe a continuación:

En el laboratorio se tamizaron por segunda vez las muestras con un tamiz de luz de malla de 63  $\mu\text{m}$  y se almacenaron en envases de polietileno en un lugar seco y a temperatura ambiente hasta su tratamiento.

En series de 8 muestras, se masaron 0,25 gramos de residuo sobre navecillas plásticas, utilizando una balanza analítica. Los residuos sólidos se agregaron a tubos

especiales para digestión y, con una probeta, se añadieron 10 mL de HNO<sub>3</sub> 65% en cada uno. Se selló cada tubo con una contratapa y una tapa rosca. Finalmente se ordenan en una plataforma giratoria e ingresan al horno microondas bajo condiciones de trabajo específicas.

Terminado el proceso de digestión se traspasó el residuo a un vaso de precipitado 10 mL y luego a tubos de centrifuga. Las muestras fueron centrifugadas por 30 min a 3000 rpm. El sobrenadante se recuperó de los tubos de centrifuga ocupando jeringas de 5 mL y se filtró con una membrana de 0,45 µm. La solución filtrada se aforó en matraces de 100 mL con agua desionizada. Se repitió el proceso 8 veces para completar el total de muestras y se sometió al mismo procedimiento un blanco que, debido a que no hay acceso a una muestra de escoria sin metales, es solamente el solvente.

Finalmente las soluciones se almacenaron en botellas de polietileno y se mantuvieron a 4°C para su posterior medición.

#### ✓ Condiciones instrumentales

El equipo para la digestión ácida de alta resolución es un microondas marca MARSXpress5™, éste se compone de una plataforma giratoria que contiene mangas protectoras de kevlar, diseñadas para un rápido enfriamiento de las muestras, que pueden soportar hasta 40 tubos recubiertos de Teflón® PFA de 55 mL. Sin embargo, en la práctica se utilizan 8 tubos. La tecnología registra constantemente la temperatura de todos los vasos con un sensor de alta sensibilidad (<http://cem.com>).

Las condiciones del proceso de digestión (Tabla 4) corresponden al método EPA 3051-A y se indican a continuación:

Tabla 4: Condiciones de ajuste de Microondas en proceso de Digestión Ácida de las muestras.

Potencia Max	% Potencia	Tiempo	Temperatura	Mantenimiento	Enfriamiento
800 W	100 %	11 min	175°C	15 min	15 min

### 2.3.6 Medición de Metales de Escoria de Horno Eléctrico por Espectrofotometría de Absorción Atómica en Llama.

Las soluciones se midieron en un equipo de Espectrofotometría Absorción Atómica. El rango lineal de las curvas de calibración (Tabla 3) determinó la dilución para las muestras muy concentradas. Finalmente, los tubos especiales para el equipo se instalan en una mesa giratoria donde un *autosampler* succiona una alícuota dirigida al equipo de absorción.

#### ✓ Condiciones instrumentales

Se utilizó un equipo de Absorción Atómica Shimadzu modelo AA-6800 que tiene acoplado un equipo autosampler ASC-6100 para una mayor eficiencia y rapidez tratándose de múltiples muestras. El software utilizado para el análisis de datos fue "WizAArd". Las lámparas de cátodo hueco para Cu y Cr se deben instalar detallando la posición en el software, la capacidad del equipo es para 8 lámparas diferentes. Las lámparas son de cátodo hueco que emiten longitudes de onda específicas para cada metal. Para atomizar la muestra, el equipo cuenta con dos tipos de atomizadores, el de llama y horno. Para este trabajo se ocupó el atomizador en llama. En la Tabla 5 se indican las condiciones experimentales para el análisis de las soluciones. Finalmente, en la Fig. 7 se presenta un esquema del procedimiento experimental para las muestras de Escoria de Horno Eléctrico.

Tabla 5: Condiciones instrumentales para medición de Cr y Cu en equipo de Espectrometría de Absorción Atómica.

Parámetro	Cr	Cu
Longitud de onda	357,9 nm	324,8 nm
Tipo de Llama	Aire/acetileno	Aire/Acetileno
Tipo de Lámpara	Inversión	Inversión



Figura 7: Diagrama de Extracción de Metales Pesados en Escoria de Hornos Eléctricos.

## **2.4 Procedimiento Estadístico**

Con el objetivo de encontrar relación entre las variables del proceso productivo (Tiempo, Carga, Oxígeno, Carbón y Temperatura) y las concentraciones finales de cada metal en escoria de horno de arco eléctrico, se realizó un análisis de regresiones lineales múltiples, como se detalla a continuación:

### **2.4.1 Evaluación de Normalidad de las concentraciones finales de Cr y Cu.**

Antes de aplicar los análisis paramétricos comunes se debe evaluar el supuesto de normalidad de los datos de concentraciones finales. Se llevó a cabo una prueba de Shapiro-Wilcoxon para evaluar si los datos se ajustan a la distribución normal, utilizando el programa de libre circulación *Past*. Los resultados indican que los datos no son normales por lo que se transformaron usando el inverso del valor, con esta variación al repetir el análisis éste indicó que los datos se ajustan significativamente a la distribución normal, permitiendo así el análisis de regresión múltiple.

### **2.4.2 Evaluación de Colinealidad entre Variables predictivas**

Para evitar colinealidad de las variables, se generó una matriz de correlaciones de Pearson, descartando la incorporación de pares de variables predictivas que se relacionan fuertemente (es decir,  $r$  de Pearson  $> 0,7$ ) y por lo tanto, asegurando la ortogonalidad de las variables predictivas. La matriz de correlaciones se analiza con el *software* estadístico *Past* (datos Anexo 2). La parte superior de la matriz indica el nivel de significancia del coeficiente de correlación y en la parte inferior el coeficiente de correlación de Pearson.



Tabla 6: Matriz Múltiple para las variables predictivas del proceso productivo de Acero en HE, se indican los valores de p (arriba diagonal) y coeficiente de correlación de Pearson (abajo diagonal).

	Tiempo	Carga	Oxígeno	Carbón	Temp
Tiempo	0,000	0,933	0,889	0,423	0,848
Carga	-0,017	0,000	0,392	0,144	0,611
Oxígeno	-0,028	0,168	0,000	0,602	0,482
Carbón	0,158	-0,283	0,103	0,000	0,376
Temp	-0,038	0,100	0,139	0,174	0,000

En la tabla 6 se puede observar que los valores de r son bajos (valores bajo la diagonal de ceros). Esto indica que ninguna variable tiene concordancia con otra, por lo tanto, se pueden combinar libremente pares de variables para su análisis de regresión múltiple.

#### 2.4.3 Análisis de Variables para la concentración de Cr y Cu.

Para evaluar relaciones entre variables predictivas y la concentración de metales se llevaron a cabo regresiones lineales múltiples. Para evitar la sobreparametrización, se realizaron 15 modelos candidatos, con combinaciones de 1 o 2 variables predictivas cada uno, usando las 5 variables anteriormente mencionadas, totalizando 15 combinaciones posibles. Los resultados se muestran en una tabla para cada elemento que contiene el número de parámetros de cada modelo (k), el  $R^2$  ajustado y el valor de significancia (p). Los datos se analizaron con el *software* estadístico R. Sólo para aquellos modelos de Cr que resultaron significativos ( $p \leq 0,05$ ), se realizó un segundo análisis de selección del mejor modelo mediante el Criterio de Información de Akaike, (AIC, por su sigla en inglés, Akaike, 1974).

### III. RESULTADOS

#### 3.1 Análisis Químico.

A continuación se muestran figuras que indican la concentración de cromo y cobre en Escoria de Horno Eléctrico al inicio y final de la etapa de Afino (Anexo 1).

##### 3.1.1 Concentraciones de Cr al Inicio y Final de la etapa de Afino para Escoria de Horno Eléctrico.

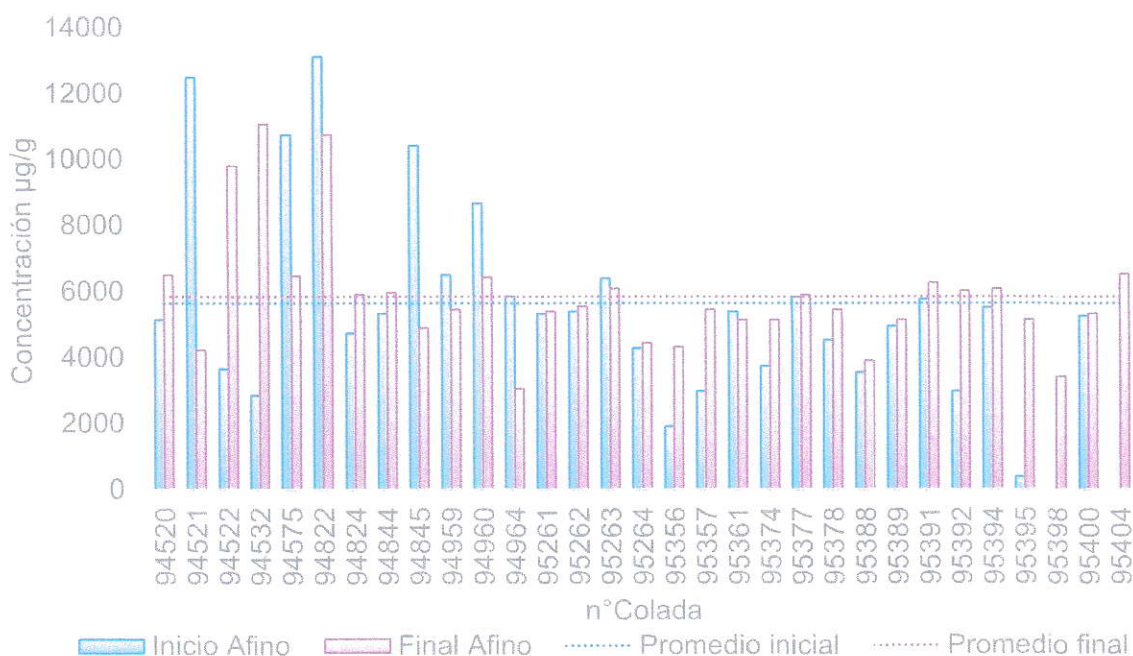


Figura 8: Concentración de Cromo en Escoria de Horno Eléctrico al inicio y final de la etapa de Afino para 31 coladas.

En la figura 8 se observa que la mayoría de las concentraciones de cromo al final de la etapa de afino son mayores que al comienzo. En el 74% de los casos (23/31) se

cumple que la diferencia de concentraciones finales menos iniciales es positiva y se observa que ésta diferencia entre cada colada está en un rango muy amplio, notando que la menor es de 63  $\mu\text{g/g}$  en las coladas 95261, 95377, 95400 y la mayor diferencia es de 8216  $\mu\text{g/g}$  en la colada 94532.

Las 8 coladas restantes : 94521, 94575, 94822, 94959, 94964, 94845, 94960 y 95361 se comportan muy diferentes a las demás, debido a que su concentración inicial es mayor que la concentración al final de la etapa, es decir, la diferencia de concentración es negativa. El hecho de que el 26% de las coladas (8/31) queden fuera de la tendencia del comportamiento general se puede atribuir a una característica inherente a este tipo de procesos donde la materia prima es inmensamente heterogénea y el control de lo que se agrega a la cesta es muy grueso. Además al grado de acero para 20 coladas es 1542, mientras que para las 11 coladas restantes el grado varía en 1036 (5), 1038 (3), 1020(2) y 1011(1). Conociendo lo anterior justamente 7 de las 8 coladas que se comportan diferentes caen dentro de esas 11 que producen un grado de acero distinto a la mayoría analizada.

El promedio de las concentraciones iniciales de cromo es 5642  $\mu\text{g/g}$  de residuo mientras que el de las concentraciones finales de cromo es de 5841  $\mu\text{g/g}$ . Por lo tanto, el aumento de concentración que se produce en el corto tiempo del Afino (8 minutos aprox) es de 200  $\mu\text{g/g}$  en promedio.

### 3.1.2 Concentraciones de Cu al Inicio y Final de la etapa de Afino para Escoria de Horno Eléctrico.

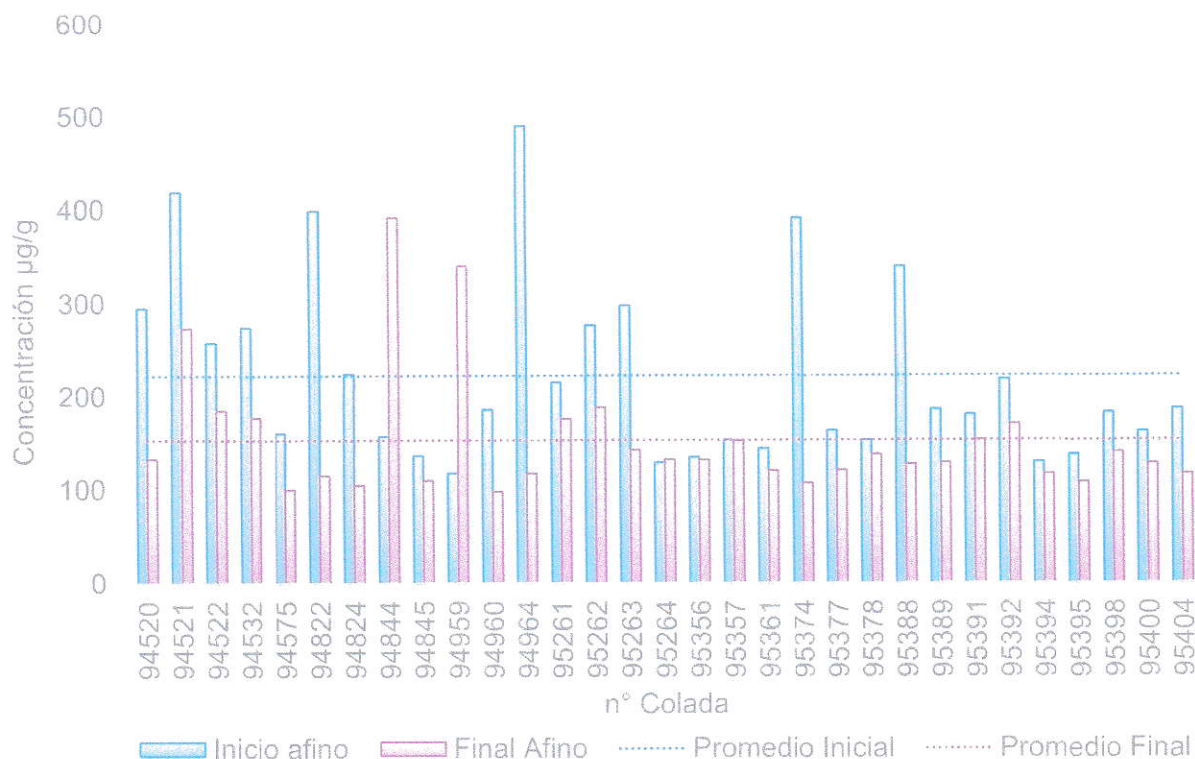


Figura 9: Concentración de Cobre en Escoria de Horno Eléctrico al inicio y final de la etapa de Afino para 31 coladas.

En la figura 9 se observa que la tendencia al comienzo de la etapa de Afino es de mayor concentración de cobre en la escoria que al final de la etapa. Este comportamiento, es opuesto al de cromo.

En general, las diferencias de concentración de todas las coladas son negativas (90% del total). La mayor diferencia se encontró en  $-373 \mu\text{g/g}$  y la menor fue de  $-1 \mu\text{g/g}$ . Mostrando una variabilidad relativamente estrecha en comparación a la de cromo. Las

únicas 3 diferencias de concentración positivas son de 235 µg/g, 222 µg/g y 3 µg/g para las coladas 94844, 94959 y 95264, respectivamente.

El promedio de concentración inicial de cobre es de 223 µg/g y el promedio de la concentración final es de 153 µg/g en el residuo. Lo que entrega una disminución general de la concentración de cobre entre el comienzo y final del Afino de 70 µg/g.

### 3.1.3 Comparación Estándar Internacional

De las figuras 8 y 9 se obtiene el promedio de las concentraciones finales de cada metal y se compara con algunos estándares internacionales de suelo para uso comercial.

Tabla 7 : Comparación de concentración final promedio de cobre y cromo en Escoria de Horno Eléctrico con estándar de Suelo de Holanda, Canadá, Australia y Sudáfrica.

Metal [µg/g]	Promedio Muestras	Norma Holanda <sup>(1)</sup>	Norma Canadá <sup>(2)</sup>	Norma Australia <sup>(3)</sup>	Norma Sudáfrica <sup>(4)</sup>
Cr	<b>5864</b>	380	630	500	40
Cu	<b>153</b>	190	4000	5000	19000

<sup>(1)</sup> *Soil remediation intervention values for metals. Values for soil have been expressed as the concentration in a standard soil (10% organic matter and 25%clay).*

<sup>(2)</sup> *Soil Quality Guideline of Human Health / Land Use: Commercial.*

<sup>(3)</sup> *Health Investigation Level/ Land use: Commercial/Industrial.*

<sup>(4)</sup> *Soil Screening Values for Metals and Organics/Land use: Commercial/Industrial.*

De lo anterior se puede inferir que, en las condiciones actuales de trabajo, el nivel de cobre está en un rango muy por debajo de los niveles permitidos para uso de suelo comercial para todas las normas comparadas. Sin embargo, resultaría muy difícil lograr

la concentración máxima permisible de cromo total para los estándares internacionales de la tabla 7.

Finalmente, se determina el rango que incluyen las concentraciones iniciales y finales de ambos metales de la escoria porque al considerar que es el resultado de 30 coladas tomadas esporádicamente en un periodo de tiempo de 2 meses en que la producción ha sido prácticamente constante (60 ton/ h) para los futuros análisis se deberían esperar resultados dentro de los límites señalados en la tabla 8. Se define el rango incluyendo todos los valores de concentraciones obtenidos (iniciales y finales), porque el tiempo de la etapa de afino podría variar, aunque no es común. Así se incluyen todos los posibles resultados en diferentes escenarios, desde el minuto cero al minuto 8 de la etapa de Afino.

Tabla 8: Rango de Concentraciones de cromo y cobre en Escoria de Horno Eléctrico.

	Máximo [µg/g]	Mínimo [µg/g]
Cr	13127	371
Cu	490	98

De lo anterior, hay que destacar que las concentraciones mínima y máxima de cobre obtenidas en el total de las muestras están muy por debajo de las normas de Holanda, Canadá, Australia y Sudáfrica. En relación al valor mínimo de concentración de Cromo alcanzado este cumple con las normas holandesa, canadiense y australiana (380,630 y 500 µg/g) no así para la sudafricana (40µg/g).

### 3.2 Análisis Estadístico

A continuación se indican los resultados del análisis estadístico que relaciona la concentración final de cada metal con las diferentes combinaciones de las variables del proceso.

#### 3.2.1 Análisis de Variables para Cromo.

La siguiente tabla indica los valores de la relación de cada variable del proceso con la concentración final de cromo.

Tabla 9: Valores de k, R<sup>2</sup> y p para todos los modelos posibles con las variables de Tiempo, Carga, Oxígeno disuelto, Carbón y Temperatura en relación a la concentración final de Cromo en Escoria de Horno Eléctrico.

Modelo	k	R <sup>2</sup> ajustado	p
cromo~tiempo	3	-0,034	0,782
cromo~carbón	3	0,035	0,167
cromo~carga	3	-0,025	0,579
cromo~temp	3	-0,035	0,915
cromo~oxppm	3	0,162	0,018
cromo~tiempo+carbón	4	0,024	0,282
cromo~tiempo+carga	4	-0,057	0,762
cromo~tiempo+temp	4	-0,064	0,853
cromo~tiempo+oxppm	4	0,120	0,077
cromo~carbón+carga	4	0,024	0,282
cromo~carbón+temp	4	0,003	0,365
cromo~carbón+oxppm	4	0,239	0,013
cromo~carga+temp	4	-0,054	0,753
cromo~carga+oxppm	4	0,155	0,046
cromo~temp+oxppm	4	0,137	0,056

Los valores de R<sup>2</sup> ajustado representados en la tabla 9, en general son muy bajos, obteniendo los mayores valores de coeficiente de determinación para los siguientes modelos; cromo/carbón+oxppm (R<sup>2</sup>=0,239); cromo/oxppm (R<sup>2</sup>=0,162);

cromo/carga+oxppm ( $R^2=0,155$ ), cromos/temp+oxppm ( $R^2=0,137$ ) y cromos/tiempo+oxppm ( $R^2=0,120$ ). Éstos modelos coinciden con los mejores valores de significancia y estos son  $p=0,013$ ;  $p=0,018$ ,  $p=0,046$ ,  $p=0,056$  y  $p=0,077$  respectivamente. Con esto se determinan 5 modelos significativos, de ellos se seleccionó el que mejor se ajustó a los datos de concentración final según un segundo criterio que es la determinación de AICc corregido. El AICc se diferencia del AIC porque corrige el valor pequeño de muestras ( $n \leq 30$ ).

Tabla 10: Valores de AICc y  $\Delta AICc$  para los modelos candidatos predictivos de concentración final de Cr.

Modelos	k	AICc	$\Delta AICc$
cromo~oxppm	3	-499,842	0,000
cromo~temp+oxppm	4	-497,404	2,438
cromo~carbón+oxppm	4	-482,687	17,155
cromo~tiempo+oxppm	4	-481,840	18,002
cromo~carga+oxppm	4	-479,874	19,968



### 3.2.2 Análisis de Variables para Cobre.

La siguiente tabla indica los valores de la relación de cada variable del proceso con la concentración final de cobre.

Tabla 11: Valores de k, R<sup>2</sup> y p para todos los modelos posibles con las variables de Tiempo, Carga, Oxígeno, Carbón y Temperatura en relación a la concentración final de Cobre en Escoria de Horno Eléctrico.

Modelo	k	R <sup>2</sup> ajustado	p
cobre~tiempo	3	0,018	0,228
cobre~carbón	3	-0,023	0,563
cobre~carga	3	0,145	0,022
cobre~temp	3	-0,023	0,574
cobre~oxppm	3	-0,036	0,958
cobre~tiempo+carbón	4	-0,022	0,507
cobre~tiempo+carga	4	0,147	0,049
cobre~tiempo+temp	4	0,051	0,188
cobre~tiempo+oxppm	4	-0,015	0,461
cobre~carbón+carga	4	0,118	0,075
cobre~carbón+temp	4	-0,043	0,677
cobre~carbón+oxppm	4	-0,064	0,854
cobre~carga+temp	4	0,154	0,040
cobre~carga+oxppm	4	0,125	0,067
cobre~temp+oxppm	4	-0,061	0,848

En tabla 11 se observa que el total de valores para R<sup>2</sup> son bajos para la relación de las variables con Cu, resultando los mejores 0,154 y 0,145 para los modelos de cobre/carga+temp y cobre/carga. Los valores de p más pequeños resultan para los mismos modelos anteriores, con p=0,040 y p=0,022, respectivamente. Mientras que el resto de los modelos toman valores muy altos para p.

## IV. DISCUSIÓN

### 4.1 Aumento de concentración de Cromo al final de la etapa de Afino.

Empíricamente se comprueba que al momento de cargar las cuatro cestas que forman una colada, existe una preselección por parte de los trabajadores que preparan las cestas. Desde la carga rápida o industrial ingresan unas piezas gigantes y macizas de alto contenido de cromo, llamadas bolas de molienda, que se agregan a la carga en la mayoría de las coladas excepto para ciertos grados de acero, como por ejemplo, el SAE1020, que son tipos de acero que deben tener un bajo porcentaje de cromo.

El cromo como elemento se caracteriza por un alto punto de fusión  $1907^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, el Óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tiene un punto de fusión aun mayor  $2260^{\circ}\text{C}$ . La solución para recuperarlo como líquido, ya que a la temperatura de trabajo ( $1700^{\circ}\text{C}$ ) se encuentra en estado sólido, es agregar óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaF}_2$  a la solución del baño de acero. Éstos compuestos tienen bajos puntos de fusión ( $1720^{\circ}\text{C}$ ,  $2030^{\circ}\text{C}$  y  $1420^{\circ}\text{C}$ , respectivamente) son llamados "fundentes" y al mezclarlos con otros compuestos disminuye el punto de fusión de la solución total. (E. Petrorius, 2000).

Como se puede ver en la figura 10, la mayor temperatura de la colada se registra durante la etapa de Afino. Es por esto que debido a la alta densidad y la baja superficie de contacto de las bolas, éstas se funden durante esta etapa, ya sea porque alcanzan la temperatura necesaria para su fusión y/o porque durante el proceso paulatinamente fueron adquiriendo la energía hasta lograr al final del proceso la temperatura necesaria, produciéndose así un aumento de la concentración del metal al final de la etapa de Afino.

coladas 94575, 94822 y 94960 con 10746, 13127 y 8683  $\mu\text{g/g}$  al inicio y 6467, 10746 y 6435  $\mu\text{g/g}$  al final, respectivamente. Al prescindir de esos datos se obtiene un promedio de concentración inicial de 5041  $\mu\text{g/g}$  y de concentración final de 5623  $\mu\text{g/g}$ , obteniendo un aumento promedio de concentración en la etapa de Afino de 600  $\mu\text{g/g}$  aprox. Este valor se ajusta en mayor medida al comportamiento general.

#### **4.2 Disminución de la Concentración de Cobre al final de la etapa de Afino.**

Una de las razones de que exista menor concentración de Cu que de Cr en una misma colada es por su bajo punto de fusión (1084,62 °C), por lo tanto, a menor temperatura, el Cu cae rápidamente al baño de acero, registrándose una menor concentración de este metal en relación al cromo en todas las muestras.

Esta explicación del menor punto de fusión se puede extender a que durante el afino aumenta drásticamente la temperatura en un corto tiempo con esto se puede considerar que el cobre termina de fundir en esta etapa y ésta podría ser una explicación de la pequeña diferencia que existe entre la muestra del inicio de la etapa de afino y la del final.

Luego, la forma para controlar la concentración de Cu durante el proceso es por dilución, agregando más chatarra al baño de acero en el caso que los rangos del grado estén elevados, este procedimiento se comprueba empíricamente por visitas e investigación del proceso en terreno. Esto entrega como primera aproximación, que el cobre se ajusta estrechamente con la carga y no con alguna otra variable manejable en el proceso de formación de escoria.

Se realiza el mismo procedimiento estadístico que el caso de cromo para comprobar la teoría de otra manera.

### 4.3 Análisis Teórico Variables de Proceso.

#### 4.3.1 Tiempo de Trabajo

El tiempo total de trabajo del ciclo de operación del proceso de fundición es llamado *Tap-to-Tap* ( $t_{TTT}$ ) y tiene las etapas de carga del horno, fundición, afino, eliminación de escoria, Horno cuchara, y retorno al horno (E. Pretorius y H.Oltmann, 2000):

$$t_{TTT} = t_{P\ on} + t_{P\ off}$$

Donde:

$t_{P\ on}$  = Tiempo de consumo de energía constante.

$t_{P\ off}$  = Tiempo en que el consumo de energía se detiene.

En el caso de tiempo encendido ( $t_{Pon}$ ) corresponde al tiempo total (min) en que la fuente de energía del horno está encendida, específicamente durante el proceso de fundición y afino.

El tiempo apagado ( $t_{Poff}$ ) es una sumatoria de varias razones por las que el consumo de energía se detiene (SOS.Vol1, 2009):

$$t_{Poff} = t_{bkt} + t_{Tapping} + t_{Level} + t_{Prep} + t_T + t_{Others}$$

Donde:

$t_{bkt}$ : "*charging bucket*". Tiempo de carga de las cestas que forman una colada.

$t_{Tapping}$ : "*Tapping Time*". Tiempo de vaciado del baño de acero al horno cuchara.

$t_{level}$ : "*Scrap leveling*". Tiempo de nivelación de la chatarra.

$t_{Prep}$ : "*Bucket Preparation*". Tiempo de preparación de la cesta.

$t_T$ : "*Temperature measurement*". Tiempo de medición de la temperatura.

$t_{Others}$ : "*Other delays*". Tiempo de retrasos por contingencias no controladas o mantención.

El tiempo total ( $t_{TTT}$ ) de las coladas obtenidas varía entre 52 y 59 minutos. Exceptuando una sola, la colada 94522 que demoró 139 minutos. Esto se puede atribuir a algún problema técnico del día o mantención en el proceso.

#### 4.3.2 Carga de Colada

Las cargas de chatarra, en general, se pueden representar de la siguiente manera:

Tabla 12: Distribución de Peso en las diferentes cestas para una colada promedio.

Patio de chatarra	Cal Calcítica	Cal Dolomítica	Carga Carbón	Toneladas
1°cesta	1,3	-	0,1	25,5
2°cesta	-	1,1	-	18,9
3°cesta	-	-	-	15,2
4°cesta	-	-	-	8,9
<b>Carga Total</b>				<b>68,5</b>

El orden de adición de la cal y el carbón difiere según el operador de la grúa que prepara las cestas de chatarra. El rango de las cargas en las coladas analizadas va desde 65,1 hasta 70,3 toneladas. Lo importante de destacar es que en algunos casos la adición de carbón en la cesta depende de la disponibilidad y características de la carga de chatarra (podría tener alto porcentaje de carbón), sin embargo, en términos generales se agrega en la cesta y se complementa con una inyección durante la fundición.

### **4.3.3 Oxígeno Total**

En el proceso se destacan dos fuentes principales de oxígeno:

Oxígeno desde el aire: Es el que está disponible desde la infiltración del aire. Se considera este oxígeno como el que solo reacciona en la fase gas, particularmente para en la post combustión, por lo tanto, no tiene efecto en la decarburización, oxidación del hierro, oxidación de metales no deseados, etc. Este valor no es calculado por lo que no se considera en el análisis de datos.

Oxígeno de las lanzas: Es el oxígeno se define como el disponible para reaccionar en la decarburización (SOS.Vol1, 2009).

En algunas operaciones el oxígeno es inyectado vía una lanza consumible que corta la chatarra. El oxígeno reacciona con la chatarra caliente y quema el hierro para producir un calor intenso que corta la chatarra. Una vez generado el acero fundido en el horno, el oxígeno puede ser lanzado directamente en el baño. Este oxígeno reaccionara con varios componentes en el baño incluyendo, Aluminio, Silicio, Manganeso, Fosforo, Carbón y Hierro (reacciones 1, 2, 3, 4 y 6). Todas estas reacciones son exotérmicas y suministran energía adicional a la eléctrica. Los óxidos metálicos que se forman terminaran en la escoria (E.Pretorius y H.Oltmann, 2000).

### **4.3.4 Carbón Escoria**

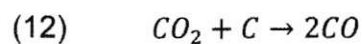
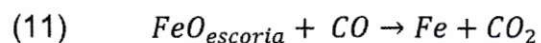
Con respecto a las fuentes de carbón en el proceso. Se tiene que la concentración de entrada tiene dos fuentes principales: la inyección de carbón a través de lanzas y en la carga de las primeras cestas. Además, se puede considerar el peso de los electrodos de grafito como fuente de carbón, ya que se van consumiendo con el uso. (SOS.Vol1, 2009). El carbón que se considera en los modelos es el que se inyecta con las lanzas

(kg/min), este es el que se agrega, exclusivamente en la etapa de Afino, ya que el que se agrega en las cestas es constante, 100 kg en todas las coladas analizadas.

El carbón inyectado se llama coque y tiene una composición química de un 86,1% de carbón, 4,3% material volátil, 8,3 % de "ash" que corresponde a una mezcla de CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1,3% de humedad. En ocasiones también pueden agregar Antracita que es más rico en C, contiene un 92,9%, un 3,9 % de material volátil, 2,9 % de "Ash" y 0,3 % de humedad.

En la etapa de Afino ocurre principalmente el proceso de "decarburiación", que se debe a la inyección de oxígeno, donde ocurren las reacciones 9 y 10.

Es importante destacar que existe una salvedad en estas dos reacciones mencionando que la reacción 10 es una expresión total de las dos reacciones siguientes (R. Morales y col, 2014):



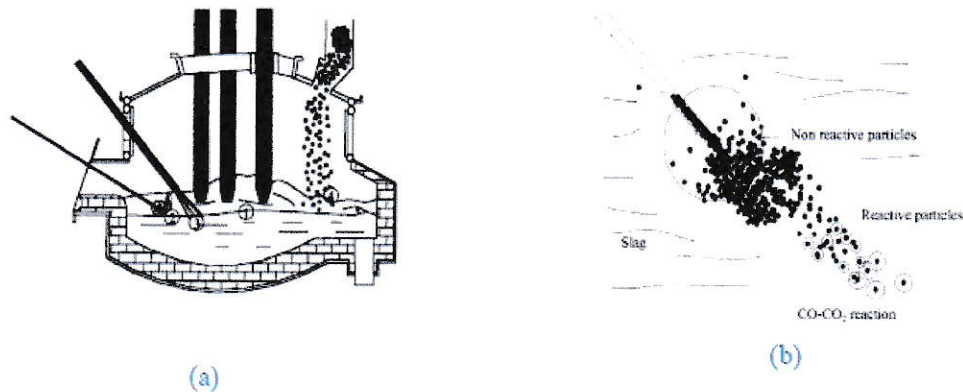


Figura 11: (a) Sistema de reacciones químicas. (1) Interfase metal-escoria, (2) interface carbón-escoria, (3) interface oxígeno-escoria y bolas de reducción directa. (b) Acercamiento de mecanismo de reacción para la reducción del óxido de hierro con partículas de carbón. Fuente: (R.Morales y col. año, 2014)

La reacción de carbón con oxígeno para producir CO dentro del baño resulta en una entrada significativa de energía al proceso y conduce a una reducción sustancial del consumo de energía eléctrica. La generación de CO dentro del baño es también la clave para lograr bajas concentraciones de gases disueltos (nitrógeno e hidrógeno) en el acero, ya que estos son expulsados afuera con el monóxido de carbono. (E.Pretorius y Oltmann, 2000). Además ayuda formar las burbujas que proporcionan la característica de espumosa a la escoria. En general, la cantidad de carga de carbón usada corresponderá a un balance de carbón/oxígeno, así como el productor de acero tratara de maximizar su producción de hierro (E.Pretorius y H.Oltmann, 2000).

#### 4.3.5 Equilibrio Carbón - Oxígeno

La inyección de oxígeno mejora la decarburización, el carbón para espumar la escoria y la energía química. La relación entre la tasa de oxígeno y el carbón (O/C) suministrado, así como el oxígeno (o FeO) y carbón que ya están presentes en el baño y escoria, determinarán el cambio en la composición durante el tiempo.



Según la ecuación 13, al disminuir la cantidad de oxígeno disuelto en la interfase baño de acero/escoria, disminuye la concentración de cromo en la escoria. Con esto se puede aproximar el valor de oxígeno disuelto que determina la menor concentración de Cr que en las condiciones actuales de trabajo se puede alcanzar en la escoria producida. En el Anexo 2 se realiza el cálculo de la menor concentración teórica obtenida, considerando la menor cantidad de oxígeno disuelto que se registra del total de coladas analizadas. Obteniendo un valor teórico de concentración de cromo de 4031  $\mu\text{g/g}$  y un valor empírico de 4317  $\mu\text{g/g}$ .

Finalmente para llegar a los estándares internacionales, reemplazando los valores resulta que la cantidad de oxígeno disuelto no debe superar los valores de 4,405; 7,598; 5,904 y 0,42 ppm, valores muy lejanos a los reales alcanzados en el proceso (110-985ppm). Por lo tanto se descarta la posibilidad de disminuir significativamente la concentración de cromo a través de la disminución de la variable de oxígeno disuelto.

#### **4.4.2 Modelos de Cobre**

Como base teórica en la figura 5, se muestra una relación entre temperatura (T) y energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), también llamado diagrama de Potencial de Oxígeno. Allí se puede relacionar la capacidad de oxidación o reducción de un óxido relativo a otros óxidos (E.T. Turkdogam, 1996). Resultando que la tendencia de todas las curvas de los óxidos, es de disminuir su estabilidad con el aumento de la temperatura. Esta disminución de la estabilidad se manifiesta como un aumento de la energía libre ( $\Delta G^\circ$ ). Además, específicamente la curva de  $\text{Cu}_2\text{O}$  es la que se encuentra sobre las demás, por lo tanto, es el óxido menos estable en comparación con los típicos óxidos que se forman en el proceso de fundición de chatarra. Con esto se establece que la afinidad de Cu con O es muy baja, es decir, es muy fácil remover el oxígeno desde el óxido

formado por el metal y, a su vez, el rango de temperatura a la que se trabaja (1700°C) indica un alto  $\Delta G^\circ$  (H.Oltmann, 2001). Así se descarta la posibilidad de manejar la concentración final del metal relacionando el residuo con las variables de Oxígeno disuelto y Temperatura.

Según lo observado en la tabla 11, la concentración de Cu en la escoria está directamente relacionada con la concentración existente en el baño de acero, es decir, en la carga de chatarra. El mejor valor de p de todos los modelos posibles es el de cobre~carga  $p=0,022$  y un  $R^2 = 0,145$ . Una vez comprobado que la variable carga es factor del modelo (ANOVA) y que valor de los coeficientes de "carga" e intercepto tiene un nivel de significancia alto, se obtiene la siguiente ecuación:

$$(14) \quad \frac{1}{[Cu]} = 4,8799 * \frac{1}{carga} - 0.06418$$

De esto se concluye que disminuyendo la carga de chatarra, la concentración de cobre disminuye sin embargo, en pro de la eficiencia del proceso, la tendencia en la realidad es a aumentar la carga de chatarra a fundir en menos tiempo.

Todos los valores de cobre caen dentro de las normas internacionales sobre metales pesados analizadas, sin embargo, se reemplaza el valor de la mayor carga registrada que es 70,3 toneladas que corresponde a la colada 94521 para determinar la mayor concentración teórica que aspira el proceso según el rango actual de la variable carga. Con esto resulta que la concentración de cobre teórico es de 191  $\mu\text{g/g}$  mientras que la concentración empírica registrada para esa misma colada es 133  $\mu\text{g/g}$ . (Anexo 2). De lo anterior se concluye que aun llegando a los valores más altos de carga actuales, la concentración de cobre no sobrepasará las normas internacionales mencionadas.

Finalmente, el Cobre es considerado un elemento “trampa”, junto con el Estaño, Arsénico y Antimonio porque no se pueden remover usando el método tradicional. Una selección cuidadosa de la chatarra, la principal fuente de estos elementos trazas en el acero fundido, constituye la única posibilidad de minimizar el contenido de este usualmente perjudicial elemento del acero (SteelManual, 2007).

## V. CONCLUSIONES

- ✓ Las concentraciones de cobre y cromo para escoria de horno de arco eléctrico varían entre 98-490  $\mu\text{g/g}$  y entre 371-13127  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.
- ✓ El análisis de variables muestra que la concentración final de cromo en la escoria se relaciona mejor con la cantidad de oxígeno disuelto en el acero ( $R^2=0,162$ ;  $p=0,018$ ). En tanto que la de Cu presenta mejor relación con la chatarra ( $R^2= 0,145$ ;  $p=0,022$ ).
- ✓ Las concentraciones finales de cromo de todas las coladas aumentan directamente con el oxígeno disuelto en el baño, debido a la baja energía libre de Gibbs para la formación del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , representado en la Figura 5.
- ✓ Las concentraciones finales de cobre aumentan directamente con la carga de chatarra por lo tanto, es de esperar que mientras más materia prima, mayor concentración de cobre se encuentre en la escoria.
- ✓ El aumento de cromo durante la etapa de Afino es de 200  $\mu\text{g/g}$  y puede atribuirse en parte a la rápida pérdida de masa en la escoria producto del Fe que cae al acero aumentando así la concentración de todos los elementos contenidos en ella. Otro factor importante es el incremento sustancial de la temperatura en esta etapa lo cual provoca la fusión de las bolas con alto contenido de cromo (Figura 10, pág.37). Finalmente, aumenta la concentración del óxido debido a la inyección de oxígeno en la interfase escoria/acero.
- ✓ La disminución de la concentración de cobre durante la etapa de Afino (70  $\mu\text{g/g}$ ) se puede atribuir a su bajo punto de fusión que en ésta etapa de mayor temperatura termina de fundirse y caer al baño. Además es un metal que no se recupera en la escoria ya que tiene muy baja afinidad con el oxígeno (figura 5).

- ✓ Al comparar los niveles de los metales contenidos en la Escoria de Horno Eléctrico con los estándares internacionales para uso de suelo comercial de Holanda, Canadá, Australia y Sudáfrica resulta que no supera la concentración máxima permitida para Cu pero sí para Cr.
- ✓ A partir del modelo obtenido para Cr y relacionándolo con los rangos que se manejan, aún con los menores valores de O<sub>2</sub> la concentración de Cr en escoria queda sobre los valores recomendados.
- ✓ Finalmente se encontró que la concentración final de los metales se correlaciona con al menos una de las cinco variables planteadas, generando con esto la sugerencia de manejar dentro de ciertos rangos los valores de las variables para así producir menores niveles de cromo y cobre en la escoria.

## VI. REFERENCIAS

- ✓ Acería ACI 012 y libro metalurgia, 2014.
- ✓ Akaike, H. A new look at the statistical model identification. *Automatic Control, IEEE Transactions on*, 19(6), 716-723, 1974.
- ✓ CANADA. Canadian Council of Ministers of the Environment. "Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health", 1999.
- ✓ CHILE. Ministerio de Salud. Decreto Supremo 148 titulado "Reglamento Sanitario de Manejo de Residuos Peligrosos". Junio 2004.
- ✓ D.M Proctor, K.A Fehling, E. C. Shay , J.L Wittenborn and J.J Green, C. Avent, R. D Bigham, M. Connolly, B. Lee, T.O. Shepker, M.A Zak. "Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and electric Arc Furnace Steel Industry Slags", 2000.
- ✓ E. Pretorius. "Introduction to Slag Fundamentals". Process Technology Group-LWB Refractories. Folletos de capacitación. EEUU. (2000)
- ✓ E. Pretorius and H. Oltmann. "EAF Fundamentals". Process Technology Group, LWB Refractories. Folletos de capacitación. EEUU (2000)
- ✓ E.T. Turkdogam. "Fundamentals of Steelmaking". The institute of Materials. pág.158. 1996.
- ✓ H. G. Oltmann. "Secondary Metallurgy:Tapping, Ladle Refining and Inclusions". Process Technology Group- LWB Refractories. Folletos de Capacitación. EEUU. (2001)
- ✓ H.Oltmann and E.Pretorius. "Simulation of the Refining Stage of the EAF Process". Folletos de Capacitación, EEUU, 2002.
- ✓ J.L Enríquez Berciano, E. Tremps Guerra. "Monografías sobre Tecnología del Acero. Parte II. Metalurgia Secundaria".España. 2007.
- ✓ M. Degner, R. Fandrich, G. Endemann, J.T Ghenda, K. Letz, H.B. Lungen, I. Steller, H.J Wieland y A. Winkhold. "Steel Manual". Verlag Stahleisen. Alemania. 2007.
- ✓ R. Fortes , R.Costa, R. Azambuja, F.Puchalsky, C.Silva, C.Gioppo. "Scrap Optimizer System". Volumen 1. Folleto de Capacitación. 2009.

- ✓ R. Morales, M. Macias, R. G. Lule and F. López. "Mathematical Simulation of Multiphase Steelmaking Reactions in the Electric Arc Furnace". México, 2014.
- ✓ ToxStrategies, Inc. "Human Health Risk Assessment for Iron And Steel Slag", California, USA. 2011.
- ✓ Ya. A. Stankevich, V. I. Timoshpol'skii, N.V. Pavlyukevich, M. G. German y P. S. Grinchuk. " Matemathical Modeling of the heating and melting of metal charge in an electric arc steel making furnance", 2009.

Páginas web consultadas:

- ✓ El Acero en Chile, Ediciones Especiales, El Mercurio de Valparaíso, 2011, Chile. [en línea]. <<http://tematicas.cl/ee/wp-content/uploads/2012/05/aceros2011.pdf>>
- ✓ <<http://www.gerdau.cl/sobre-gerdau-chile>>
- ✓ Punto de Fusión del hierro. <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/26/iron>>
- ✓ Punto de Fusión del cromo. <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/24/chromium>>
- ✓ Punto de Fusión del cobre. <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper>>

### ANEXO 1

La siguiente tabla contiene los valores de concentración de cromo y cobre de muestras de escoria de diferentes coladas tomadas durante 2 meses desde un horno de arco eléctrico para el inicio y final de la etapa de Afino.

Tabla 1: Concentraciones iniciales y finales de Cr y Cu de 31 muestras de escorias de horno de arco eléctrico.

Número de Colada	Cr		Cu	
	inicio [ug/g]	final [ug/g]	inicio [ug/g]	final [ug/g]
94520	5133	6498	295	133
94521	12492	4213	419	274
94522	3641	9794	258	185
94532	2848	11063	275	177
94575	10746	6467	161	100
94822	13127	10746	400	115
94824	4721	5895	224	105
94844	5324	5959	157	392
94845	10429	4879	137	110
94959	6498	5451	118	340
94960	8683	6435	186	98
94964	5863	3038	491	117
95261	5324	5387	216	176
95262	5387	5546	277	188
95263	6403	6086	298	143
95264	4276	4435	129	132
95356	1895	4308	135	132
95357	2975	5451	153	152
95361	5387	5133	144	120
95374	3737	5133	392	107
95377	5832	5895	163	121
95378	4530	5451	153	138
95388	3546	3895	340	127
95389	4943	5133	186	129
95391	5768	6276	181	153
95392	2975	6022	218	170
95394	5514	6086	130	117



95395	371	5133	138	108
95398	*	3419	182	140
95400	5260	5324	162	128
95404	*	6530	186	117

\*Bajo LC

A continuación se presentan los valores de las variables analizadas del proceso productivo de la fabricación de acero.

Tabla 2: Tiempo, Carga, Oxígeno disuelto, Carbón escoria y Temperatura de etapa de afino en el proceso productivo de acero en horno de arco eléctrico.

Colada	Tiempo Total [min]	Carga Total [t]	Oxígeno Total [ppm]	Carbón escoria [kg]	Temperatura [°C]
94520	52	68,1	290	580	1587
94521	53	70,3	266	636	1598
94522	139	68,4	602	727	1591
94532	54	68,3	610	595	1612
94575	57	68,4	643	822	1589
94822	64	68,1	542	626	1632
94824	56	68,4	712	760	1630
94844	60	69,2	490	814	1638
94845	67	—	800	853	1678
94959	59	68,4	555	889	1659
94960	58	68,4	338	929	1602
94964	55	68,1	236	811	1642
95261	59	68,5	394	936	1611
95262	62	68,6	262	911	1621
95263	60	68,1	626	760	1659
95264	64	69	273	784	1616
95356	59	68,9	110	727	1617
95357	59	68,6	153	671	1612
95361	59	68,3	239	731	1607
95374	—	68,26	627	766	1638
95377	59	68,4	985	734	1625
95378	52	68,1	—	732	1608
95388	63	68,4	194	807	1627
95389	64	68,1	383	901	1603
95391	58	68,1	581	—	1629
95392	52	68,3	683	813	1623
95394	—	68,3	576	786	1606
95395	60	65,1	400	952	1600
95398	52	68,1	363	729	1587
95400	62	68,4	313	803	1613
95404	69	68,7	267	763	1608

## ANEXO 2

El siguiente desarrollo analiza la concentración de cromo relacionado con el modelo que mejor se ajustó de todas las variables analizadas. La ecuación del modelo obtenido es la siguiente:

$$\frac{1}{[Cr]} = 1,093e^{-2} * \frac{1}{Oxppm} + 1,487e^{-4}$$

Se relacionó un valor empírico con uno teórico aplicando la ecuación anterior. Para ello se eligió el menor valor de Oxígeno disuelto registrado de las todas las coladas analizadas, este valor es 110 ppm y corresponde a la colada número 95356.

Al reemplazar en la ecuación anterior:

$$\frac{1}{[Cr]} = 1,093e^{-2} * \frac{1}{110 ppm} + 1,487e^{-4}$$

$$\frac{1}{[Cr]} = 9,9353e^{-5} + 1,487e^{-4}$$

$$\frac{1}{[Cr]} = 0,4031e^{-4}$$

$$[Cr] = 4031 \mu g/g$$

Y el valor empírico para la colada 95356 es 4317  $\mu g/g$ .

Luego, para verificar si es posible llegar a un mínima concentración de cromo, teniendo como referencia algunos estándares internacionales. Se reemplaza el valor de concertación que informa la norma canadiense, por ejemplo, 630  $\mu g/g$  en la ecuación anterior, para así obtener el valor de oxígeno disuelto:

$$\frac{1}{[630]} = 1,093e^{-2} * \frac{1}{Oxppm} + 1,487e^{-4}$$

$$1,587e^{-3} = \frac{1,093e^{-2}}{Oxppm} + 1,487e^{-4}$$

$$1,4343e^{-3} = \frac{1,093e^{-2}}{Oxppm}$$

$$Ox = 7,62 ppm$$

Se repite el procedimiento anterior para las normas australiana y sudafricana obteniendo los valores de oxígenos de 5,904 y 0,4398 ppm respectivamente.

En la siguiente ecuación se reemplaza el valor de la máxima carga obtenida entre los valores de las coladas, 70,3 ton, en la ecuación que representa mejor la concentración de cobre con las variables del proceso:

$$\frac{1}{[Cu]} = 4,8799 * \frac{1}{carga} - 0,06418$$

$$\frac{1}{[Cu]} = 4,8799 * \frac{1}{70,3} - 0,06418$$

$$\frac{1}{[Cu]} \approx 0,0052$$

$$[Cu] = 191 \mu g/g$$

Luego este valor se ajusta al nivel de las normas internacionales comparadas.