
Uso de los balances de masa y energía como herramienta para evaluar instalaciones experimentales en la producción de ferroaleaciones y escorias

Lorenzo Perdomo González^{1*}, Rafael Quintana Puchol¹, Jesús E. Castellanos Estupiñán², Amado Cruz Crespo¹, Carlos R. Gómez Pérez¹

¹Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de Las Villas. ²Departamento de Ingeniería Química, Universidad Central de Las Villas, Carretera a Camajuani, km 5½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba. *

Mass and energy balances employment of a tool to asses experimental plans for the ferroalloys and slag production

Ús dels balanços de massa i energia com a eina per avaluar instal·lacions experimentals en la producció de ferro aliatges i escòries

Recibido: 28 de marzo de 2008; última revisión: 23 de febrero de 2009; aceptado: 3 de marzo de 2009

RESUMEN

En el presente trabajo se aborda el empleo de los balances de masa y energía como herramienta eficaz para evaluar instalaciones experimentales destinadas al procesamiento de minerales. Se aborda la evaluación del proceso de reducción carbotérmica de cromitas refractarias para la obtención de ferrocromo y escoria en horno de arco eléctrico con crisol de grafito considerándolo un sistema termodinámico estacionario. A partir del balance de energía se concluye que el proceso es capaz de aprovechar hasta el 30% de la energía involucrada y que los productos obtenidos pueden ser destinados a la fabricación de consumibles para la soldadura. Las características del método de enfriamiento de los productos obtenidos facilitan su trituración.

Palabras clave: balance masa-energía, escoria, ferrocromo, fundente, soldadura

SUMMARY

In this paper is presented the use of mass and energy balances as effective tool, to evaluate experimental plans dedicated to minerals processing. It is evaluated the carbothermic reduction process of the refractory chromites to obtain ferrocromium and slag, in an electric arc furnace with graphite crucible, considering a stationary thermodynamic system. Starting from the energy balances it is concluded that the process is able to use effectively until 30%

of the involved energy and that the obtained products can be dedicated to make welding consumable. The characteristics of the cooling method of the obtained products facilitate their crushing.

Keywords: ferrocromium, mass-energy balances, slag, welding fluxes

RESUM

En el present treball, s'aborda l'ús dels balanços de massa i energia, com a eina eficaç per avaluar instal·lacions experimentals destinades al processament de minerals. S'aborda l'avaluació del procés de reducció carbotèrmica de cromites refractàries per a l'obtenció de ferrocrom i escòria en forn d'arc elèctric amb gresol de grafit considerant-lo un sistema termodinàmic estacionari. A partir del balanç d'energia, es conclou que el procés és capaç d'aprofitar fins el 30% de l'energia involucrada i que els productes obtinguts poden ser destinats a la fabricació de consumibles per a la soldadura. Les característiques del mètode de refredament dels productes obtinguts faciliten la seva trituració.

Mots clau: balanç massa-energia, escòria, ferrocrom, fundent, soldadura

* lperdomo@uclv.edu.cu

1. INTRODUCCIÓN

Cualquier proceso químico puede ser caracterizado con determinado grado de eficiencia a partir de la realización de balances de masa y de energía, siendo posible analizar instalaciones en la etapa de diseño y en las etapas de producción tanto a nivel de planta piloto como a escala industrial.

En la industria metalúrgica se han usado con éxito los balances de materiales y energía en los procesos de reducción directa en alto horno, en la elaboración de minerales, en el procesamiento de residuales siderúrgicos, etc., sirviendo de herramienta para evaluar la factibilidad técnico económica de dichas instalaciones [1,2,3,4].

De igual manera, se reporta frecuentemente el uso de los balances para la producción de ferroaleaciones, para medir la recuperación de elementos metálicos de diferentes residuales industriales, para diseñar y/o modificar instalaciones metalúrgicas, etc. [5,6]. Un caso particular de procesamiento metalúrgico de minerales es el relacionado con la producción de fundentes fundidos de soldadura, donde también se aplican con éxito, determinándose por esta vía los requerimientos energéticos del proceso [7].

Una aplicación importante de los balances en los procesos metalúrgicos está relacionada con la modelación de los procesos, lo cual ha permitido el desarrollo de software dedicados al diseño y evaluación de instalaciones industriales [8,9].

El objetivo central del presente trabajo es aplicar los balances de masa y de energía como herramienta para la evaluación de una miniplanta experimental dedicada a la obtención de ferrocromos y escorias destinadas a la fabricación de consumibles de soldadura, a partir de la caracterización química de las materias primas y los requerimientos tecnológicos y energéticos del proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el trabajo se usó una formulación base, constituida por los siguientes componentes: cromita: 2 kg (64,2 %); arena: 0,485 kg (15,6 %); coque: 0,385 kg (12,4 %); caliza: 0,125 kg (4 %) y fluorita: 0,117 kg (3,8 %), para un total de 3,112 kg de mezcla [10]. La composición química de las materias primas y de la ceniza que produce el coque aparecen en la tabla 1.

Se prepararon 40 cargas, las que fueron fundidas en 7 coladas continuas en un horno eléctrico de arco, con un régimen de trabajo de aproximadamente 823 A y 35 V, la temperatura fue controlada mediante pirometría óptica entre 1500 – 1600 0C. El reporte de las coladas aparece en la tabla 2.

La operación de vertido de la masa fundida, se realizó sobre agua manteniendo activo el arco eléctrico a una separación de 0,5 a 0,6m, como máximo, del agua y a una velocidad de 1 a 1,5 l.min⁻¹) [10,11].

El ferrocromo y la escoria fueron separados del agua utilizando una malla de 0.5 mm. Posteriormente estos productos son secados y separados mediante tamizado empleado una malla de 5 mm, donde el ferrocromo, debido a su mayor dureza y densidad en comparación con la escoria, se convierte en agente morturador. El ferrocromo tritura a la escoria esponjosa y frágil, haciéndola pasar a las fracciones inferiores durante el proceso.

3. RESULTADOS. DISCUSIÓN

3.1. Balance de masa

El balance de masa se realiza a partir de la aplicación del principio de Conservación de la Masa [12], según muestra la ecuación general:

Componente	Cromita	Arena sílice	Roca caliza	Fluorita	Coque	Ceniza del coque
Cr ₂ O ₃	32,87	0	0	0	0	0
SiO ₂	5,79	90,32	0,34	3,24	0	88,08
TiO ₂	0	0,48	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	26,06	0,73	0,23	0,43	0	0
Fe ₂ O ₃	16,16	1,30	0,17	0	0	0
CaO	0,42	1,63	55,20	0,22	0	2,17
MgO	16,00	0,90	0,68	0,10	0	1,58
K ₂ O	0	0,73	0	0	0	3,75
Na ₂ O	0	0,81	0	0	0	4,42
CaF ₂	0	0	0	96,1	0	0
C _{fin}	0	0	0	0	83,40	0
Cenizas	0	0	0	0	12,00	0
S	0	0	0	0	1,10	0
Humedad	0	0	0	0	3,50	0
PPI	0	2,01	44,37	0	0	0

Tabla 1: Composición química de las diferentes materias primas empleadas y la ceniza del coque (en % masa).

Colada	No. de cargas	Tiempo (Hora)	FeCr (g)	%	Escoria (g)	%	Producto Util/carga
1	3	1,5	854	15,00	4841	85,00	61,00
2	4	1,77	1300	15,99	6830	84,01	65,30
3	6	2,03	2110	16,79	10456	83,21	67,30
4	6	2,17	2036	16,50	10306	83,50	66,10
5	7	2,47	2823	18,00	12861	82,00	72,00
6	7	2,58	2991	19,69	12199	80,31	69,73
7	7	2,38	2629	17,00	12837	83,00	71,00

Tabla 2: Reporte de diferentes coladas.

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} \quad (1)$$

Para desarrollar los balances de masa y energía se asume que el 90% del contenido de Cr_2O_3 y el 95% de FeO son reducidos durante el procesamiento metalúrgico y que la aleación contendrá aproximadamente 7% de carbono y 2% de silicio [13,14], además atendiendo a las condiciones de desarrollo del proceso deben ocurrir fundamentalmente las reacciones químicas siguientes [10,11,14]:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$	(I)
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	(II)
$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	(III)
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	(IV)
$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	(V)

Con los datos de composición química de los diferentes minerales (tabla 1), las reacciones químicas a ocurrir y la conversión asumida, se realiza el balance de masa cuyos resultados se muestran en la tabla 3.

La composición de los productos a obtener del procesamiento metalúrgico puede ser predeterminada a partir de

los resultados del balance de masa y usando la expresión 2 (ver tabla 4).

$$\% \text{ - elemento} = (\text{masa elemento} / \text{masa total}) \times 100 \quad (2)$$

La aplicación del balance masa (tabla 3) permite predecir la composición química más probable de los productos del procesamiento metalúrgico, observándose en la tabla 4 que a partir de la carga conformada se puede obtener una aleación de cromo con 59,08 % de cromo y 6,98 % de carbono, además proporciona una escoria formada fundamentalmente por un sistema de óxidos del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, pudiéndose determinar que, del total de mezcla alimentada al horno, el 70.55% se convierte en productos aplicables al desarrollo de fundentes de soldadura (ferroaleaciones y escorias) y que el 71.33% del producto sólido a obtener es escoria y el 28.67% es ferrocromo. Esta distribución de producto está en correspondencia con la proporción de componentes dentro de un fundente aglomerado aleado para la soldadura automática por arco sumergido, ya que un fundentes de este tipo está formado entre el 65–90% por una matriz (sistema de óxidos similar al obtenido) y el resto carga aleante, donde el ferrocromo puede constituir hasta el 70 % [11].

Componente	Entrada	Generación	Consumo	Salida
Cr_2O_3	0,687	0	0,618	0,069
FeO	0,316	0	0,295	0,016
Al_2O_3	0,549	0	0	0,549
MgO	0,349	0	0	0,347
SiO_2	0,618	0	0,030	0,588
CaO	0,087	0	0	0,087
CaF_2	0,113	0	0	0,112
Na_2O	0,006	0	0	0,006
K_2O	0,005	0	0	0,005
TiO_2	0,002	0	0	0,002
Cr	0	0,423	0	0,423
Fe	0	0,229	0	0,229
Si	0	0,014	0	0,014
C	0,321	0	0,146	0,050
		0	0,049	
		0	0,017	
		0	0,059	
CO	0	0,341	0	0,632
		0,114	0	
		0,028	0	
		0,149	0	
CO_2	0,054	0	0	0,054
S	0,004	0	0,004	0
O_2	0,08	0	0,08	0
SO_2	0	0,008	0	0,008
N_2	0,335	0	0	0,335
H_2O	0,013	0	0	0,013
Totales	3,539	0	0	3,539

Tabla 3: Balance de masa de la alimentación al horno para la mezcla seleccionada (en kg).

Escoria		Ferrocromo		Gases	
Componente	%	Componente	%	Componente	%
Cr_2O_3	3,87	Cr	59,08	CO	60,64
FeO	0,90	Fe	31,98	CO_2	5,20
Al_2O_3	30,83	Si	1,96	SO_2	0,77
MgO	19,48	C	6,98	N_2	32,14
SiO_2	33,02	-	-	H_2O	1,25
CaO	4,88	-	-	-	-
CaF_2	6,29	-	-	-	-
Na_2O	0,34	-	-	-	-
K_2O	0,28	-	-	-	-
TiO_2	0,11	-	-	-	-
Total	100	Total	100	Total	100

Tabla 4: Composición química de los productos, a obtener, del proceso de reducción (en % masa).

3.2. BALANCE DE ENERGÍA

Con los resultados del balance de masa se realiza el balance energético, donde teniendo en cuenta las diversas formas en que se manifiesta la energía, el principio de Conservación de la Energía puede expresarse:

$$\Delta E = -\Delta H + Q - W + \Delta Hr \quad (3)$$

Donde: ΔH , es la variación de entalpía (r , representa la variación durante una reacción química); Q y W , expresan las cantidades de calor y trabajo intercambiados, respectivamente y ΔE (todas en cal), la energía acumulable en el sistema en función del tiempo (para estado no estacionario).

El calor necesario para la fusión de los diferentes minerales se determina mediante el calor sensible empleando la expresión:

$$Q_{\text{sensible}} = \sum_{T_1}^{T_2} m C_p dT \quad (4)$$

Donde: m , constituye la masa de cada componente; C_p ($\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), la capacidad calorífica y T ($^\circ\text{C}$), la temperatura.

Es conocido que el C_p aumenta con la temperatura, pero éste incremento es menos marcado en el caso de líquidos y sólidos, lo cual permite muchas veces trabajar con ($\overline{C_p}$) promedios [15,16]. Para $\overline{C_p}$ el calor sensible se determina mediante la expresión:

$$Q_{\text{sensible}} = \sum m \overline{C_p} \Delta T \quad (5)$$

El calor necesario para el cambio de fase (calor latente) se determina mediante la expresión:

$$Q_{\text{latente}} = \sum m \lambda \quad (6)$$

Donde: λ ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$), es el calor de fusión y m (kg), representa la masa del compuesto.

El calor total requerido para las transformaciones será:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{sensible}} + Q_{\text{latente}} \quad (7)$$

El calor sensible y el calor latente fueron determinados usando las expresiones (5) y (6), respectivamente, considerando que el procesamiento se desarrolla a una temperatura de aproximadamente 1550°C y tomándose como referencia una temperatura de 25°C , los resultados de los cálculos se muestran en la tabla 5.

Com-puesto	Qsensible	Qlatente	Qsensible + Qlatente
Al ₂ O ₃	276284.3	13994.1	290278.4
MgO	169336	160487.5	329823.5
SiO ₂	260043	49980	310023
CaO	39802.5	19015.7	58818.2
CaF ₂	44408	5887.2	50295.2
C	34312.5	45833.3	80145.8
CO ₂	23750.5	0	23750.5
H ₂ O	19825	0	19825
Q-total			1162959.6

Tabla 5: Resumen de los calores involucrados en el proceso metalúrgico (en cal).

El procesamiento metalúrgico de la cromita es un proceso con reacción química, por lo que se hace necesario determinar los calores de reacción. En los procesos que ocurren a presión constante se plantea que el calor involucrado en una reacción química es numéricamente igual a la variación de entalpía que tiene lugar al pasar la reacción del estado inicial al estado final.

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (8)$$

Donde: Q_p , es el calor a presión constante y ΔH (cal), la variación de entalpía, ambas expresadas en calorías.

En el caso de la ocurrencia de reacciones químicas, para determinar la variación de entalpía se traza un camino termodinámico (ecuación 9).

$$\Delta Hr = \sum \Delta Hr + (\Delta H_r^0)_{\text{real}} + \sum \Delta Hp \quad (9)$$

Donde: $\sum \Delta Hp$, se considera cero por encontrarse los reaccionantes en condiciones de referencia; $(\Delta H_r^0)_{\text{real}}$ será el producto del ΔH_r^0 por la fracción de conversión (ΔH_r^0 se determina en función de los calores de formación en condiciones de referencia) [17] y $\sum \Delta Hp$ se determina mediante la expresión siguiente:

$$\sum \Delta p = \sum [m \overline{C_p} (T_2 - T_1)] \quad (10)$$

Los resultados del cálculo de los calores de reacción se muestran en la tabla 6.

Reacción	Calores de reacción		
	$\Delta H_{0\text{real}}$		
Reacción I	$\Delta H_{0\text{real}}$	774705.00	
	ΔHp	Cr ₂ O ₃	31430.25
		Cr	85149.90
Reacción II	$\Delta H_{0\text{real}}$	155455.90	
	ΔHp	FeO	4861.30
		Fe	73243.00
CO		49225.00	
Reacción III	$\Delta H_{0\text{real}}$	76284.50	
	ΔHp	Si	6469.50
		CO	11995.65
Reacción IV	$\Delta H_{0\text{real}}$	-275649.15	
	ΔHp	CO	63962.5
		N ₂	142059.74
Reacción V	$\Delta H_{0\text{real}}$	-17740.00	
	$\sum \Delta Hp$	1327542.97	

Tabla 6: Resultados de la determinación de los calores de reacción (en cal).

La suma de todos los calores involucrados da la energía total requerida para el procesamiento metalúrgico del mineral, por lo que la demanda total de energía del proceso (QT) será de 2490,5 kcal.

3.3. CANTIDAD DE AGUA PARA LA GRANULACIÓN

Tanto las ferroaleaciones, como las escorias, son utilizadas en las formulaciones de los consumibles de soldadura en forma de polvo (granulometría menores a 0,1 mm para

la escoria y entre 0,1 y 0,25 mm para la ferroaleación), lo cual obliga a realizar operaciones de pulverización. Esta operación se facilita debido al vertido en agua, lo cual hace que los productos obtenidos alcancen un alto grado de fragilidad, como resultado del choque térmico. El balance energético realizado permitió determinar la cantidad de calor contenida en la masa fundida, a partir de la cual se determina la cantidad de agua necesaria para lograr el enfriamiento de la masa fundida, considerándose que el agua debe alcanzar una temperatura entre 60–70 °C después del vertido [10,11].

Por tanto si: $Q = mC_p\Delta T$ y $QT = 2490,5$ kcal, se requieren aproximadamente 62 kg de agua (62 litros). Este aspecto juega un papel fundamental en la textura de los granos de escoria obtenidos.

3.4. VALORACIÓN DEL PROCESO DE FUSIÓN-REDUCCIÓN

La fuente de corriente directa empleada para desarrollar el proceso de fusión-reducción es capaz de entregar una Potencia activa (Pa) de 28800 W, lo equivale a entregar al horno 24763.5 kcal.h⁻¹. Svenchanski [18] plantea, de acuerdo a estudios de balances térmicos, en hornos eléctricos industriales, el coeficiente de aprovechamiento de la energía total suministrada al horno se encuentra entre 45 y 55%. En el caso de la formulación utilizada y considerando que sólo se aproveche el 45% de la energía suministrada por la fuente, la carga debe ser procesada en aproximadamente 0,22 horas.

En la Tabla 2 puede observarse que al realizar diferentes coladas continuas la cantidad de productos que sale del horno varía entre 61 y 72 % con relación a la masa de carga alimentada, con un valor promedio de 68,34 %, lo que representa un 85,43 % respecto a la masa fundida. Del total de productos obtenidos en el vertido entre 15 y 20 % corresponde al ferrocromo (con un 17,33 % como promedio) y entre el 80 y 85 % a la escoria (82,67 % como promedio), observándose una tendencia a aumentar los rendimientos de ferrocromo en la medida en que aumenta el número de cargas fundidas, disminuyendo la proporción de escoria.

También en la tabla 2 se observa que en la medida en que aumenta el número de cargas fundidas el tiempo de fusión disminuye (como promedio), desde 0,5 horas por carga, para 3 cargas continuas, hasta un promedio de 0,35 hora por carga para la fundición de entre 6 y 7 cargas continuas. Esto indica que los mayores rendimientos del horno se alcanzan a partir de 6 cargas fundidas continuamente con un aprovechamiento energético del 30 %, valor inferior a los reportados por Svenchanski [18] para hornos eléctricos industriales (45 – 55 %), lo cual está en correspondencia con las condiciones experimentales empleadas.

CONCLUSIONES

La caracterización química de las materias primas y las principales reacciones que ocurren durante el procesamiento carbotérmico de cromitas, permiten establecer una estrategia para evaluar las instalaciones experimentales mediante el empleo de los balances de masa y energía. El procediendo de evaluación aplicado mediante el balance de masa permite predecir la cantidad de productos ob-

tenidos en el proceso, obteniéndose una correspondencia, entre el valor determinado mediante este procedimiento y el obtenido experimentalmente del 60% para el metal y el 86% para la escoria, con una elevada correspondencia con la composición química calculada.

En la medida en que aumenta la cantidad de cargas fundidas, de manera continua, en la instalación experimental, el rendimiento de ferrocromo aumenta y el tiempo de duración por colada disminuye en un 35%, representando 22% mayor al determinado mediante el balance energético provocando que el aprovechamiento energético sea de un 30%.

BIBLIOGRAFÍA

1. G.M. Denton, P.D. Scott, N.A. Barcza y T. Fulton. EAF Stainless Steel Dust Processing John Floyd International Symposium on Sustainable Developments in Metals Processing. Melbourne. Australia, July 3 - 6, 2005.
2. T.J. Goff y G.M. Denton. Direct Smelting of Stainless Steel Plant Dust. Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress; INFACON X: 'Transformation through Technology' Cape Town. South Africa, 1 - 4 February 2004.
3. G. M. Denton, J. P. W. Bennie y A. de Jong. An improved DC-ARC process for chromite smelting. Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress. INFACON X: 'Transformation through Technology' Cape Town, South Africa, February 1 - 4, 2004.
4. P.C. Pistorius. Ilmenite smelting: the basics. The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, volume 108, refereed paper, pag 35 - 43, january 2008.
5. A. Luckos, G. Denton y P. den Hoed. Current and potential applications of fluid-bed technology in the ferroalloy industry. INFACON XI. 2007.
6. R. Dippenaar. Industrial uses of slag. The use and re-use of iron and steelmaking slags. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
7. A. Cruz, R. Quintana, L. Perdomo, L. García, A. Formoso y A. Cores. Caracterización de un mineral de manganeso para su utilización en la síntesis de fundentes para la soldadura automática. Revista Metalurgia, Vol. 39, pág.114-122. Madrid, 2003.
8. D. Morales, H. Rodríguez, P. Garnica y J. A. Romero. A Mathematical Model for the Reduction Kinetics of Iron Oxide In Electric Furnace Slags by Graphite Injection. ISIJ International. Vol. 37, No. 11, pág. 1072-1080, 1997.
9. J. G. Bekker, L. K. Craig y P. C. Pistorius. Modeling and Simulation of the Electric Arc Furnace Process. ISIJ international, Vol. 39, No 1, pág. 23-32, 1999.
10. L. Perdomo, R. Quintana, A. Cruz, J. Castellanos, L. García, A. Formoso y A. Cores. Empleo de cromitas refractarias para la obtención de fundentes aglomerados utilizados en la soldadura automática por arco sumergido (SAW). Revista Metalurgia, Madrid, Vol. 39, pág. 268-278, 2003.
11. R. Quintana, L. Perdomo, M. Rodríguez, C. Gómez, A. Cruz, G. Castellanos y O. Pérez. Procedimiento de obtención simultánea de escoria esponjosa y

aleaciones de cromo destinadas a la confección de fundentes aglomerados para la soldadura Automática bajo fundente (SAW). Patente No. C22C 33/00, C22C 19/05.

12. O. A. Hougen, K. M. Watson y R. A. Ragatz. Principios de los procesos químicos. Parte I: Balances de materia y energía. Editorial REVERTÉ S. A. España, 1975.
13. F. Arangurent y A. mallo. Siderurgia. Ed. Dorssat S.A. Madrid, 1963.
14. A. Riss. Production of ferroalloys. Ed. Foreign languages publishing house. Moscow, 1975.
15. D. M. Himmelblau. Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química. Prentice-Hall Hispanoamericana S. A. México, 1996.
16. V. Reklaitis. Balances de Materia y Energía, McGraw Hill, 1989.
17. J. E. Castellanos Estupiñán, A. Zamora, R. Espinosa y M. Morales. Estimación de propiedades termodinámicas de microorganismos para facilitar el análisis energético en la producción de derivados. Revista ALDEQ, Año XV, No XIV, Argentina 2002.
18. A. D. Sventchanski y M. Ya. Smelianski. Hornos eléctricos industriales (en ruso). Ed. Metalurgia. Moscú, 1978.