





UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

DIRECCION GENERAL DE BIBLIQTECAS



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN BIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Trabajo presentado como tesis para la obtención del título de Maestría en Ing. Química dentro del programa HYLSA-UANL.

Alumno: Asdrúbal Treviño A. Asesor: Ing. Julián Sanchez R. Octubre de 1988. TM Z5521 FCQ 1988 T7



![](_page_4_Picture_2.jpeg)

162012

CONTENIDO

#### SUMARIO

PROLOGO

![](_page_5_Picture_3.jpeg)

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIR FABLAS (17) GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIGURAS (23)

APENDICES (3)

BIBLIOGRAFIA

#### SUMARIO

- Se plantea un modelo matemático que predice la composición de los productos de la fusión del fierroespon ja. La aportación de este modelo sobre los disponi bles es la de minimizar las consideraciones empíricas.
- . Se analizan a través de la aplicación del modelo los efec tos que sobre la predicción de los productos de la fu sión tienen las imprecisiones asociadas al muestreo y análisis químico concluyéndose que las variaciones in troducidas por estos conceptos son tan grandes que in validan las predicciones en los niveles medio y alto de carbón de fusión.

Se analiza el efecto de la inexactitud del método de análisis químico de la metalización sobre las predicciones concluyéndose que ésto introduce un error mayor aunque predecible en los resultados del modelo.

. Se concluye sobre las acciones a tomar para la aplicación práctica del modelo. Las más importantes son:

- Mejorar los sistemas de muestreo

- Cambiar o recalibrar el método de análisis de hierro metálico.
- Mejorar la precisión de la medición de la metal<u>i</u> zación.

#### PROLOGO:

El resurgimiento de la Estadística en los 80's como una herr<u>a</u> mienta para describir fenómenos, procesos, productos... ha c<u>o</u> menzado a romper con los esquemas determinísticos tradicionales que sugerían <u>modelos exactos</u> para explicarlos. De esta forma, se empiezan ahora a considerar las incertidumbres in-trínsecas a las mediciones mismas como fuentes de variación de los resultados de un modelo dado.

Esto, a pesar de parecer un problema, abre una ventana en --cuanto a la posibilidad de hacer más veraces los modelos, haciendo que éstos sean estadísticos, más que determinísticos; probabilísticos más que precisos y exactos.

En términos prácticos ésto querría decir que si un modelo tr<u>a</u> dicional pronostica la localización de un punto en el espacio (x, y, z), un modelo estadístico pronosticará una zona de pr<u>o</u> babilidad  $(x\pm\Delta x, y\pm\Delta y, z\pm\Delta z \text{ con 95\% de certeza, por ejemplo).$ 

El presente trabajo pretende introducir el concepto de modelo estadístico al proceso industrial de fundir fierroesponja, el cual ha mostrado ser particularmente difícil de predecir en forma práctica.

El trabajo consta de dos partes: (1) La primera es el plante<u>a</u> miento teórico cerrado de un modelo matemático que relaciona cuantitativamente la composición del fierroesponja con los -productos de su fusión. Esta parte es, por supuesto, determ<u>i</u> nística. (2) La segunda parte plantea los conceptos de ince<u>r</u> tidumbre que introducen variación al modelo básico y que por tanto deben ser considerados como parte del modelo si éste ha de ser usado en la práctica. Finalmente se plantean las conclusiones del trabajo así como las líneas recomendadas de acción para el usuario de fierroesponja.

7

а\_

I.- PLANTEAMIENTO Y OBJETIVO.

Antecedentes:

Los hornos eléctricos de arco fueron (originalmente) con cebidos para la fabricación de acero a partir de "carga fría", es decir una materia prima con alto contenido de hierro metálico y a temperatura ambiente. Esto permitió el nacimiento del concepto de la Acería no integrada como una posibilidad de competir con los grandes productores integrados que usaban · el esquema Alto Horno-Acería. La materia prima típica de un horno eléctrico de arco sigue siendo la chatarra, material cu ya naturaleza inherentemente "inmuestreable" ha impedido la eliminación del concepto de tiempo de refinación en el que se ajusta el análisis químico. Esto se debe a la imposibilidad de predecir la composición del producto de la fusión. La apa rición del fierroesponja como una alternativa económica y - -"muestreable" como carga metálica a los hornos, pareció ser por un tiempo "la solución definitiva" al problema de la predicción del producto de la fusión, específicamente de los nicveles de carbón (Ref. No. 1) y oxígeno disueltos en el metal y el nivel de FeO en la escoria. La reoxidabilidad del fie-rroesponja, la heterogeneidad de los lotes de carga a los hor nos y la inexistencia de un método confiable para evaluar la metalización se han establecido frecuentemente como causas de desviación de la idealidad en los modelos de balance de materia para la fusión del fierroesponja. Se ha concluido sobre la limitada aplicabilidad práctica de tales modelos.

Por otro lado, aparentemente no se han estudiado los --efectos de las incertidumbres derivadas de indeterminaciones prácticas sobre la confiabilidad de los modelos.

Objetivos:

El objetivo del presente trabajo es crear un modelo de -

1

predicción de los productos de la fusión del fierroesponja -que considere las indeterminaciones mayores. Esto permitirá un alto nivel de aplicación de los aspectos teóricos del bala<u>n</u> ce de materia, en la práctica del proceso de aceración.

Los objetivos específicos son:

2

- Plantear un modelo teórico con el mínimo de consideraciones empíricas que prediga la composición del metal producto de la fusión del fierroesponja. Cotejarlo cualitativamente -con los resultados experimentales disponibles.

- Analizar el efecto de las principales indeterminacio-nes sobre los resultados del modelo así como sus implicaciones en la práctica.

- Concluir sobre las acciones más adecuadas para utili-zar un modelo de predicción en la operación cotidiana de los hornos.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### II.- PRIMERA PARTE: EL MODELO TEORICO.

Introducción:

FONOM

1/--

El tema de ésta primera parte es el modelo matemático y la representación gráfica de los procesos de (1) reducción d<u>i</u> recta y (2) de fusión. Esto se hace a través del uso de diagramas molares ternarios para lo cual se definen dos fracciones de composición tanto en el mineral como en el fierroespo<u>n</u> ja y en los productos de la fusión (metal, escoria y gases):

Fracción Químicamente Activa: Formada por los elementos: hierro (Fe), oxígeno (O) y carbono (C).

Fracción Químicamente Inerte: Formada por los compuestos óxido de calcio (CaO), óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de magnesio (MgO), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y trazas de -otros óxidos (MxOy) no considerados en este estudio. Esta fracción es denominada ganga (G).

Se analiza el proceso de reducción directa como un balan ce de materia sin consideraciones termodinámicas o cinéticas. El objetivo es correlacionar las variables del mineral con -las del producto reducido.

El proceso de fusión se analiza más profundamente. Se mo dela el balance de materia incorporando el equilibrio entre los componentes y las fases del sistema metal-escoria. Se incursiona aquí en el sistema cuaternacio Fe-C-O-G para repre-sentar el proceso metalúrgico total.

Se comienza a analizar el problema de la actividad del óxido ferroso (FeO) en la escoria compleja producto de la fusión del fierroesponja.

La Reducción Directa:

2

La Reducción Directa es el proceso de remover oxígeno de un mineral de hierro conteniendo hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y otros óxidos (CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La reducción se logra por la acción del hidrógeno (H<sub>2</sub>) y el monóxido de -carbono (CO) sobre los óxidos de hierro a alta temperaturas -(600 - 950°C) según las reacciones:

> $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$  $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

En la realidad ésto ocurre en los pasos:

hematita magnetita magnetita hierro (Fe $_2O_3$ ) (Fe $_3O_4$ ) (FeO) (Fe) quedando en el producto final hierro y wustita ya que las re acciones NO OCURREN AL 100% de conversión.

Dado que el proceso de enfriamiento se realiza con un gas rico en metano (CH4) y monóxido de carbono, se presentan reacciones de carburización:

A carbono libre: DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

 $2CO = CO_2 + C$  $CH_4 = 2H_2 + C$ 

A cementita:

 $2CO + 3Fe = CO_2 + Fe_3C$  $CH_4 + 3Fe = 2H_2 + Fe_3C$ 

Estos dos procesos generan un producto al que le ha si do removido oxígeno y se le ha depositado carbono. Cualita tivamente el proceso total puede ser representado en un dia grama ternario molar Fe - C - O como lo muestra la Fig. 1. La línea horizontal representa la reducción y la línea ascendente representa la carburización. El punto inicial represen ta el mineral y el final el fierroesponja. La ganga puede -aquí ser excluída sobre la base de que no sufre cambio químico alguno durante la reducción.

Balance de la Reducción:

El mineral es una combinación de  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  y ganga. -Químicamente las especies presentes son hierro férrico ( $Fe^{+3}$ ), hierro ferroso ( $Fe^{+2}$ ), oxígeno en los óxidos de hierro y ganga. Cabe aquí aclarar que aunque la ganga contiene oxígeno -(como óxidos metálicos) éste no es removido durante la reducción, por lo que únicamente el oxígeno en los óxidos de hie-rro es considerado "reducible", es decir removible.

Las determinaciones químicas típicamente realizadas a -los minerales son el hierro total (Fe<sub>t</sub>) y el hierro ferroso -(Fe<sup>+2</sup>). La diferencia es el hierro férrico. Si O es el oxígeno ligado a ellos, éste se puede calcular según la ecn.:

DIRECCIÓN = 0.4297 Fe<sub>1</sub> - D0.1432 Fe<sup>+2</sup> TECAS (1)

La ganga considerada como el complemento al total de los óxidos de hierro sería:

$$G = 100 - 1.4297 Fe_{+} + 0.1432 Fe^{+2}$$
 (2)

Para calcular las coordenadas del mineral en el diagrama Fe - C - O molar se convierten los porcientos en peso a moles y posteriormente a fracciones morales (base libre de G):

NFe = 
$$Fe_t/55.85$$
, No =  $O/16$ , N<sub>t</sub> = NFe + No (3)

$$XFe = NFe$$
,  $Xo = 1 - XFe$  (4)  
NFe + No

Sustituyendo la ecn. No. 1 en la ecn. No. 3 y ésta en la ecn. No. 4 y rearreglando se obtiene:

$$XFe = \frac{2Fe_{\pm}}{5Fe_{\pm} - Fe^{\pm}2}$$
,  $Xo = 1 - XFe$  (5)

En las condiciones límite:

Para  $Fe_2O_3$  puro; XFe = 0.4

Para FeO puro; XFe = 0.5

El fierroesponja es una combinación de hierro metálico, FeO, carbono, y ganga. Las determinaciones que típicamente se realizan al fierroesponja son el hierro total (Fe<sub>t</sub>), el hierro metálico (F8) y el carbono. Se denomina metalización al porcentaje de hierro metálico referido al hierro total:

Met =  $\frac{F^{8}}{Fe_{+}}$  100

Si se define m = Met / 100, entonces el hierro no-metálico será:

Para calcular las coordenadas del fierroesponja en el diagrama Fe - C - O molar se convierten los porcientos en p<u>e</u> so a moles y posteriormente a fracciones molares (Base libre de G y carbono):

NFe =  $Fe_t/55.85$ , No = 0.2865 (1 - m)  $Fe_t/16$ ,

$$N_t = NFe + No$$
 (7)

Sustituyendo la ecn. No. 7 en la ecn. No. 4 y rearre-glando se obtiene:

$$XFe = \frac{1}{2 - m}$$
,  $Xo = 1 - XFe$  (8)

En las condiciones límite:

Para 
$$m = 0$$
; XFe = 0.5 (FeO puro)  
Para  $m = 1$ ; XFe = 1.0 (Fe puro)

Este modelo para el paso de la reducción puede ser repr<u>e</u> sentado en forma general como muestra el diagrama ternario de la fig. No. 2.

El diagrama muestra la escala de metalización sobre el eje Fe - O así como las líneas de isometalización. El paso de carburización desplazará el punto de metalización sobre el eje Fe - O, hacia el vértice C siguiendo una línea de isometalización.

Para determinar las coordenadas reales se incorpora el carbono (C) a través de una adición matemática de 'Nc' moles de carbono. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Los moles de carbono en función de los porcientos en peso son:IRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$Nc = 4.654 (C / Fe_{t}) N_{Fe}$$

Los moles totales son:

$$N_{+} = 1 + Nc$$

Recalculando las fracciones molares nuevas en función de las originales libres de carbono se obtiene:

7

 $E_{-}^{-}$   $D_{-}^{-}$   $E_{-}^{-}$ 

![](_page_15_Figure_0.jpeg)

 $x_{c}^{*} = 1 - x_{Fe}^{*} - x_{o}^{*}$ 

· Estas son las coordenadas reales del fierroesponja en el diagrama Fe - O - C.

La Fusión:

La fusión del fierroesponja es un proceso que implica la fusión por sí misma y las reacciones denominadas de reducción secundaria. Para el proceso de análisís del balance en la fusión se harán las siguientes consideraciones:

JNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEO 1.- El proceso de fusión genera tres fases:

- Un metal líquido constituido por hierro principalmente, el cual contiene carbono y oxígeno disueltos.
- Una escoria constituida por la ganga original del mineral con una fracción de óxido de hierro (FeO/Fe $_2O_3$ ) disueltos.
- Una fase gaseosa constituida por óxidos de carbono (CO/ --  $CO_2$ ), producto de la reducción secundaria.
- 2.- Las reacciones químicas que dan origen a las fases mencionadas:
  - $FeO_{esc}$  +  $\underline{C}$  = Fe + CO (g)
  - 2  $FeO_{esc}$  +  $\underline{C}$  = Fe +  $CO_2$  (g)
  - $-\underline{C} + \underline{0} = CO(g)$ 
    - ÷.

Las primeras dos reacciones pueden ocurrir también en la fase sólida, es decir, antes de la fusión. Sin em-bargo para fines del balance de materia global ésto no es relevante.

3.- Se establece el equilibrio termodinámico en los siguien tes sistemas:

Metal: Equilibrio  $\underline{C}/\underline{O}$  ya analizado en la bibliografía - (ref. No. 2).

Metal-Escoria: Equilibrio <u>O</u> /FeO<sub>esc</sub>, que se analiza más adelante.

Se desprecian los efectos siguientes sobre el equili- brio:

Gases que abandonan el horno de fusión.

- Interacción química de la ganga con el metal líquido.

De estas consideraciones se deriva la distribución conceptual de los constituyentes del fierroesponja durante la f<u>u</u> sión (fig. No. 3). En el diagrama ternario molar FeC-O, las tres fases pueden ser representadas como sigue:

- 1.- El metal como una combinación de hierro, oxígeno y carbono obedeciendo el equilibrio de la reacción  $\underline{C}$  +  $\underline{O}$  = -CO.
- 2.- La escoria sobre el eje de óxidos de hierro (Fe-O) con una proporción dada de hierro férrico (Fe<sup>+3</sup>) y ferroso (Fe<sup>+2</sup>).
- 3.- Los gases sobre el eje de óxidos de carbono (C-O) con una proporción dada de monóxido a bióxido de carbono.

A manera de representación preliminar la fig. No. 4 mues

tra conceptualmente lo que sería la fusión de un fierroesponja de coordenadas dadas por el punto F. Si el punto G representa las coordenadas de los gases y E las de la escoria, el punto P representaría la mezcla de componentes "sustraidos" del fierroesponja. Si K representa la curva de equilibrio de la reacción  $\underline{C} + \underline{O} = CO$ , la intersección de la línea PF con K representará la composición del metal (M) producto de la fusión. Dos conceptos hacen que este enfoque simplificado se haga más complejo. (1) La composición de los gases producto depende de la ruta térmica de la fusión y (2) la composición de la escoria depende de la composición original de mineral y del equilibrio FeO<sub>esc</sub>/<u>O</u>. Estos dos conceptos se analizarán más adelante. A continuación se analizan cuantitativamente las diferentes partes del diagrama.

Balance de la Fusión:

Como primer paso se ubican las coordenadas de los dife-rentes componentes involucrados en el proceso de fusión:

• El Metal: El metal es un sistema Fe-<u>C</u>-<u>O</u> que termodinámicamente está gobernado por el equilibrio de Vacher-Hami<u>l</u> ton (ref. No. 2) que establece que el producto de porcientos en peso de <u>C</u> y <u>O</u> es constante para una presión y temperatura dadas:

$$(\$ \underline{O})$$
  $(\$ \underline{C}) = K = f(P,T)$  (10)

10

Si se calcula la fracción en peso en función de las frac ciones molares se tiene:

WoWc = 
$$\left[\frac{X_{OMO}}{X_{OMO} + X_{CMC} + X_{Fe}M_{Fe}}\right] \left[\frac{X_{CMC}}{X_{OMO} + X_{CMC} + X_{Fe}M_{Fe}}\right]$$

Sustituyendo  $X_{Fe}$  por 1 - Xo - Xc y rearreglando:

$$\frac{Xo Xc Mo Mc}{XoMo+XcMc+ (1-Xo-Xc)M_{Fe}^2} = (10^{-4}) K = k$$
(11)

• La Escoria: Es un sistema formado por óxidos de hierro y ganga. En una base libre de ganga el sistema se esp<u>e</u> cifica con la relación de Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup>. Para calcular las coordenadas de la escoria se puede partir de la ecn. No. 5 sustituyendo Fe<sub>t</sub> = Fe<sup>+3</sup> + Fe<sup>+2</sup>.

$$X_{Fe} = \frac{2Fe^{+3} + 2Fe^{+2}}{5Fe^{+3} + 4Fe^{+2}}$$
,  $Xo = 1 - X_{Fe}$  (12)

Los Gases: Es un sistema formado por monóxido y bióxido de carbono. Las coordenadas del CO son Xc = 0.5, Xo = 0.5 y las del CO<sub>2</sub> Xc = 0.33, Xo = 0.67. De estos dos puntos se deduce la relación lineal general para las co ordenadas de mezclas CO- CO<sub>2</sub>:

# $UNIV_{x_0} = \underbrace{0.5}_{4} A \underbrace{100}_{600} \underbrace{13}_{600} CON GN_{x_0} = A \underbrace{12}_{x_0} UEVO L_{(13)} N$

Cabe aquí mencionar la conveniencia de representar los diagramas ternarios molares en un sistema rectangular que -permanece ternario. De hecho, el sistema <u>C</u> - <u>O</u> se acostum-bra representar en un sistema gráfico rectangular. La fig. No. 5 representa el sistema Fe-C-O "rectangularizado", facilitando la interpretación de los diagramas de procesos de f<u>u</u> sión. Como se verá, este sistema simplifica la adición del cuarto componente hasta ahora no considerado: La Ganga.

 o El sistema Metal-Escoria: La relación termodinámica -entre éstas dos fases es establecida por el oxígeno de acuerdo a la reacción:

 $Fe + \underline{0} = FeO_{esc}$ 

Mientras que la actividad del oxígeno disuelto en el metal es establecida en la bibliografía a través de soluciones de Henry afectadas por coeficientes de interacción, (ref. --No. 3) la actividad del FeO en la escoria es un tema más com plejo. Esta actividad es función de la composición de la -ganga convertida en escoria y del contenido del FeO. La fig. No. 6 presenta un diagrama tomado de la bibliografía (ref. -No. 3) que muestra curvas de isoactividad del FeO en escorias complejas. Este diagrama permite calcular la actividad del FeO para una composición dada de escoria. Esto resuelve en concepto el problema del equilibrio entre el metal y la escoria. Sin embargo, su acoplamiento al balance de materia requerirá un modelo matemático complejo.

El modelo geométrico de este sistema se plantea a tra-vés de la adición de un cuarto punto al diagrama Fe-C-O, --constituyendo así el sistema Pseudo-Cuaternario Fe-C-O-G representado conceptualmente en la fig. No. 7. El eje Fe-G es perpendicular al ternario Fe-C-O. Las líneas que conectan la curva de equilibrio de Vacher-Hamilton para el metal con la línea de escoria FeO-G unen composiciones metal-escoria en equilibrio por actividad de oxígeno.

La determinación del balance de materia que satisface el equilibrio para una composición dada del fierroesponja se plantea con el siguiente algoritmo matemático-geométrico ---(fig. No. 8).

1.- Se supone que el fierroesponja (F) se descompone en dos fracciones el metal (M) y el resto (P). El metal cumpliendo el equilibrio de Vacher-Hamilton y el resto for mado por CO y FeO en la escoria. La definición de una composición del resto (P) y las coordenadas del fierroesponja (F) permiten calcular el punto M tal que se cum

pla el equilibrio C/O siguiendo la línea PFM.

- 2.- Con el <u>0</u> en equilibrio se calcula el FeO en equilibrio en una escoria (E\*) definida por la ganga (G) del fierr<u>o</u> esponja.
- 3.- Se comparan la composición en equilibrio (E\*) y la composición según el balance (E).

Si E\* > E se desplaza P hacia abajo. Si E\* < E se desplaza P hacia arriba.

Los desplazamientos de P se hacen mediante un esquema de intervalo medio de longitud  $\ell_{n+1} = \ell_n/2$  donde 'n' es el - número de iteración.

El Modelo Matemático:

Se desarrollará ahora al algoritmo de cálculo del balance de la fusión del fierroesponja que trata de satisfacer el equilibrio termodinámico (1) en el metal y (2) entre el metal y la escoria.

- El método arranca con la definición de la composición y coordenadas del fierroesponja (punto F) según la ecn. --No. 9 (ver la fig. No. 8).
- Continúa con la definición de la composición de la línea gases-escoria:
   1.- Los gases (CO/CO<sub>2</sub>)
   2.- La escoria (Fe<sup>+2</sup> / Fe<sup>+3</sup>)
- Se define un punto arbitrario de arranque (P).

Se calcula la ecuación de la recta PF.

- Se calcula la intersección de esta recta con la curva de equilibrio C / O definida según la ecn. No. 11. Esta in tersección representa concentraciones de carbono y oxíge no que:
  - 1.- Cumplen el equilibrio dentro del metal.
  - 2.- Obedecen el balance de materia.

ONOM

 No necesariamente satisfacen el equilibrio metal-es coria.

Con estas concentraciones se calcula la actividad del --FeO en la escoria según el metal.

Con las coordenadas de P y la composición de la ganga se determina la actividad del FeO según la escoria.

La diferencia entre éstas dos actividades da el criterio de relocalización del punto P para la siguiente iteración.

Coordenadas del fierroesponja: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Las coordenadas del fierroesponja  $(x_f, y_f)$  fueron ya definidas anteriormente (ecn. No. 9) y son identificadas en la fig. No. 10 en el punto F. Este punto es el único fijo duran te todo el proceso de cálculo para una composición dada del fierroesponja. Se requiere especificar tres parámetros: El hierro total (FT), la metalización (M) y el carbono total - -(CT).

Coordenadas de gases, escoria y punto de arranque (fig. No.9):

Los gases se localizan sobre el eje C-O sobre el punto S. Las coordenadas  $(x_s, y_s)$  se determinan con la ecn. No. 13 y - la relación.

$$x_{s} + y_{s} = 1$$
 (14)

La escoria se define metalúrgicamente con el parámetro j definido como sigue:

$$j = \frac{Fe^{+3}}{Fe^{+3} + Fe^{+2}}$$
(15)

Las coordenadas de la escoria (I) sobre el eje Fe-O son (xi,yi) donde xi se calcula partiendo de la ecn. No. 12:

$$x_{i} = \frac{2 + j}{4 + j}$$
ALERE FLAMMAM  
VERITATIS  
$$y_{i} = 0$$
(16)

Para los fines de esta aplicación se supondrá que la escoria contiene el híerro solo en la forma de FeO, es decir: -J = 0, y por tanto  $x_i = 0.5$ .

El punto inicial de arranque P se calcula como la distan cia media entre la escoria y los gases. DE NUEVO LEÓN  $x_p = \frac{x_i + \dot{x}_s}{2}$ DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

$$y_{p} = \frac{y_{1} + y_{s}}{2}$$
 (17)

Recta de balance de la fusión (fig. No. 10):

 $\odot$ 

La fusión se modela según la recta PFM representando ésto la descomposición del fierroesponja (F) en metal (M) y re<u>s</u> to (P). El metal obedeciendo el equilibrio <u>C/O</u> y el resto -constituido por los gases y la escoria. La ecuación de la -recta será:

$$y = (y_f - mx_f) + mx$$
 (18)

$$m = \frac{y_p - y_f}{x_p - x_f}$$
(19)

donde

 $(192B - kS^2)$ 

Donde:

La composición del metal estará dada por la intersección de esta recta y la ecuación de equilibrio (ecn. No. 11) desarrollada:

$$192 xy - k(55.85 - 39.85x - 43.85y)^2 = 0$$
 (20)

Si se escribe la ecn. No. 18 como y  $\approx$  A + Bx, se sustituye en la ecn. No. 20 se tiene:

$$192Ax + 192Bx^{2} - k \left[ (55.85 - 43.85A) - (39.85 + 43.85B)x \right]^{2} = 0$$
(21)

Agrupando y rearreglando:

 $A = y_f - m x_f$ 

 $x^{2}$  + (192A + 2kRS) x - kR<sup>2</sup>

B = m UNIVERSIDADAUTÓNOMA DE NUEV S = 39.85 + 43.85A DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

La ecn. No. 22 es una ecuación cuadrática con dos raíces reales, una positiva y una negativa. La positiva es la conce<u>n</u> tración de oxígeno buscada. La negativa representa la intersección de la recta de balance con la hipérbola complemento de la de equilibrio que se localizaría en un tercer cuadrante hipotético sin significado físico.

La concentración de carbono se puede calcular indistint<u>a</u> mente con la ecn. No. 18 o la No. 20 sustituyendo el valor p<u>o</u> sitivo encontrado de x.

0

(22)

Equilibrio del oxígeno entre el metal y la escoria:

Una concentración de oxígeno en el metal fija una activ<u>i</u> dad del FeO en la escoria en equilibrio que depende de varios factores. La expresión general de equilibrio del oxígeno entre la escoria y el metal se basa en la reacción:

La condición de equilibrio es establecida por Bodsworth (ref. No. 4) según la relación:

![](_page_24_Figure_4.jpeg)

Las actividades de oxígeno se calculan según la relación: VERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN  $a_0 = f_0$  (% 0) (25) DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS Donde fo es la función de interacción definida como:

Log 
$$fx = (\$ X) e_X^X + (\$ Y) e_X^Y + (\$ Z) e_X^Z + \dots$$
 (26)

donde los porcientos son en peso y  $e_x^i$  son los coeficientes de interacción de los componentes disueltos en el metal so-bre el elemento x.

Para la solución saturada de oxígeno en hierro, se tiene:  $\binom{a}{0}_{sat} = (\$ \ 0)_{sat} \exp_{10} \left[ (\$ \ 0)_{sat} e_0^0 \right]$  (27) donde  $(\$ \ 0)_{sat} = \exp_{10} \left[ -\frac{6320}{T} + 2.7 \right]$  (28) 17

$$y e_0^0 = -0.17$$

Para la solución real conteniendo oxígeno y carbón se -tiene:

 $\binom{a_0}{r} = \binom{s_0}{r} \exp_{10} \left[ \binom{s_0}{r} e_0^0 + \binom{s_0}{r} e_0^c \right] (29)$ donde  $e_0^c = 0.421$ 

La actividad del FeO en equilibrio con el metal a 1600°C será:  $a_{FeO} = \frac{\exp_{10} \left[ -0.17 \quad (\$ \ 0)_r - 0.421 \quad (\$ \ C)_r \right] (\$ \ 0)_r}{(\$ \ 0)_r} * (30)$ 

Este valor de actividad de FeO en la escoria calculado con esta ecuación representa la escoria que requeriría la com posición del metal calculada para que se cumplieran simultá-neamente:

1.- El balance de materia.

2.- El equilibrio <u>C/O</u> en el metal. A DE NUEVO LEON 3.- El equilibrio <u>O</u> / FeO<sub>esc</sub>

#### DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para el balance de materia propuesto hasta aquí, se re-quiere que la actividad real del FeO en la escoria sea iguala la calculada con la composición del metal (ecn. No. 30).

Las cantidades de metal (M) y resto (P) se pueden calc<u>u</u> lar con la regla de la palanca, es decir con un balance de materia sobre la recta PFM (fig. No. 10).

Balance Global: 
$$W_m + W_p = W_f = 1$$
 (31)

Balance de oxígeno: 
$$W_m X_m + W_p X_p = X_f$$
 (32)

porcientos en peso, el programa de computadora contiene una rutina de conversión partiendo de fracciones mola-res.

Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtiene:

$$W_{m} = \frac{x_{p} - x_{f}}{x_{p} - x_{m}}$$

$$W_{p} = 1 - W_{m}$$
(33)
Las moles de FeO en la escoria se calculan como:
$$N_{FeO} = W_{p} (1 - x_{p} - y_{p})$$
(34)
La fracción mol de FeO en la escoria será:
$$X_{FeO} = \frac{N_{FeO}}{N_{FeO} + Ba + Ac}$$
(35)

donde: Ba = moles de CaO y MgO referidos a un mol de Fe-O-C UNIVERS en el fierroesponja. MA DE NUEVO LEÓN Ac = moles de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referidos a un mol de - -DIRECFE-O-C en el fierroesponja. IBLIOTECAS

La determinación de la actividad del FeO en la escoria a partir de su composición se realiza a través de la fig. No. 6. Para el propósito del programa de computadora las líneas de isoactividad del FeO fueron transladadas a una matriz de actividades de FeO en función del % FeO molar y de la basic<u>i</u> dad cuaternaria molar (Tabla No. 1). El procedimiento detallado se muestra en el Apéndice B.

La basicidad cuaternaria molar se calcula como:

$$B_{4} = \frac{Ba}{Ac} = \frac{X_{Ca0} + X_{Mg0}}{X_{Si0_{2}} + X_{A1_{2}0_{3}}}$$
(36) 19

donde Xi = fracción mol de 'i' en la escoria.

Con los datos de  $B_4$  y % FeO ( =  $100X_{FeO}$ ) se determina la actividad del FeO en la escoria de acuerdo a la escoria forma da por el balance de materia usado un algoritmo de interpolación múltiple.

La comparación de las actividades de FeO en la escoria por las dos secuencias mencionadas da el criterio de relocal<u>i</u> zación del punto P para repetir todo el proceso de cálculo.

Las tres posibilidades son (fig. No. 11):

- La actividad de FeO calculada a partir del metal es mayor que la calculada a partir de la escoria. En este ca so el punto P puede desplazarse hacia abajo, es decir, enriquecer la escoria en FeO, lo cual provocará un aumen to en el carbón de fusión y una disminución en el oxígeno disuelto en el metal con la consecuente disminución en la actividad del FeO calculada a partir del metal.
- 2.- La actividad del FeO calculada a partir del metal es menor que la calculada a partir de la escoria. El punto P debe desplazarse hacia arriba, es decir, empobrecer la escoria en FeO y disminuyendo el carbón de fusión con el consecuente aumento en la actividad del FeO calculada a partir del metal.
- 3.- Las actividades son iguales. El balance es ya el correcto.

En el caso 1 el criterio de relocalización de P es recorrer hacia abajo. El algoritmo que se usa es:

$$P (X_p, Y_p) \longrightarrow S (X_s, Y_s)$$

$$I (X_i, Y_i) \longrightarrow I (X_i, Y_i)$$

20

Э

En el caso 2 el punto P se recorre hacia arriba, es decir:

$$P (X_{p}, Y_{p}) \longrightarrow I (X_{i}, Y_{i})$$
  
S  $(X_{s}, Y_{s}) \longrightarrow S (X_{s}, Y_{s})$ 

Las nuevas coordenadas de P se recalculan con la ecn. -No. 17, iniciándose así una nueva interación.

#### Prueba del Modelo:

Esta parte consiste en la aplicación del modelo a casos hipotéticos en donde se analiza la sensibilidad de los resul tados a cambios preestablecidos en la composición del fierro esponja. Se analizan como resultados los niveles de:

Porciento de carbono en el metal.
 Porciento de oxígeno en el metal.

Los parámetros estudiados hasta ahora son la metalización y el carbono para una matriz de mineral constante, es decir con un contenido de hierro y cantidad y composición de ganga constantes.

Se toman como bases de la fusión las siguientes condi-ciones:

1.- 100% de CO en el gas producto.
 2.- 0% de Fe<sup>+3</sup> en la escoria (j = 0).
 3.- Presión de CO de 1 atm (keq = 2 x 10<sup>-3</sup>).
 4.- Diferencia aceptable entre actividades de Fe0 ≤ 0.01.

El análisis químico del fierroesponja de base se da en la tabla No. 2.

Este análisis es típico para la operación de las Plantas HYL-III sin absorción de CO<sub>2</sub> con una carga de mineral de pe-llets de Alzada y Peña Colorada en proporción 60%/40%.

Sensibilidad a la Metalización:

Tomando el fierroesponja de base de la tabla No. 2 se r<u>e</u> calculó el contenido de hierro para metalizaciones de 85 a --95%. La variación del carbono con la metalización mostró ser despreciable. La tabla No. 3 muestra datos calculados para esta parte del análisis.

Estos datos fueron alimentados al programa de computadora (Apéndice C) siendo los resultados los mostrados en la tabla No. 4 y la fig. No. 12.

Cualitativamente esta información es congruente con la experiencia en HYLSA, (ref. No. 1) de un incremento casi im-perceptible en el carbón de fusión en la zona izquierda de la gráfica, una zona de transición y una zona de alta pendiente a la derecha.

## Sensibilidad al Carbono: ERAL DE BIBLIOTECAS

Análogamente al punto anterior se calcularon los datos de fierroesponja de metalización constante y diferente carbón. La tabla No. 5 muestra los análisis calculados. El procesa-miento de estos datos con el modelo arrojó los resultados mo<u>s</u> trados en la tabla No. 6 y fig. No. 13.

Los resultados muestran la misma tendencia fundamental de los obtenidos al variar la metalización.

#### III.- SEGUNDA PARTE: LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE.

Introducción:

Dado un modelo determinístico cualquiera que trate de -predecir un fenómeno dado, la realidad mostrará desviaciones del modelo de dos tipos:

 Desviaciones conceptuales derivadas de supuestos del modelo que no se cumplen en la realidad como por ejem plo equilibrios perfectos, fases homogéneas, etc.

Desviaciones en las mediciones derivadas de incertidumbres e imprecisiones en los sistemas de medición de las variables críticas que usa el modelo como dato para sus predicciones.

Una acción típica en el experimentador es la de tratar de validar un modelo conceptualmente antes de conocer las de<u>s</u> viaciones debidas a sus sistemas de medición. Esto no será de consecuencias sólo cuando las desviaciones introducidas -por las mediciones sean muy pequeñas comparadas con la magnitud de los efectos que se están tratando de predecir. Lo co<u>n</u> trario es frecuentemente cierto.

Una línea de acción segura para el experimentador consi<u>s</u> te en una secuencia de tres pasos:

- Determinar la variabilidad introducida por las impreci-siones en los sistemas de medición. Esta variabilidad muestra típicamente distribuciones estadísticas normales.
- 2.- Determinar las desviaciones introducidas por las inexactitudes en los sistemas de medición. Esta desviación -puede ser una constante o bien una función que relaciona los valores medidos con los reales. Para este efecto un

grupo de valores reales debe ser determinado a través -del uso de un patrón primario de medición cuyas imprecisiones e inexactitudes sean únicamente las debidas a si<u>s</u> temas sumamente confiables de medición en las dimensio-nes básicas (masa, longitud y tiempo).

Estas desviaciones son típicamente estimadas de las den<u>o</u> minadas curvas de calibración que relacionan el patrón con el sistema rutinario de medición.

3.- Probar la sensibilidad del modelo ante las imprecisiones e inexactitudes determinadas. Esto dará luz sobre la -magnitud de las diferencias que pueden considerarse significativas.

En términos prácticos esto quiere decir que si estamos tratando de medir diferencias en peso de 1 gr., por ejemplo, el sistema de medición debe tener una exactitud y precisión de  $\pm$  0.1 gr. y no de  $\pm$  2 gr. En éste último caso podrían obtenerse conclusiones erróneas de la interpretación de datos experimentales.

### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En esta parte se analizarán las fuentes de incertidumbre ® siguientes: CCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- La imprecisión en la determinación del análisis químico del fierroesponja, específicamente en metalización y con tenido de carbono.
- 2.- La inexactitud derivada del uso de un método de determinación de hierro metálico que no es reconocido mundial-mente como un estándar primario.

Ambas fuentes de variación se introducen al modelo para convertir las curvas "exactas" ya presentadas en bandas de probabilidad.

10 ga (10 ga (10

#### Análisis de Precisión:

 $[s, s] \to [$ 

En 1984 se realizó un estudio de precisión en la estación de muestreo de ALCO en HYLSA Monterrey. El procedimiento se-guido fue el ISO-3085 que determina la variabilidad inherente a:

1.- El muestreo.

 $\sigma_T^2 = \sigma_M^2 + \sigma_D^2 + \sigma_L^2$ 

2.- El proceso de división y cuarteo de las muestras.
3.- El análisis químico.

La varianza global esperada es la suma de las varianzas independientes de cada paso:

Los resultados de la prueba de precisión en términos de desviación estándar se muestran en la tabla No. 7. Los resultados globales son: TONOMA DE NUEVO LEÓN BIRECCIÓN & Metalización O m = 0.385 Carbón C = 0.0436

El modelo de fusión fue corrido para los valores ya selec cionados de % metalización (85,86,.. 95) y % carbón (1.0,1.2, ..3.0) añadiendo puntos  $a + \sigma$ ,  $+ 2\sigma$  y  $+3\sigma$  con el propósito de determinar la variabilidad esperada en los productos de la fusión para los niveles de precisión reportados.

Se introdujo una variante en la presión de equilibrio de CO derivada de una discusión con O.M. Ojeda. El cambio consis tió en incrementar la presión de 1.0 a 1.3 atm. Esto compensa el efecto de carga ferrostática que se da en los centros de nu cleación del CO (fondo del horno). El efecto más significativo es el de obtener niveles de FeO más realistas en la escoria, particularmente a altos niveles de C.

Las tablas Nos. 8 y 9 resumen los resultados de carbón y oxígeno de fusión para las corridas a metalización constante (90%) y contenido de carbono variable (1.0, 1.2, ...3.0). Las figs. Nos. 14 y 15 muestran los resultados gráficamente.

Las tablas Nos. 10 y 11 resumen los resultados de carbón y oxígeno de fusión para las corridas a contenido de carbono constante y metalización variable (85, 86,....95). Las figs. Nos. 16 y 17 muestran los resultados gráficamente.

Para aislar los efectos de la imprecisión,las tablas Nos. 12 y 13 muestran las bandas de incertidumbre en el carbón y oxígeno de fusión para metalización constante y contenido de carbón constante respectivamente.

Análisis de Exactitud:

Como se recordará la metalización resulta del cociente del hierro metálico entre el hierro total. Mientas que la de terminación del hierro total es un estándar primario en todo el mundo, la de metálico ha sido sujeto de mucha controversia. La literatura cita tres métodos como los más utilizados (refs. Nos. 8, 9, 10, 11, 12 y 13): El del cloruro mercúrico, el del bromo-metanol y el del cloruro férrico. Mientras que el del cloruro mercúrico es el usado en HYLSA, el del cloruro férrico se ha reportado como el más exacto en base a muestras patrón. Esto introduce una inexactitud asociada a la "dife-rencia en calibración" entre ambos métodos.

La tabla No. 14 muestra los resultados de un estudio de correlación entre métodos realizados por el autor antes de -iniciar el presente trabajo. Las muestras se tomaron de la producción de la planta de reducción directa 2M5 de 1981.

La recta de correlación:

$$y = 20.6 + 0.79x \text{ con } r^2 = 0.81$$
 (37)

se aplicó a "corregir" la metalización de las corridas de con tenido de carbono constante. Aquí "y" es el contenido de hi<u>e</u> rro metálico según el método de cloruro férrico y "x" según cloruro mercúrico.

La tabla No. 15 muestra las corridas para metalizaciones de 85 a 95% según el método de cloruro mercúrico así como las corregidas con la ecn No. 37.

Las figs. Nos. 22 y 23 muestran las desviaciones esperadas en el carbón y oxígeno de fusión por inexactitud derivada del método de análisis de hierro metálico (cabe aquí recordar que las imprecisiones ya están comprendidas en el estudio anterior).

#### Análisis Global: JNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

La variación introducida por inexactitud es unilateral, es decir, contribuye a la variación total sólo en una direc-ción. Esto contrasta con la variación debida a imprecisión que es bilateral, es decir, contribuye en las dos direcciones.

Para fines de establecer el efecto relativo de cada fuen te sólo se requiere definir una composición base y analizar la varianza debida a cada factor. Si se toma, por ejemplo, un fierroesponja de Met = 90% y C = 2%, el análisis de varian za queda como lo muestra la tabla No. 16.

#### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES:

FONOM

3

El modelo de balance de materia de la fusión del fierroesponja desarrollado además de coincidir cualitativame<u>n</u> te con los resultados de las experiencias y modelos de --HYLSA, ofrece una metodología más rigurosa para predecir la composición de las fases producto de su fusión.

La incorporación del concepto de imprecisión al modelo muestra que:

. Los errores de predicción del carbón de fusión son mayores para metalizaciones y contenidos de carbono en el fierroesponja altos (figuras 18 y 20).

Los errores introducidos por la metalización son mayores que los del contenido de carbono (Figura 18 versus 20).

. Los errores de predicción en el oxígeno de fusión presentan un máximo en niveles medios de metalización y conten<u>i</u> do de carbono siendo nuevamente el efecto de la metalización el mas contundente.

La inexactitud derivada del método de análisis químico del hierro metálico introduce un error sistemático en los resultados del modelo, que debe también ser considerado en cualquier predicción (Figuras 22 y 23).

El análisis de contribución a la varianza total mostr<u>a</u> do en la tabla 16 muestra que:

. La metalización es la variable de composición que mas contribuye al error.

1999 - 1997 (F

ಸಂಭಾಷ್ಟ್ರ ಪುಣ್ಣ
- . La operación de muestreo contribuye con casi 40% de la varianza total, incluyendo los efectos tanto de metal<u>i</u> zación como de carbono.
- . La inexactitud del método de análisis de hierro metál<u>i</u> co es el segundo contribuidor al error con el 36%.
- . Los efectos de imprecisión por análisis de metalización y carbono así como división de muestras son menores.

La tabla 17 muestra estos resultados para el caso --Met = 90%, C = 2%.

Dado que las incertidumbres determinadas son muy altas para los niveles de predicción requeridos por la Acería, antes de pensar en el uso de cualquier modelo determinístico de predicción deben resolverse los siguientes problemas:

- Perfeccionar los sistemas de muestreo para mejorar la repetibilidad en sus resultados. La inefectividad en realizar ésto indicará que los lotes muestreados -
  - tienen una heterogeneidad que implica mayor número de tomas por lote.
  - 2.- Adoptar el método del cloruro férrico como estándar de medición del hierro metálico o "calibrar" el método tradicional versus este estándar.
  - 3.- Aunque de menor importancia conviene revisar la repetibilidad del análisis tradicional de metalización.

0

Cabe comentar que mientras que los conceptos 1 y 3 contribuyen a la dispersión en los resultados en ambas direcciones el concepto 2 sólo lo hace en una sola. Esto implica que el efecto de este último es pronosticable. -Si se decidiera no adoptar el método del cloruro férrico, la recomendación es la de "calibrar" el método del clor<u>u</u> ro mercúrico usando una cantidad muy grande de muestras.

Cualquier intento por pronosticar los resultados de la fusión del fierroesponja a partir de su composición deberá necesariamente considerar la variación inherente a los sistemas de muestreo y análisis químico.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### INDICE DE TABLAS

- Tabla 1.- Matriz de actividades (a<sub>FeO</sub> x 100) de FeO en esc<u>o</u>ria en función de la basicidad cuaternaria molar y el % FeO molar.
- Tabla 2.- Análisis Químico del fierroesponja de base para el primer análisis de sensíbilidad.
- Tabla 3.- Variación del análisis del fierroesponja al variar la metalización.

### Tabla 4.- Resultados de la aplicación del modelo de fusión a fierroesponja de 2% de carbono y diferentes metalizaciones.

- Tabla 5.- Variación del análisis del fierroesponja al variar el contenido de carbono.
- Tabla 6.- Resultados de la aplicación del modelo de fusión a fierroesponja de 90% de metalización y diferen-

INIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

- Tabla 7.-Resumen de resultados de la prueba de precisión enDRE la estación de ALCO de Sept. de 1984.
- Tabla 8.- Imprecisión introducida en el carbón de fusión por la incertidumbre debida a la determinación del contenido de carbono en el fierroesponja.
- Tabla 9.- Imprecisión introducida en el oxígeno de fusión por la imcertidumbre debida a la determinación del contenido de carbono en el fierroesponja.
- Tabla 10.- Imprecisión introducida en el carbón de fusión por la incertidumbre debida a la determinación de met<u>a</u> lización en el fierroesponja.

- Tabla 11.- Imprecisión introducida en el oxígeno de fusión -por la incertidumbre debida a la determinación de metalización en el fierroesponja.
- Tabla 12.- Bandas de incertidumbre en el carbón y oxígeno de fusión para metalización constante.
- Tabla 13.- Bandas de incertidumbre en el carbón y oxígeno de fusión para contenido de carbono constante en el fierroesponja.
- Tabla 14.- Análisis de correlación de muestras de planta 2M5 de 1981.

Tabla 15.- Inexactitudes derivadas de las diferencias en la metalización debidas al método de análisis.

Tabla 16.- Análisis de contribución de varianza.

đ

Tabla 17.- Contribución de los diferentes conceptos de varia-

UNIVERSIDAD AUTÓN de fusión. DE NUEVO LEÓN () DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Matriz de actividades (a<sub>FeO</sub> X 100) de FeO en Tabla 1.escoria en función de la basicidad cuaternaria molar y el % FeO molar.



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECTabla GE2.- Análisis químico del fierro esponja de base para el -primer análisis de sensibilidad.



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Tabla3.- Variación del análisis del fierro esponja alDIRE variar la metalización E BIBLIOTECAS

(Las posiciones en blanco no se requieren para la aplicación del modelo )



Tabla R 4 .- A Resultados de la aplicación del modelo propuesto a fierro esponja de 2.0% de DIRECCIÓ carbono y diferentes metalizaciones.

\* 0.02 |  $a_{FeOm} - a_{FeOesc}$  | > 0.01



:(**e**.:

3

Tabla 5.- Variación del análisis del fierro esponja al variar el contenido de carbono.

(Las porciones en blanco no se requieren para la aplicación del modelo )



Tabla 6.- Resultados de la aplicación del modelo UNIVERSIDAD propuesto a fierro esponja de 90% de metalización y diferentes contenidos de DIRECCIÓN carbono. RAL DE BIBLIOTECAS

\* 0.02 >  $|a_{FeOm} - a_{FeOesc}| > 0.01$ 



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ће t	U N	UN - 30	C - 20	ELCST OF	υ	с + С	C + 20	C + 3a
89.99	1.0	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
89.72	1.2	0.014 E	0,014	V + 0 · 0	0.014	0.014	0.014	0.014
89.54	1.4	0.014 0	0,014	RE FI	Z0.014	0.014	0.014	0.013
89.36	1.6	0,014 0	0.014	0.014	0.014	0.014	0.015	0.017
89.18	1.8	0,015 0	0.016	0.019	0.023	0.031	0.042	0.064
89	2.0	0.039	0.056	0.087	0.122	0.166	0.210	0.257
88.82	2.2	0.197	0.242	0.289	0.335	0.383	0.430	0.478
88.64	2.4	0,415V	0.464	0.511	0.560	0.608	0.656	0.704
88.46	2.6	0.642	0.690	0.738	0.787	0.835	0.883	0.932
88.28	2.8	0.869	0.918	0.966	1.015	1.063	1,111	1.158
88.10	3.0	860.4	1.146	1.194	1.242	1.291	1.339	1.387
		ON AL	J					
Tabla	8 Impred	cisión intro	ducida en el	carbón de	fusión po	r la incer	tidumbre	
	dehid;	a a la deter	ninación del	contenido	de carbor	o en elfi	erroesnonia	
					תב כמו המו		. bludeouto	
	= d )	1.3 atm, Me1	c = 90% )					
		IU IO			2		Υ.	
		EV						
		V C						
q		LE S	Υ.					
		ÓN						
		(				ł		

G.

 $(\mathbf{a})$ 

40

R**a**si

.

1222

۲

hade the state of the second states and

			U	TUERSIN				
Fet	IJ	C - 30	Zc - 20	ط د ر	CC	c + c	C + 20 <sup>-</sup>	C + 30
		DIF	VE	X	TTO TALER V			
89.9	1.0	0.1890	0.1902	0.1913	1881. 0	0.1891	0.1862	0.1834
89.72	1.2	0.1861	0.1831	0.1840	0.1848	0.1855	0.1828	0.1802
89.54	1.4	. 0.1820	0.1826	0.1831	0.1835	0.1868	0.1842	0.1929
89.36	.1.6	0.1859	1917	0.1916	0.1888	0.1810	0.1711	0.1520
89.18	1.8	0.1770	0.1592	1344	0.1131	0.0845	0.0614	0.0409
89	2.0	0.0671	0.0464	0.0300	0.0213	0.0156	0.0124	0.0101
88.82	2.2	0.0132	0.0108	0,0090	0.0077	0.0067	0.0060	0.0054
88.64	2.4	0.0063	0.0056	0.0051	0.0046	0.0043	0.0034	0.0037
88.46	2.6	0.0041	Z 0.0037	0.0035	0.0033	0.0031	0.0029	0.0028
88.28	2.8	0.0030	0.0028	0.0027	0.0026	0.0024	0.0023	0.0022
88.1	3.0	0.0024	0.0023	0.0022	0.0021	0.0020	0.0019	0.0019
		E	 A		6			
Tabla 9	Imprec	isión intro	oducida en el	oxígeno de	fusión p	or la incer	tidumbre	
	debida	a la dete:	rminación del	contenido	de carbon	o en el fie	rroesponja.	
			N					
	. = d )	1.3 atm, M	et = 90% )				F	
		ΈC	EV					
		CA	0	r				
		S	L					
			ΕÓ					ЭC Х
			N					
		Ŀ	Œ					

0 0

41

•

Fet	Met	Met - 30	Met - 20	Met - 0	Met	Met + σ	Met + 2 0	Met +
87.9	85	R410.0	0.014		0.014	0.014	0.014	0.01
88.12	86	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.01
88.34	87	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.01
88.56	88	0.014	0.013	0.014	0.014	0.017	0.022	0.03
88.78	89	0.014	0.015	0.019	0.026	0.044	0.089	0.15
89	06	0.022	0.033	0.064	0.122	0.197	0.274	0.35
89.24	91	0.093	0.161	0.236	0.314	0.395	0.475	0.55
89.48	92	0.278	0.357	0.437	0.518	0.599	0.680	0.76
89.72	93	0.480	0.560	0.641	0.722	0.804	0.885	0.96
96.98	94	0.684	0.765	0.846	0.928	1.008	1.089	1.17
90.2	95	0.889	0.970	1,051	1.132	1.212	1.293	1.37
		A						
		I						

Imprecisión introducida en el carbón de fusión por la incertidumbre debida a la determinación de metalización en el fierroesponja. Tabla 10.-

(p = 1.3 atm, C = 2%)

AS

ပ၊ "~

T

6

Fet	Met	Met JDIR	Met - 20	Met - o	Met	Met + o	Met + 20	Met + 3c
87.9	85	0.1837	0.1829	0 1848	0.1816	0.1830	0.1834	0.1868
88.12	86	0.1836	0.1825	0,1831	0.1848	0.1850	0,1909	0.1903
88,34	87	0.1816	0.1843	0.1853	0.1915	0.1910	0.1812	0.1095
88.56	88	0.1914	0.1937	0.1880	0.1798	0.1536	0.1178	0.0781
88.78	85	0.1831	0.1706	0.1345	0.0993	0.0585	0.0291	0.0165
89.0	06	0.1179	0.0780	0.0409	0.0213	0.0132	0.0095	0.0074
89.24	91	0.0280	0.0162	0.0110	0.0083	0.0066	0.0055	0.0047
89.48	92	0.0093	0.0073	0,0060	0.0050	0.0043	0.0038	0.0034
89.72	63	0.0054	0.0046	0.0041	0.0036	0.0032	0.0029	0.0027
89.96	94	0.0038	0.0034	0.0031	0.0028	0.0026	0.0024	0.0022
90.20	95	0.0029	0.0027	0.0025	0.0023	0.0021	0.0020	0.0019
		B						

Imprecisión introducida en el oxígeno de fusión por la incertidumbre debida a la determinación de metalización en el fierroesponja. Tabla 11.-

( p = 1.3 atm, C = 2% )

0! ~~

U

43

.

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	//
1.0 0 0 0 0.0022 0.00	2 <del>0 <u>+</u>30</del>
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.0056
1.2 0 0 0 0.0015 0.00	03 0.0059
1.4 0 0 0.001 0.0037 0.00	16 0.0091
1.6 0 0.001 0.003 0.0106 0.02	16 0.0339
1.8 0.012 0.026 0.049 0.0499 0.08	78 0.1361
2.0 ALERE FL.0.079 0.154 0.218 0.0144 0.03	40 0.0570
2.2 0.094 0.188 0.281 0.0023 0.00	48 0.0078
2.4 0.097 0.192 0.289 0.0008 0.00	17 0.0026
2.6 0.097 0.193 0.290 0.0004 0.00	08 0.0013
2.8 0.097 0.193 0.290 0.0003 0.00	0.0008
3.0 0.097 0.195 0.289 0.0002 0.000	0.0005

Tabla 12.- Bandas de incertidumbre en el carbón y oxígeno de

UNIVERS fusión para metálización constante. EVO LEÓN (% Met = 90, p = 1.3 atm)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

		<u><u> </u></u>			<u>0</u>	
Met	<u>+</u> σ	<u>+</u> 2 <del>0</del>	<u>+</u> 3σ	<u>+</u> σ	<u>+</u> 20 <sup>-</sup>	<u>+</u> 3σ
85	0	0	0	0.0018	0.0005.	0.0031
86	0	0	0	0.0021	0.0084	0.0067
87	0	0	0.001	0.0057	0.0033	0.0121
88	0.003	0.009	0.019	0.0344	0.0759	0.1133
89	0.025	0.074	0.143	0.0760	0.1415	0.1666
90	0.033	0.241	0.331	0.0277	0.0685	0.1105
91	LERE FLA0 . 159	0.314	0.463	0.0044	0.0107	0.0233
92	VERITATO. 162	0.323	0.483	0.0017	0.0035	0.0059
593	0.163	0.325	0.486	0.0009	0.0017	0.0027
¥ 94	0.162	0.324	0.486	0.0005	0.0010	0.0016
95	0.161	0.323	0.484	0.0004	0.0007	0.0010

Tabla 13.- Bandas de incertidumbre en el carbón y oxígeno de fusión para contenido de carbono constante en el fierroesponja. (%C = 2.0, p = 1.3 atm).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Tabla 14.- Análisis de correlación de planta 2M-5 de 1981. (y = 20.6 + 0.79 X)  $(r^2 = 0.81)$ 

0 0.0

FeCl<sub>3</sub> HgC1<sub>2</sub>

4

-0.0039' -0.0005 -0.0547 -0.0042 -0.0017 -0.0009 -0.0002 -0.1341 -0.0908 -0.0157 -0.1631 0.0574 0.0056 0.0085 0.0041 0.0027 0.0023 0.0167 0.0033 0.0021 0.1777 0.1301 0.1798 0.1816 0.0993 0.0213 0.1915 0.0036 0.0023 0.1848 0.0083 0.0050 0.0028

MMAM D 0.313. 0.004 0.345 0.031 0.142 0.2810.269 0.226 0.181 0.136 4 FeC13 0.948 0.020 0.045 0.156 0.307 0.467 0.627 0.787 1.108 1.268 0.015 വ ം 0.014 0.014 0.722 0.014 0.026 0.122 0.314 0.518 0.927 1.132 0 0.014 HgC1,

Fr. Т SI

Met (FeC)	87.75	88.54	89.33	90.12	90.91	91.70	92.49	93.28	94.07	94.86	95.65	BL
Met (HgCl <sub>2</sub> )	85	86	87	88	89	06	91	92	93	94	95	
Fet	87.9	88.12	88.34	88.56	88.78	89.	89.24	89.48	89.72	89.96	90.20	

Inexactitudes derivadas de las diferencias en la metalización 2%, p U U Tabla 15.-

debidas el método de análisis.

AS

atm.)

= 1.3

II



n



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Tabla 17.- Contribución de los diferentes conceptos de variación en el carbón de fusión.

(% Met = 90, % C = 2.0).

### INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.- Diagrama del proceso total reducción-carburi-zación.
- Figura 2.- Diagrama del proceso de reducción.
- Figura 3.- Esquema de distribución de componentes del fierroesponja en el proceso de fusión.

Figura 4.- Diagrama representativo de la fusión del fierro

Figura 5.- Esquema de representación rectangular del sist<u>e</u> ma ternario Fe-C-O.

Figura 6.- Actividad del FeO en escorias complejas a 1600°C.

Figura 7.- Representación conceptual del equilibrio metalescoria en el sistema cuaternario Fe-C-O-G.

Figura 8.- Algoritmo de aproximación para el balance de la fusión del fierroesponja.

Figura 9.- Localización de los gases (S), la escoria (I) y el punto de arranque (P).

Figura 10.- Recta de balance de la fusión.

- Figura 11.- Representación gráfica del criterio de modific<u>a</u> ción de las coordenadas del punto P para el ca<u>m</u> bio de iteración.
- Figura 12.- Efecto de la metalización del fierroesponja s<u>o</u> bre el carbono y oxígeno en el metal fundido para un contenido constante de carbono en el fierroesponja.

- Figura 13.- Efecto del contenido de carbono en el fierroesponja sobre el carbono y oxígeno en el metal -fundido para metalización constante.
- Figura 14.- Imprecisión introducida en el carbón de fusión por la incertidumbre debida a la determinación del contenido de carbono en el fierroesponja.
- Figura 15.- Imprecisión introducida en el oxígeno de fusión por la incertidumbre debida a la determinación del contenido en el fierroesponja.

Figura 16.-

Imprecisión introducida en el carbón de fusión por la incertidumbre debida a la determinación de la metalización en el fierroesponja.

Figura 17.- Imprecisión introducida en el oxígeno de fusión por la incertidumbre debida a la determinación de la metalización en el fierroesponja.

Figura 18.- Bandas de incertidumbre en el carbón de fusión para metalización constante (90%).

Figura 19.- Bandas de incertidumbre en el oxígeno de fusión para metalización constante (90%).

- Figura 20.- Bandas de incertidumbre en el carbón de fusión para contenido de carbono constante en el fierroesponja (2%).
- Figura 21.- Bandas de incertidumbre en el oxígeno de fusión para contenido de carbono constante en el fie-rroesponja.
- Figura 22.- Desviaciones por inexactitud en la determinación de metalización sobre el carbón de fusión.

Figura 23.- Desviaciones por inexactitud en la determinación de metalízación sobre el oxígeno de fusión.

72



## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS











Fig. 3.- Esquema de distribución de componentes del fierro esponja en el proceso de fusión.



Fig. 4.- Diagrama representativo de la fusión del fierro esponja



Fig. 5.- Esquema de representación rectangular del sistema ternario Fe-C-O.







Fig. 7.- Representación conceptual del equilibrio metalescoria en el sistema cuaternario Fe-C-O-G.



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Figura R 8.- Algoritmo de aproximación para el balance de la fusión del fierro esponja.





-

61

.



Fig. 10.- Recta de balance de la fusión

•



Fig. 11.- Representación gráfica del criterio de modificación de las coordenadas del punto P para el cambio de - interación.


















C









t.

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

.

.

Apendice A : Deducciones de Ecuaciones

Ecn 1: 
$$0 = Fe^{+3} \left( \frac{48}{111.7} \right) + Fe^{+2} \left( \frac{16}{55.85} \right)$$
  
 $0 = 0.4297 \ (Fe_t - Fe^{+2}) + 0.2865 \ Fe^{+2}$   
 $0 = 0.4297 \ Fe_t - 0.1432 \ Fe^{+2}$ 

Ecn 2:  $G = 100 - Fe_{+} - 0$ 



 $\frac{X_{Fe}}{VNIVERSIDAD} = \frac{2 Fe}{A5 Fe} DE NUEVO LEÓN$   $Ecn D 6 Em = (\frac{Fe}{Fe}) G = N \frac{Fe}{Fe} \frac{1}{Fe} BIBLIOTECAS$  = +2

$$m = 1 - \frac{Fe^{-2}}{Fe^{+3}}$$
,  $Fe^{+2} = (1 - m) Fe_{t}$ 

Ecn 8:  $0 = 0.2865 \text{ Fe}^{+2}$ 

$$0 = 0.2865 (1 - m) Fe_{+}$$

$$X_{Fe} = \frac{Fe_t / 55.85}{Fe_t / 55.85 + 0.2865 (1 - m) Fe_t / 16}$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Ecn 12:  $x_{Fe} = \frac{2Fe_t}{GFe_t}$  DIRECCIÓN GFet DE BIBLIOTECAS

 $X_{Fe} = \frac{2Fe^{+3} + 2Fe^{+2}}{5Fe^{+3} + 5Fe^{+2} - Fe^{+2}}$ 

$$X_{Fe} \doteq \frac{2Fe^{+3} + 2Fe^{+2}}{5Fe^{+3} + 4Fe^{+2}}$$

Ecn 16 : 
$$x_{Fe} = \frac{2Fe^{+3} + 2Fe^{+2}}{5Fe^{+3} + 4Fe^{+2}}$$
  

$$= \frac{2}{Fet} \frac{Fe^{+3}}{5Fe^{+3} + 4Fe^{+2}} + \frac{Fe^{+2}}{Fet}$$

$$= \frac{2}{5j + 4} \frac{7e^{+2}}{Fet} + \frac{7e^{+2}}{Fet}$$

$$= \frac{2}{5j + 4} \frac{2}{(1-j)} = \frac{2}{4+j}$$

$$x_{I} = x_{0} + 1 - x_{Fe} = 1 - \frac{2}{4+j} = \frac{2+j}{4+j}$$
Ecn 20:  

$$x_{C} x_{0} Mc M_{0}$$

$$x_{0} x_{0} Hc M_{0}$$

**R** 

ж ...

×

$$\frac{192 \text{ xy}}{(16x + 12y + 55.85 - 55.85x - 55.85y)^2} = k$$

$$192xy - k (55.85 - 39.85x - 43.85y)^2 = 0$$

79

•

Tabla de actividad de FeO en escoria :

La conversión del diagrama termario de actividad de FeO en escorias complejas fue realizada leyendo la actividad de -FeO a valores prefijados de % FeO y de B4. El % FeO es -directamente la fracción mol de FeO por 100. Para la basicidad cuaternaria se trazaron lineas de isobasicidad a valores preestablecidos.

Dado que  $B_4 = \frac{X \text{ Basicos}}{X \text{ Acidos}} = \frac{X_B}{1 - X_B}$ 



Las lineas que parten del vértice 'FeO' y cruzan el eje opuesto son lineas de isobasicidad en cuyos cruces con las lineas de % FeO se leen los valores de actividad de -FeO (Fig. B-1)



Fig. B-1.- Actividad del FeO en escorias complejas (1600°C). (Tomado de Ref. No. 3)

Apéndice C

5 IC=0 10 REM DATOS DEL FIERROESPONIA 20 READ M.FT.CT 30 DATA 90.89.2 40 MT=M/120 50 YF=1/(2-MT) 50 YO=1-YF TO REM COORDENADAS DEL FIERREEBPONJA 80 P=1+4.654+YF+CT/FT 30 (E=YE/P 120 (G=(1-YF)/P 110 XI=1-(XE-XG) 120 XF=X0 130 YE=XC 140 REM DATOS DE FE-3 , 400 Y KED 150 READ JR. CO. KE 160 DATA 0, 100, 25-7 165 REM LINEA ESCORIA-GASES 170 X3=. 5+ ((120-CD)/200) 180 YS=1-XS 190 XI=: 2+JR) / (4+JR) 200 YI=0 205 IC=IC+1 210 XP=(X5+X1)72 220 YP=(YS+Y1)/2 225 REM COORDENADAS DEL METAL 230 ME=(YP-YF)/(XP-XF) 240 A=YF-ME+KE 250 B=ME 260 R=55.85-43.85+A 270 5=39.85+43.85+9 ITONOMA AL 280 AX=(192\*8)-(KE\*5\*5) 290 BX=(192+A)+(2+KE+R+S) 300 CX=-KE\*R\*R DE BIBI 310 X1=(-8X+(8X+2-4+AX+CX)+.5)/(2+AX)-320 X2=(-BX+(BX+2-4+AX+CX)+.5)/(2+AX) 330 (F(X1)@) GOTO 350 340 X1=X2 350 Y=YF+ME\*(X1-XF) 360 XM=X1 370 YM=Y 420 REM ACTIVIDAD DEL FED EN LA ESCORIA (METAL) 410 WD=16\*XM 420 WC=12\*YM 430 WF=55.85+(1-XM-/M) 440 WT=WD+WC+WF 450 PO=100+WO/WT 460 PC=100+WC/WT 470 AM=(10+((-.17+F0)+(-.421+FC)))+F0/.1949 730 REM DATOS Y CALCULO DE LA GANGA 740 G=100-(CT+FT+(1+.2865+(1-MT))) 82 744 REM GANGA A BASE 1 MOL FE+C+O 745 G=G+XF+55.85/FT 748 IF(IC)1) GOTO 900

Compared accession

750 REM GANGA DEL FIERRCESPONJA (OXIDOS) 755 READ CA, SI, MG, AL TEN DATA 3. 2, 2. 5, 3. 3, 0 75 770 R=9/(CH-31+MG+AL) 780 CA=CA+R/56.08 790 SI=SI+R/60.09 800 MG=MG+R/40.31 810 AL=AL+R/101.96 820 84=CA+MG 830 AC=SI+AL 840 84=8A/AC 300 REM ACTIVIDAD DEL FEO EN LA ESCORIA (ESCORIA) 910 WM=(XP-XF)/(XP-XM, 920 WP=1-WM 930 NF=WP+(1-12-YP) 340 FO=NF/ (NF+8A+9C) 942 IF(IC)1) GOTO 950 945 605UB 5500 950 30508 5000 960 PRINTAM, AE 1200 IF (ASS: AM-AE; (=. 0:) GOTO : 2000 1010 IF (AM, AE) 5010 1050 1020 XI=XF 1030 YI=YP 1242 GOTO 205 1050 XS=XP 1060 YS=YF 1070 GOTO 205 SOUR REM ACTIVIDAD DEL FEJ EN LA ESCORIA 5100 N=INT(FO/. 25) 5110 FOR M=1 TO 13 5120 IF (B4 (=VB (M)) GOTO 5135 5130 NEXT M 5135 M=M-1 5140 FA=(F0-VF(N))/(VF(N+1)-VF(N)) 5150 A1=AF(M, N)+FA\*(AF(M, N+1) - AF(M, N)) 5180 A2=AF(M-1,N)+FA+(AF(M+1,N+1)-AF(M+1,N)) 5170 FA=(84-VB(M))/(VB(M+1)-VB(M)) 5180 A3=AF(M, N)+FA+(AF(M+1, N)-AF(M, N)) 5190 A4=AF (M, N+1)+FA\* (AF (M+1, N+1) -AF (M, N+1)) 5200 AE=(A1+A2+A3+A4)/4 5400 RETURN 5500 REM LECTURA DE DATOS DE ACTIVIDAD 5600 REM VECTORES DE BASICIDAD Y FEO 5610 DIM VF (20), VB (14) 5620 FOR M=1 TO 13 5630 READ VB(M) 5640 VB(M) =. 01+VB(M) 5650 DATA 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 400, 500, 500 5660 NEXT M 5670 FOR N=1 TO 19 5680 READ VF (N) 5690 VF(N)=.01+VF(N) 5700 DATA 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 5710 NEXT N 5760 DIM AF (14, 20) 5770 FOR J=1 TO 19 5780 FOR K=1 TO 13 5790 READ AF (K. J) 5820 AF (K, J) =. 01+AF (K, J)



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN © DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

- Rodríguez, F. A. et.al. Iron and Steel Engineer, Jan -1977, Vol. 54, No.-1 pp. 57-60.
- 2.- Vacher-Hamilton. Elaboration de la Fonte et de L'acier, Paris.
- 3.- Ward, R.G., An Introduction to Physical Chemistry of Iron and Steel-Making. First Edition. 1962, London.
- 4.- Bodsworth, C., Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture - Second Ed. 1972, London.
- 5.- Leal, A. Estudio de precisión en estación de muestreo de ALCO, Planta HYLSA, Monterrey. Sept. de 1984.
- 6.- ISO-3085. Test.- First Edition, 1975-II-01, International Organization for Standarization.
- 7.- Ojeda, O.M. Comunicación personal. Enero de 1987.
- 8.- Azambuja, R. et.al. Métodos de análise de ferro-esponja: Etudo Comparativo. ILAFA 1975.
  - 9.- Habashy, M.G. Quantitative Determination of Metallic Iron in the presence of Iron Oxides intreated Ores and Slags. Analytical Chemistry. Vol. 33, No. 4, April 1961.
- 10.- Métodos Estándar de LKAB, Suecia.
- 11.- Métodos Estandar de SIDOR, Venezuela.
- 12.- Métodos Estándar de Thyssen Niederrhein Ag, Alemania.
- Blum, S.C. et.al. Evaluation of Methods for Determination of Metallic Iron in Reduced Iron Ores. Analytical Chemis try. Vol. 43, No. 1, January 1971.

- 14.- Larson, H. et.al. Oxygen Activity in Iron Oxide Slags. Journal of Metals, Sept. 1953, pp 1089 - 1096.
- 15.- Sidebottom, B.A. et.al. Phase Relationships in Noncondensed Oxide Systems. Swinden Labs., United Steel Cos. Ltd. England.
- 16.- Turkdogan, E.T. et.al. Activities of Constituents of Iron and Steel Making Slags. Journal of the Iron and Steel Institute March, 1953, pp 217 - 223.

TONOM

17.- Turkdogan, E.T. et.al. The Reaction of Carbon and Oxygen in Molten Iron. Journal of Iron and Steel Institute. Oct. 1955, pp 123 - 128.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

