

**BALANCE DE MATERIA EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DE
FERRONÍQUEL DE CERRO MATOSO S.A.**

GEOVANI YEZID CUESTA GONZÁLEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2008

**BALANCE DE MATERIA EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DE
FERRÓNQUEL DE CERRO MATOSO S.A.**

GEOVANI YEZID CUESTA GONZÁLEZ

**Trabajo de práctica para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Tutor: M.Sc. JULIO MARTÍN SÁENZ QUECHO
Superintendente de proceso de refinación
Cerro Matoso S.A.**

**Cotutor: M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO
Profesor UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2008

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a:

Cerro Matoso S.A. bhpbilliton.

Julio Martín Sáenz Quecho, ingeniero metalúrgico M.Sc, superintendente de proceso de refinería, Cerro Matoso S.A., tutor de este trabajo.

Custodio Vásquez Quintero, ingeniero metalúrgico M.Sc, profesor UIS, cotutor de este proyecto.

Nayibe Garrido, secretaria de la unidad de negocios de Refinería de Cerro Matoso S.A.

Jennifer Lucía Cuesta González, ingeniera química y miembro del Grupo de Investigaciones en corrosión GIC.

Efrén Valdelamar Florez, bases de datos y estadística de la unidad de negocios de Refinería de Cerro Matoso S.A.

Boris Armando Cuesta González, ingeniero electricista de soporte técnico del departamento de Cesar.

Danaies Infanzón, estudiante de ingeniería metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander.

Jorge y Alirio Pérez, estudiantes de ingeniería de la Universidad Industrial de Santander.

A quien se debe el diseño y la creación del universo: Dios, por darme el increíble privilegio y el honor de ser su hijo, y por su incomparable amor, fidelidad y ayuda. Gracias a su existencia, y a todo lo que Él me ha inspirado, he podido alcanzar todas las metas que me he trazado.

No puede haber éxito integral sin santidad.

Geovani Cuesta

A mi madre, Elvia, por su incondicional amor, y apoyo.

A mi padre, Armando, por darme su ejemplo de vida.

A mis hermanos: Jennifer, Boris, Harry y Xilena, por entenderme.

A toda la gente de las células UIS.

A las iglesias Príncipe de Paz y Centro Familiar de Adoración.

A mis amigos: Mareya, Andrea, Maria Paulina, Kelly, Jérica, Carmen

María, Raymiller, Carlos Arias, Judith, Karen, Orlando y Yudy:

¡todos son gente de avanzada!

A los hermanos Alirio y Jorge Pérez.

A la familia González Melo.

A la familia Quintanilla Villamizar.

Geovani

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. PROCESO DE REFINACIÓN DE FERRONÍQUEL	3
1.1.1. Etapa de oxidación	4
1.1.2. Etapa de desulfuración	7
1.1.2.1. Aluminotermia	10
1.1.3. Etapa de afino final	10
1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS BALANCES DE MATERIA	11
1.2.1. Grados de libertad	13
1.2.2. Balances elementales	14
1.3. RESUMEN ESTADÍSTICO	15
1.3.1. Población	15
1.3.2. Muestra	15
1.3.3. Desviación estándar	15
1.3.3.1. Desviación estándar de una suma o de una diferencia	16
1.3.3.2. Desviación estándar de un producto o de un cociente	17
1.3.4. Coeficiente de dispersión o de variación	17
1.3.5. Intervalos de confianza para la distribución <i>t</i> de Student	18
2. METODOLOGÍA EMPLEADA	19
2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y COMPILACIÓN DE INFORMACIÓN	20
2.2. ANÁLISIS DE LOS GRADOS DE LIBERTAD	20
2.3. OBTENCIÓN DE LA MUESTRA ESTUDIO	20
2.4. ELABORACIÓN DEL BALANCE DE MATERIA	21
2.5. ESTIMACIÓN DE LAS MEDIAS POBLACIONALES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN <i>t</i> DE STUDENT	21
2.6. FACTORES QUE INFLUYERON EN EL AUMENTO DEL CONSUMO DE LOS PRINCIPALES REACTIVOS	22
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	23
3.1. ANÁLISIS DE LOS GRADOS DE LIBERTAD	23
3.2. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ESCORIA TEÓRICA GENERADA DURANTE LA ETAPA DE OXIDACIÓN	28

3.2.1. Balance de CaO	29
3.2.2. Balance de MgO	30
3.2.3. Estimación de las pérdidas por escoriado en la etapa de oxidación	31
3.3. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE METAL RESULTANTE AL FINAL DE LA ETAPA DE OXIDACIÓN	31
3.3.1. Balance de hierro	32
3.3.2. Balance de níquel	33
3.3.3. Balance de fósforo	34
3.3.4. Balance de azufre	35
3.3.5. Balance de cobalto	36
3.3.6. Balance de aluminio	37
3.3.7. Balance de silicio	38
3.3.8. Balance de carbono	39
3.3.9. Balance de cromo	41
3.3.10. Cálculo de la composición química del metal oxidado	43
3.4. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ESCORIA TEÓRICA GENERADA DURANTE LA ETAPA DE DESULFURACIÓN	44
3.4.1. Balance de Calcio	45
3.4.2. Balance de MgO	47
3.4.3. Estimación de las pérdidas por escoriado en la etapa de desulfuración	49
3.5. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE METAL RESULTANTE AL FINAL DE LA ETAPA DE DESULFURACIÓN	49
3.5.1. Balance de hierro	50
3.5.2. Balance de níquel	52
3.5.3. Balance de silicio	53
3.5.4. Balance de aluminio	54
3.5.5. Balance de fósforo	55
3.5.6. Balance de azufre	56
3.5.7. Balance de cobalto	57
3.5.8. Balance de carbono	57
3.6. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ESCORIA TEÓRICA GENERADA DURANTE LA ETAPA DE AFINO FINAL	60
3.6.1. Balance de hierro	60
3.6.2. Balance de níquel	61
3.6.3. Balance de silicio	62
3.6.4. Balance de aluminio	62
3.6.5. Balance de fósforo	63
3.6.6. Balance de cobalto	64

3.6.7. Balance de azufre	64
3.6.8. Balance de carbono	65
3.6.9. Calculo de la composición química de la escoria generada durante la etapa de afino final	68
3.6.10. Estimación de las pérdidas por escoriado en la etapa de afino final	69
3.7. ANÁLISIS GLOBAL DE LOS RESULTADOS	69
3.8. DETERMINACIÓN DE INTERVALOS DE CONFIANZA PARA LAS MEDIAS POBLACIONALES, MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD t DE STUDENT	73
3.9. PRINCIPALES FACTORES QUE PUDIERON HABER INFLUIDO EN EL AUMENTO DEL CONSUMO DE LOS PRINCIPALES REACTIVOS UTILIZADOS DURANTE EL PROCESO DE REFINACIÓN	75
3.9.1. Aluminio	76
3.9.2. Ferrosilicio	76
3.9.3. Calciosilicio	77
3.9.4. Mezcla desulfurante	77
4. CONCLUSIONES	78
5. RECOMENDACIONES	80
6. BIBLIOGRAFÍA	81
7. ANEXOS	84

LISTADO DE TABLAS

	Pág
TABLA 1: Grados de libertad para el proceso de refinación, teniendo en cuenta las pérdidas por escoriado y por salpicaduras	25
TABLA 2: Grados de libertad para el proceso de refinación, teniendo en cuenta únicamente las pérdidas por escoriado	27
TABLA 3: Estimación de la composición química del metal oxidado	44
TABLA 4: Estimación de la composición química de la escoria generada durante el afino final	68
TABLA 5: Intervalos de confianza para las medias poblacionales de diferentes cantidades de metal, y de otras cantidades	74
TABLA A.1: Composición química del metal crudo	84
TABLA A.2: Composición química del metal desulfurado	84
TABLA A.3: Composición química del metal refinado	85
TABLA A.4: Cantidades de reactivos adicionadas en la etapa de oxidación	86
TABLA A.5: Cantidades de reactivos adicionadas en la etapa de desulfuración	86
TABLA A.6: Cantidades de reactivos adicionadas en la etapa de afino final	87
TABLA A.7: Composición química del ferrosilicio	88
TABLA A.8: Composición química del calciosilicio	88
TABLA A.9: Composición química del aluminio en lingotes	88
TABLA A.10: Composición química del aluminio en alambrón	89
TABLA A.11: Composición química de la dolomita	89
TABLA A.12: Composición química de la mezcla desulfurante	89
TABLA A.13: Composición química del espato-flúor	90
TABLA A.14: Composición química del oxígeno gaseoso	90
TABLA A.15: Composición química de la escoria de oxidación	91
TABLA A.16: Composición química de la escoria de desulfuración	91
TABLA A.17: Cantidades de metal crudo y de metal refinado	92
TABLA A.18: Composición química del refractario de los crisoles	92
TABLA A.19: Pesos de las escorias de refinación	92
TABLA A.20: Propiedades varias de la población estudio	93
TABLA A.21: Composición química del metal crudo	93
TABLA A.22: Cantidades de reactivos adicionadas en la oxidación	93
TABLA A.23: Cantidades de reactivos adicionadas en la desulfuración	94
TABLA A.24: Cantidades de reactivos adicionadas en la desulfuración (2)	94
TABLA A.25: Cantidades de reactivos adicionadas en el afino final	94

LISTADO DE FIGURAS

	Pág
FIGURA 1: Diagrama de flujo del proceso de refinación de ferroníquel	3
FIGURA 2: Diagrama de Ellingham para algunos óxidos	6
FIGURA 3: Esquema de la metodología empleada	19
FIGURA 4: Diagrama de flujo completo del proceso de refinación, para el análisis de los grados de libertad	24
FIGURA 5: Diagrama de flujo de la etapa de oxidación	28
FIGURA 6: Diagrama de flujo de la etapa de desulfuración	45
FIGURA 7: Cantidades netas de metal que salieron (o entraron) del baño metálico durante cada una de las tres etapas del proceso, sin considerar las pérdidas por escoriado	70
FIGURA 8: Cantidades netas de los principales elementos que se ajustan en la refinación, que salieron (o entraron) del baño metálico durante cada una de las tres etapas del proceso de refinación	71
FIGURA 9: Composiciones químicas de las escorias resultantes en cada una de las tres etapas del proceso de refinación	72
FIGURA 10: Composición química del metal a lo largo de las diferentes etapas del proceso de refinación	73

LISTADO DE ANEXOS

	Pág
ANEXO 1: Composición química del metal a lo largo de las diferentes etapas del proceso	84
ANEXO 2: Cantidades de reactivos adicionadas durante el proceso de refinación	86
ANEXO 3: Composiciones químicas de los reactivos utilizados durante el proceso de refinación	88
ANEXO 4: Composiciones químicas de las escorias generadas durante las etapas de oxidación y de desulfuración	91
ANEXO 5: Información sobre aspectos varios del proceso	92
ANEXO 6: Propiedades de la población de coladas estudio	93

RESUMEN

TÍTULO:

BALANCE DE MATERIA EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DE FERRONÍQUEL DE CERRO MATOSO S.A.

AUTOR:

Geovani Yezid Cuesta González **.

PALABRAS CLAVES:

Balance de materia, refinación de ferroníquel, Cerro Matoso S.A.

DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

La etapa de refinación de ferroníquel de Cerro Matoso S.A., consiste básicamente en ajustar los porcentajes de azufre, carbono, silicio y fósforo en el metal líquido crudo, para obtener al final un producto que cumpla con las especificaciones químicas preestablecidas para su venta. Para cumplir con este propósito, de la manera más eficiente, durante los últimos años se han intentado identificar las oportunidades de mejoramiento concernientes al proceso de refinación, que a su vez conlleven a incrementar las recuperaciones de níquel durante la refinación. De esta manera, entre muchas acciones se llevó a cabo este trabajo. A partir del cual se demostró, de acuerdo con el análisis de los grados de libertad, que el balance de materia en el proceso de refinación, podía ser resuelto si se consideraban únicamente las pérdidas por escoriado. Se encontró además, que durante la etapa de desulfuración de las coladas pertenecientes a la población estudio, se logró extraer aproximadamente entre 143,72 y 176,00 kg de azufre, lo cual correspondió a una eficiencia aproximada del 70%. También se encontró que la efectividad del proceso de descarburación durante la etapa de oxidación fue de aproximadamente 70%. Igualmente se pudo comprobar que a pesar de que en la etapa de afino final no se empleó calciosilicio con el fin de reducir aún más el contenido de azufre en el baño metálico, durante esta etapa se eliminó, probablemente por oxidación, una cantidad correspondiente a aproximadamente 6% del azufre eliminado durante la desulfuración.

* Trabajo de grado

* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Tutor: Julio M. Sáenz Quecho. M.Sc. Cotutor: Custodio Vásquez Quintero. M. Sc.

ABSTRACT

TITLE

BALANCE OF MASS IN THE PROCESS OF REFINEMENT OF FERRONICKEL OF CERRO MATOSO S.A.

AUTHOR

Geovani Yezid Cuesta González **.

KEYWORDS: Balance of mass, refinement of ferronickel, Cerro Matoso S.A.

DESCRIPTION

The stage of refinement of ferronickel of Cerro Matoso S.A., is essentially to adjust the percentages of sulfur, carbon, silicon and phosphorus in the crude liquid metal, to in the end obtain a product that fulfills the pre-established chemical specifications for its sale. In order to fulfill this intention, of the most efficient way, over the past years it have attempted to identify the opportunities of improvement concerning the refinement process, that as well entail to increase the nickel recoveries during the refinement. Thus, between many actions was carried work out east. From which it was demonstrated, in agreement with the analysis of the degrees of freedom, that the balance of mass in the refinement process, could be solved if only those losses were seen presented during the removal process slag. It was founded, that during the stage of desulfurization of the baths casting pertaining to the population studied, it was possible to extract roughly between 143.72 and 176.00 kg of sulfur, which corresponded to an approximated efficiency of 70%. Also it was found that the effectiveness of the process of decarburization during the oxidation stage was of approximately 70%. Also it was possible to be verified that although in the in the final stage of refinement not it used calcium-silicon with the purpose of still more reducing the sulfur content in the metallic bath, during this stage was eliminated, probably by oxidation, an amount corresponding to approximately 6% of sulfur eliminated during the desulfurization.

* Degree Project

* Physical-chemical Engineer Faculty, metallurgical Engineering
Tutor: Julio M. Sáenz Quecho. M.Sc. Cotutor: Custodio Vásquez Quintero. M. Sc.

INTRODUCCIÓN

El proceso de refinación de ferróníquel de Cerro Matoso S.A., consiste básicamente en llevar a cabo una serie de ajustes en cuanto a las impurezas contenidas en el metal líquido crudo, proveniente de la fase de fundición; especialmente en los contenidos de azufre, carbono, silicio y fósforo, para llevarlos a los niveles de aceptación establecidos para su adecuada comercialización y también que logren mejorar el desempeño del fluido metálico en el proceso de granulación, que corresponde a la transformación física final en la línea de producción de ferróníquel [1].

Para cumplir con este propósito, de la manera más eficiente, durante los últimos años se han intentado identificar las oportunidades de mejoramiento concernientes al proceso de refinación, que a su vez conlleven a incrementar las recuperaciones de níquel durante la refinación. De esta manera, entre muchas acciones, se ha estandarizado el procedimiento completo de refinación de metal, y se han estudiado los diferentes factores que influyen en el aumento de las pérdidas de metal durante el proceso de refinación, como también aquellos que influyen en el aumento del consumo de los reactivos utilizados durante el proceso.

Por otra parte, entendiendo que los balances de materia son cálculos basados en el principio de la conservación de la materia, y que estos pueden ser utilizados para determinar las corrientes, flujos y/o composiciones que definen un proceso [4]; se llevó a cabo este trabajo, con el fin de calcular una estimación acerca del cómputo total de materia que entra, sale, se consume y se genera a lo largo de las diferentes etapas que comprende el proceso de refinación, para de esta manera llegar a corroborar la eficiencia de las

diferentes etapas del proceso y lograr identificar nuevas oportunidades de mejoramiento con el propósito de incrementar las recuperaciones de níquel durante el proceso de refinación.

Al final de este trabajo, gracias a la aplicación de los criterios de la distribución t de Student (calculando intervalos de confianza de 95% de confiabilidad), se pudo concluir que durante la etapa de desulfuración de las coladas pertenecientes al FY06 (año financiero comprendido entre julio de 2005 y junio de 2006), refinadas sin la utilización de mezcla desulfurante durante la oxidación y procesadas mediante el procedimiento de una escoria, se logró extraer aproximadamente entre 143,72 y 176,00 kg de azufre, habiendo ingresado inicialmente a esta etapa entre 208.39 y 237.81 kilogramos. Lo cual a su vez, correspondió a una eficiencia aproximada del 70%. Igualmente se pudo comprobar que la eficiencia del proceso de descarbonización durante la etapa de oxidación fue de aproximadamente 70%. También se encontró que durante el proceso de refinación de las coladas estudiadas, prácticamente no se eliminó ninguna cantidad de cobalto.

Los resultados también mostraron que durante la etapa de desulfuración, de las coladas pertenecientes a la muestra estudio, ingresó al baño metálico, a partir del ferrosilicio y del calciosilicio, una cantidad aproximada de entre 103.55 y 125.43 kg de silicio, mientras que de entre 33.42 y 61.40 kg de silicio durante el afino final.

Gracias al análisis de los grados de libertad, llevado a cabo inicialmente, se pudo demostrar que el balance de materia en el proceso de refinación podía ser resuelto si se consideraban únicamente las pérdidas por escoriado.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. PROCESO DE REFINACIÓN DE FERRÓNÍQUEL

El proceso de refinación de ferróníquel tiene como finalidad recibir el metal líquido y crudo proveniente de los hornos eléctricos (donde se lleva a cabo el proceso de reducción) y transformarlo tanto física como químicamente, para obtener al final ferróníquel refinado y con composición química dentro de las especificaciones de calidad establecidas para su venta [1].

Es decir el proceso de refinación consiste en ajustar la composición química del ferróníquel, modificando principalmente los contenidos de azufre, carbono, silicio y fósforo presentes en el baño metálico, para llevarlos a los niveles de aceptación [1].

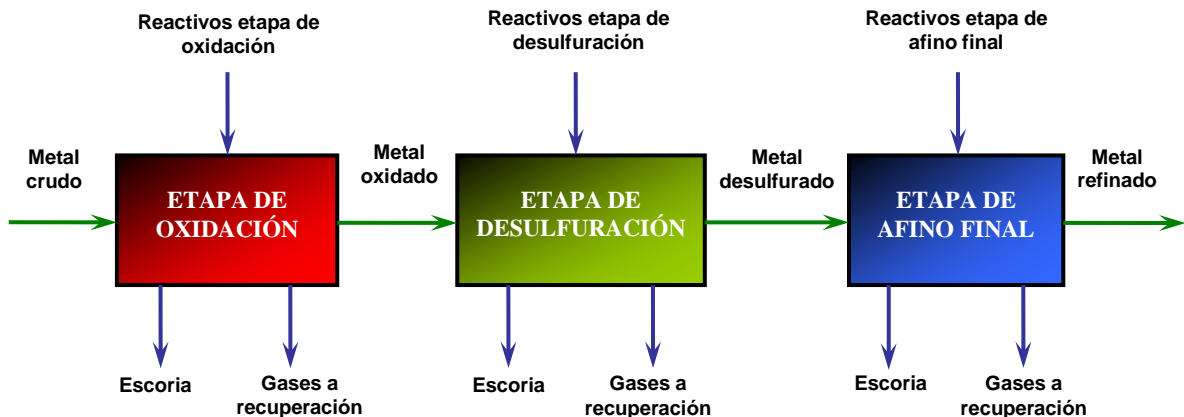


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de refinación de ferróníquel

Durante el proceso de refinación se genera tanto escoria (que es entregada a la planta de recuperación de metal) como gases que son atrapados por el

sistema captador de partículas, donde los polvos ricos en níquel son purificados y enviados a la etapa de preparación de mineral [2].

Antes de verter el metal líquido y crudo en los crisoles, estos son precalentados para evitar daños por choque térmico en el refractario. Una vez vertido el metal líquido, se pesa y se transporta a la estación de refinación, donde se encuentra el horno eléctrico de crisol ASEA [1].

En general el proceso de refinación como tal consta de las etapas de oxidación, desulfuración y afino final (figura 1).

1.1.1. ETAPA DE OXIDACIÓN

En esta etapa se recibe el metal crudo y pesado, y se extraen las impurezas tales como el carbono y el fósforo, mediante un soplo con oxígeno gaseoso a través de una lanza refractaria [2].

Para proteger el refractario de los crisoles, la escoria generada es neutralizada mediante la adición de dolomita y en algunos casos, también de mezcla desulfurante (constituida principalmente de CaO).

A la salida se obtiene ferróníquel oxidado, es decir con un contenido relativamente alto de oxígeno, y escoria rica en FeO y CaO, la cual es removida mediante el uso de una rastra con accionamiento hidráulico [1].

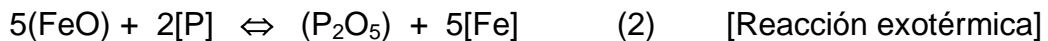
El proceso de oxidación está regido por la facilidad con que se oxidan las impurezas presentes en el baño, es decir por la afinidad de estas por el oxígeno. De esta manera, se oxidarán fácilmente, aquellos elementos que presenten una elevada afinidad por el oxígeno. Elementos como el calcio, magnesio, aluminio y titanio tienen afinidades muy altas, por lo cual estos

elementos se oxidarán muy rápidamente si están presentes en forma metálica [1].

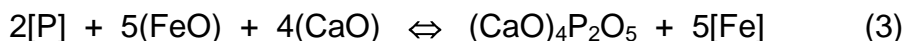
Durante la etapa de oxidación se presentan principalmente las siguientes reacciones [2]:



El silicio se oxida muy fácilmente y el SiO_2 formado es un óxido no metálico muy ácido.



Por su parte el P_2O_5 es también un óxido ácido no metálico. Debido a que este óxido es inestable, debe ser retenido por medio de la adición de un fundente básico como el CaO . La reacción queda:



El carbono se elimina parcialmente por oxidación según la ecuación:



Parte del hierro del baño también se oxida según la reacción:



Una elevada oxidación del hierro del baño, genera un menor rendimiento del horno eléctrico.

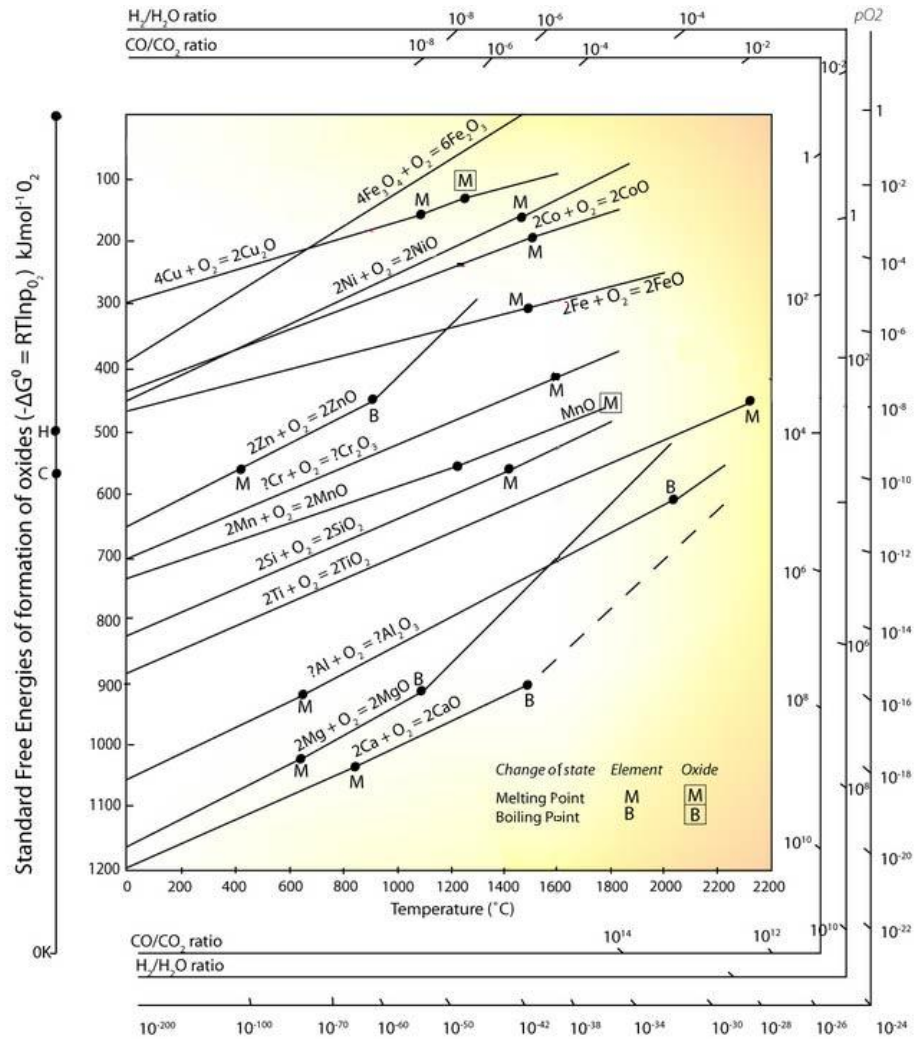


Figura 2. Diagrama de Ellingham para algunos óxidos: H. J. T., J Soc Chem Ind [23]

Los elementos como el cromo, vanadio y manganeso se eliminan de forma parcial por oxidación, mientras que los elementos como el níquel, cobre, estaño y plomo permanecen en el baño [1].

Los óxidos generados a partir de los elementos Si, P, Cr, Mn y Fe, pasan a la escoria, la cual debido a su insolubilidad con el metal y a su menor densidad

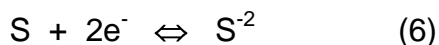
flota sobre el baño, mientras que el carbono sale con los gases principalmente como monóxido de carbono [2].

En el diagrama de Ellingham para óxidos (figura 2) se puede observar la facilidad relativa para formar los diferentes óxidos a partir de los elementos contenidos en el baño. En este diagrama se puede observar que elementos como el magnesio y el calcio se oxidarán fácilmente aún a muy bajos potenciales de oxígeno, a diferencia de elementos como el cobalto que requieren de elevados potenciales de oxígeno para poder ser eliminados por oxidación [12].

Durante todo el proceso de refinación, el baño de metal es homogenizado utilizando un mecanismo de agitación magnética y mediante la inyección de nitrógeno gaseoso a través de una lanza refractaria [1].

1.1.2. ETAPA DE DESULFURACIÓN

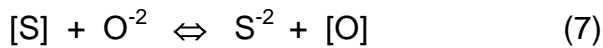
El proceso de desulfuración consiste en extraer el azufre disuelto en el baño, para llevarlo desde valores cercanos a 0.5% hasta niveles inferiores a 0.09% [1]. Para que esto pueda llevarse a cabo, el S debe reducirse según la siguiente ecuación general [3]:



De esta manera el ión sulfuro formado debe ser atrapado por un catión metálico, que para nuestro caso es el Ca^{+2} (provisto con el CaO de la mezcla desulfurante). Para que pueda ocurrir la desulfuración, es necesario que el baño metálico este completamente desoxidado (condiciones reductoras),

para esto se agrega ferrosilicio al baño, de esta manera el oxígeno no oxidará el calcio provisto por el CaO [1].

Los electrones requeridos para la reducción del azufre son suministrados por el ión O^{-2} , de esta manera la ecuación queda [3]:



El O^{-2} proviene de la disociación de la cal y la ecuación queda:

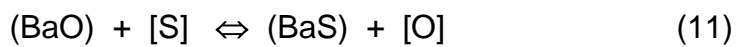
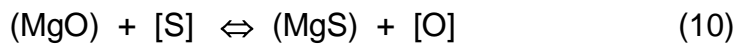
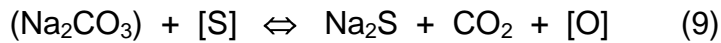


Como se observa, esta reacción produce oxígeno, entonces para mantener la atmosfera reductora se emplea aluminio el cual atraparà este oxígeno formado, de otra manera el oxígeno reaccionará con el calcio del sulfuro y el azufre pasará nuevamente al baño [1].

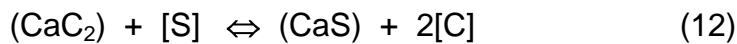
Para desoxidar el baño se utilizan elementos que tengan una alta afinidad por el oxígeno, tales como el aluminio y el silicio, como se muestra en el diagrama de Ellingham, estos elementos están ubicados en la parte inferior del diagrama y sus óxidos son muy estables, de ahí su implementación.

Para nuestro proceso en particular se utiliza el aluminio en lingotes de 100kg y/o aluminio en alambrón, y para agregar silicio se emplea ferrosilicio y/o calciosilicio ambos en alambrón.

La desulfuración también puede realizarse utilizando otros cationes como el Na^+ (Utilizando Na_2CO_3), Mg^{+2} (utilizando MgO) o Ba^{+2} (empleando BaO), entre otros [3]:



También se puede adicionar Ca a partir del CaC_2 , según la reacción:



En todos estos casos se cumplen las siguientes condiciones:

- Existe la presencia de un donante de electrones.
- Existe la presencia de una sustancia capaz de ligar químicamente al ión sulfuro y formar con este una sustancia de menor densidad, capaz de emerger de la fase metálica [3].

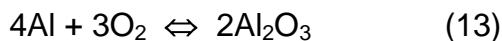
De los sulfuros formados a partir de estos cationes, el CaS es uno de los más estables, además el Ca^{+2} se consigue fácil y económicamente a partir del CaO , de allí su implementación [3].

Para que la desulfuración ocurra, también se requiere que la temperatura del baño sea superior a 1590°C y para nuestro caso que la escoria sea rica en

CaO, para que de esta manera se pueda formar el CaS, que es la forma como el azufre puede ser extraído del metal y desplazado a la escoria [1].

1.1.2.1. Aluminotermia

Como se dijo anteriormente para que el proceso de desulfuración pueda llevarse a cabo se necesita aumentar la temperatura del baño metálico hasta alcanzar temperaturas por encima de los 1590° C, para lograr esto se emplean dos tipos de calentamiento, uno mediante la utilización del horno eléctrico de crisol ASEA, y el otro aprovechando la reacción altamente exotérmica entre el oxígeno y el aluminio, más conocida como aluminotermia [1]:



La reacción de aluminotermia también se emplea para obtener metales, partiendo de aluminio y un óxido del metal, para de esta manera obtener el metal del óxido y óxido de aluminio. En este caso igualmente se libera una elevada cantidad de energía [24].

1.1.3. ETAPA DE AFINO FINAL

En la etapa de afino final se recibe el metal desulfurado, pero con el contenido de azufre aún por encima de las especificaciones de calidad (%S ≤ 0.034%). Para disminuir el contenido de azufre en el baño metálico, se adiciona calsiosilicio en alambrón, de acuerdo con una fórmula preestablecida, conjuntamente se ajusta el porcentaje de silicio, utilizando

ferrosilicio, el cual debe quedar cerca de 0.4% para lograr una buena fluidez del metal líquido en el proceso de granulación [1].

En esta etapa también se inyecta oxígeno para ajustar el contenido de este en el metal, e igualmente para lograr una buena fluidez en la granulación.

Al final se obtiene ferroníquel con una composición química acorde con las especificaciones de calidad.

1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS BALANCES DE MATERIA

En un proceso industrial, el balance de masa es la aplicación al mismo de la ley de la conservación de la materia, que indica que la masa de un sistema cerrado permanece constante sin importar los procesos que se llevan a cabo dentro del sistema. Su aplicación conduce a una ecuación que expresa el cómputo total de la materia que entra, sale, se acumula, se consume y se genera en un recinto determinado [4]:

$$\text{ENTRADA} + \text{GENERACIÓN} - \text{CONSUMO} = \text{SALIDA} + \text{ACUMULACIÓN}$$

Los términos consumo y generación entran en juego cuando el proceso en consideración presenta reacciones químicas y corresponde respectivamente a la desaparición y aparición de productos. En tal caso los elementos presentes se combinarán para formar compuestos o los compuestos dejarán libre elementos [7].

En el estado estable se considera que no hay acumulación de materia con respecto al tiempo, por ejemplo en un horno de fusión se considera que no

existe acumulación de materia en las paredes de éste. De esta manera el término acumulación se elimina y la ecuación resulta [4]:

$$\text{ENTRADA} + \text{GENERACIÓN} = \text{CONSUMO} + \text{SALIDA}$$

El balance de materia puede aplicarse considerando la materia total, una especie química o un elemento, teniendo en cuenta lo siguiente:

- En el balance de materia total el término generación es nulo, ya que de acuerdo con el principio de la conservación de la materia, ésta sólo se puede transformar.
- Si el sistema contiene varios componentes, pueden establecerse tantas ecuaciones de balance independientes como componentes diferentes existentes en el sistema. En este caso el término generación indica la cantidad del componente que se produce por reacción química a partir del consumo de los respectivos reactivos. Si no existe reacción, el término generación será nulo.
- Cuando se aplica el balance a un elemento, también será nulo el término generación, ya que no sólo no hay variación de masa, sino tampoco de la naturaleza del elemento, aunque éste pase a formar parte de diferentes compuestos [7].

Para realizar el balance de materia, es necesario considerar todos y cada uno de los términos implicados con precisión, expresándolos en las mismas unidades. De esta forma podrá calcularse uno de sus términos en función de los demás, que figurarán como datos [4].

Para el proceso industrial que nos compete, la ecuación del balance de materiales implica los términos generación y consumo, es decir, dado que en el proceso de reacción química sucede un reordenamiento de átomos y moléculas formando compuestos moleculares diferentes, se disminuirán las cantidades de algunas sustancias y se crearán otras nuevas, por lo tanto, para nuestro caso en particular la ecuación utilizada fue [7]:

$$\text{ENTRADAS} + \text{GENERACIÓN} = \text{CONSUMO} + \text{SALIDAS}$$

Puesto que se consideró que no existió acumulación de materia en las paredes de los crisoles utilizados en el proceso de refinación, y además no se trabajó con flujos, sino con corrientes en unidades de masa.

En términos generales, cada vez que ocurre una reacción dentro de un sistema, por definición, se concluye que cualquier componente químico, o se consume debido a la reacción, o se produce por ella. Este principio se puede aplicar a componentes o a elementos, éste último es particularmente útil para aquellos casos en los que se disponga exclusivamente del análisis elemental de los componentes del sistema y especialmente cuando se desconoce la estequiometría de la reacción o ésta es muy compleja [7].

1.2.1. Grados de libertad

En la práctica antes de intentar resolver un problema de balance de materiales es recomendable asegurarse de que el número total de variables y ecuaciones disponibles estén balanceados. Para lo cual se emplea el método conocido como: análisis de los grados de libertad, que consiste en cuantificar todas las variables, ecuaciones y relaciones que intervienen en el problema [7]. Los grados de libertad se definen de la siguiente manera:

Grados de libertad = Número de variables de las corrientes

- Número de ecuaciones de balance independientes
- Número de composiciones y corrientes especificadas
- Números de relaciones adicionales

De esta manera si los grados de libertad resultan un valor positivo, se dice que el problema está subespecificado y no puede ser posible resolver todas las incógnitas, si los grados de libertad resultan una cantidad negativa, se dice que el problema está sobrespecificado, y se deberá descartar información redundante, si esta existe [7].

1.2.2. Balances elementales

Existen entidades materiales que siempre se conservan tanto en sistemas reaccionantes como no reaccionantes, con excepción de los casos donde ocurren transformaciones nucleares. Estas entidades son los átomos de cada elemento. Debido a que una reacción química constituye fundamentalmente un reordenamiento de los átomos de acuerdo a los diversos tipos de moléculas, el número total de átomos de cada elemento debe permanecer constante, igualmente el número total de moles de cada elemento debe permanecer constante y debido a que los pesos atómicos son invariantes entonces la masa total de cada elemento debe ser constante [7].

Este principio puede ser utilizado en infinidad de aplicaciones y en especial cuando la estequiometría de las reacciones es muy compleja, como sucede con este caso en particular (como acontece con la estequiometría de las reacciones del CaF_2). Por esta razón, gran parte de la resolución del problema de balance, resultó del planteamiento de balances elementales.

1.3. RESUMEN ESTADÍSTICO

1.3.1. Población

Una población es aquel conjunto que representa la colección completa de todos los elementos o resultados de una información buscada [8].

1.3.2. Muestra

Una muestra constituye un subconjunto de una población, que contiene elementos o resultados representativos de la misma. Es decir las muestras se obtienen o seleccionan con la intención de inferir propiedades de la totalidad de la población [5].

1.3.3. Desviación estándar

Es una medida cuadrática que informa del promedio de las distancias que tienen los datos respecto de su media aritmética, expresada en las mismas unidades que la variable, es decir, la desviación estándar es la desviación de la media cuadrática [5]. También se le denomina desviación típica y puede ser definida de otra manera como la raíz cuadrada de la varianza.

Si se tiene en cuenta la colección completa de datos o de la población en su totalidad se obtiene la desviación estándar poblacional; y si por el contrario se está estudiando sólo una muestra de la población, obtenemos en su lugar la desviación estándar muestral. Las expresiones matemáticas de estas medidas son las siguientes [6]:

Desviación estándar muestral:

$$\sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (14)$$

Desviación estándar poblacional:

$$\sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{N}} \quad (15)$$

1.3.3.1. Desviación estándar de una suma o de una diferencia

El valor más probable para la desviación estándar de una suma o de una resta se obtiene al calcular la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones estándar absolutas individuales. Por lo tanto la desviación estándar del resultado de una suma o de una diferencia es:

Siendo “y” el resultado de la operación de adición o sustracción:

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c) \quad (16)$$

Entonces la desviación estándar del resultado se calcula [13]:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (17)$$

De esta manera el resultado deberá quedar expresado de la forma: $y(\pm s_y)$.

1.3.3.2. Desviación estándar de un producto o de un cociente

La desviación estándar relativa de un producto o de un cociente está determinada por las desviaciones estándar relativas de los números que constituyen el resultado calculado. Por ejemplo, para el caso:

$$y = \frac{a(\pm Sa) \times b(\pm Sb)}{c(\pm Sc)}$$

Se obtiene la desviación estándar relativa s_y/y del resultado, sumando los cuadrados de las desviaciones estándar relativas de a , b y c , y calculando la raíz cuadrada de la suma [13]:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (18)$$

Luego la desviación estándar absoluta del resultado se puede obtener despejando s_y de la ecuación anterior. De esta manera el resultado deberá quedar expresado de la forma: $y(\pm s_y)$.

1.3.4. Coeficiente de dispersión o de variación

La variación real o dispersión, determinada a partir de la desviación estándar u otra medida de dispersión, se denomina dispersión absoluta [6].

En ocasiones interesa comparar la variabilidad de dos series de datos. Generalmente podemos encontrar al hacerlo, que ambas series están expresadas en diferentes unidades, pero nos interesa determinar la variación respecto a una base. Para resolver este inconveniente se usa el coeficiente de dispersión [5]:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (19)$$

Donde S es la desviación estándar muestral y \bar{X} es la media muestral.

1.3.5. Intervalos de confianza para la distribución *t* de Student

Como es sabido, la distribución *t* de Student es utilizada cuando se desea inferir características de una población y se dispone de muestras pequeñas ($N < 30$). Esta distribución hace parte de las distribuciones de probabilidad que constituyen la “teoría exacta del muestreo” debido a que los resultados obtenidos son aplicables tanto para muestras grandes como para muestras pequeñas [6].

Mediante la utilización de la respectiva tabla estadística para la distribución *t* (como la tabla 5 del anexo de la referencia [19]), se pueden definir intervalos de confianza a 95%, 97.5% u otros, para las medias poblacionales, mediante los límites definidos por [5]:

$$\bar{X} \pm [t_c * S / \sqrt{N-1}] \quad (20)$$

Donde los valores para t_c dependen del nivel de confianza deseado y de los grados de libertad definidos como $\nu = (N - 1)$. N corresponde al tamaño de la muestra y S es la desviación estándar muestral.

2. METODOLOGÍA EMPLEADA

En la figura 3, se muestra un esquema de la metodología que se utilizó para llevar a cabo el desarrollo de este trabajo.

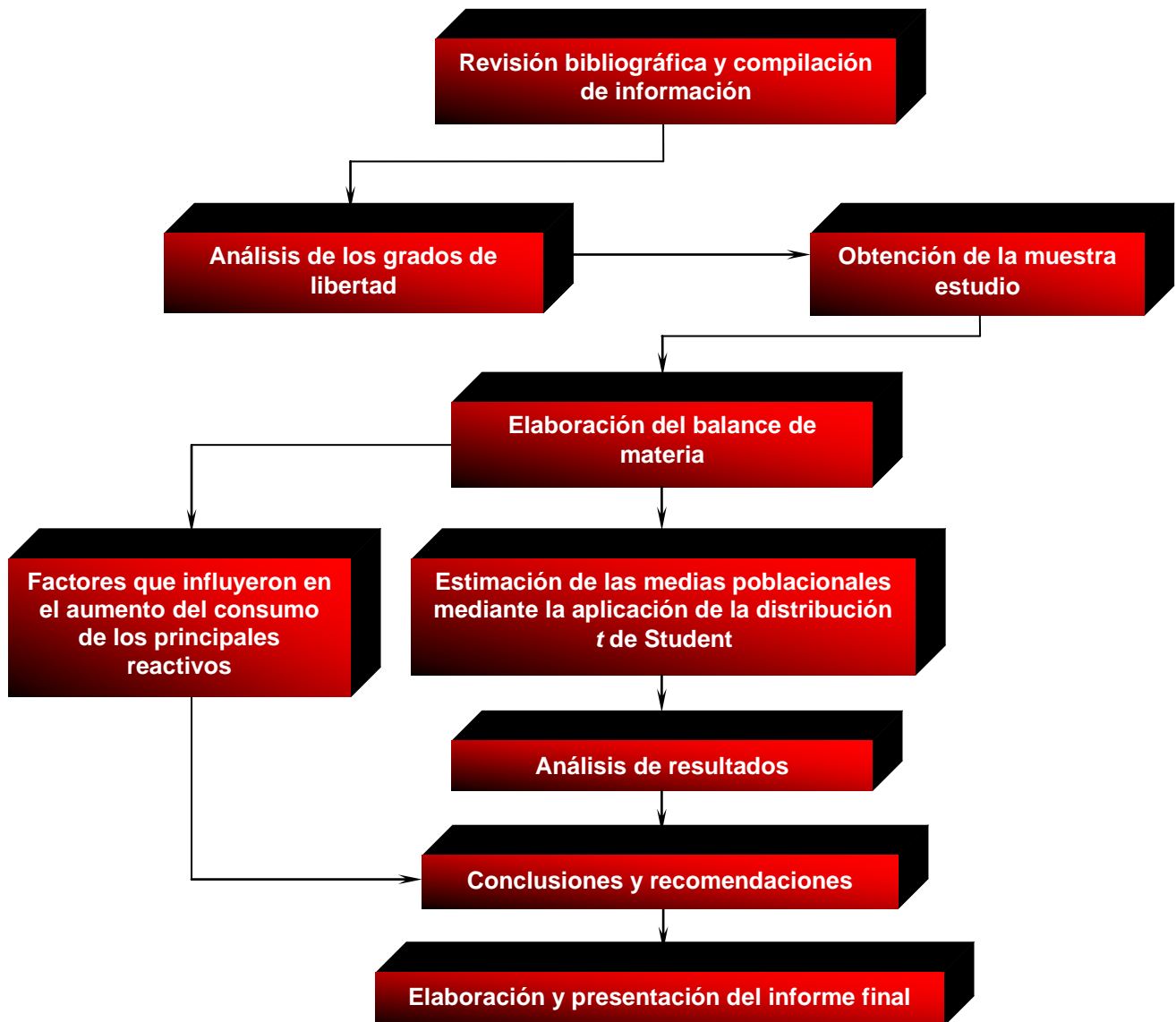


Figura 3. Esquema de la metodología empleada

2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y COMPILACIÓN DE INFORMACIÓN

En esta etapa del proyecto se llevó a cabo la revisión y selección del material bibliográfico que se empleó para la elaboración de este trabajo. Se utilizó todo tipo de literatura: como manuales de proceso de refinación (suministrados por la empresa), y literatura externa (libros, artículos y páginas web) con el fin de obtener una documentación completa y detallada sobre el tema.

Igualmente se tomaron y utilizaron, con la respectiva autorización, las diferentes bases de datos de la unidad de refinación de Cerro Matoso S.A., (tales como archivos de composiciones de escorias, de reactivos y de metal) necesarias para la elaboración del balance de materia.

2.2. ANÁLISIS DE LOS GRADOS DE LIBERTAD

Para cerciorarse de que el problema de balance de materia planteado produciría una solución, se llevó a cabo un análisis de los grados de libertad, teniendo en cuenta todas las corrientes y composiciones presentes a lo largo del proceso de refinación de ferróníquel de Cerro Matoso S.A.

2.3. OBTENCIÓN DE LA MUESTRA ESTUDIO

Para llevar a cabo este trabajo, se dispuso además de toda la información existente acerca de los resultados obtenidos recientemente en el proceso de refinación de ferróníquel de Cerro Matoso S.A., de la cual la más completa correspondió a la de las coladas que fueron procesadas durante el FY06 (año financiero comprendido entre julio de 2005 y junio de 2006).

Al revisar esta información, se encontró que veinte coladas pertenecientes al FY06, contaban con toda la información requerida para llevar a cabo el balance de materia, incluyendo las respectivas composiciones químicas de las escorias de oxidación y de desulfuración (ver tablas A.1 á A.19). Estas coladas fueron refinadas mediante el procedimiento de una escoria, y presentaron todas las propiedades que se muestran en el anexo 6. Por esta razón, estas coladas fueron tomadas como muestra estudio, para inferir propiedades de la población total de coladas similares, procesadas durante el FY06.

2.4. ELABORACIÓN DEL BALANCE DE MATERÍA

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de los grados de libertad y utilizando la información resultante a partir de las medias y desviaciones estándar muestrales, de las respectivas cantidades y composiciones disponibles, se llevó a cabo el balance de materia, que correspondió básicamente a un conjunto de balances principalmente elementales.

2.5. ESTIMACIÓN DE LAS MEDIAS POBLACIONALES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT

Teniendo en cuenta que la muestra estudiada, correspondió a una muestra estadísticamente pequeña ($n < 30$) [6]. Para calcular una estimación de las medias poblacionales de algunas cantidades importantes que fueron obtenidas a partir del balance de materia, se calcularon intervalos de confianza, con un 95% de confiabilidad, mediante la aplicación de los parámetros de la distribución t de Student.

De esta manera se pudo inferir propiedades de la población total de coladas, con características similares.

2.6. FACTORES QUE INFLUYERON EN EL AUMENTO DEL CONSUMO DE LOS PRINCIPALES REACTIVOS

De acuerdo con los resultados obtenidos en el balance de materia, y teniendo en cuenta los fundamentos teórico-prácticos acerca del proceso de refinación de Cerro matoso S.A., se llevó a cabo un análisis de los principales factores que pudieron haber influido en el aumento del consumo de los insumos o reactivos críticos utilizados durante el proceso de refinación.

2.7. INFORME FINAL

Por último se reportó en el presente documento todos los resultados y los análisis de los mismos, obtenidos durante la elaboración de este proyecto, y conjuntamente se reportó toda la información empleada para llevar a cabo el presente trabajo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. ANÁLISIS DE LOS GRADOS DE LIBERTAD

Para llevar a cabo el análisis de los grados de libertad del problema de balance estudiado, el sistema se planteó inicialmente con todas las corrientes principales y teniendo en cuenta las pérdidas por escoriado y por salpicaduras, como se observa en la figura 4.

El oxígeno monoatómico disuelto en el metal líquido, se consideró como componente únicamente en la etapa de afino final, debido a que en la etapa de oxidación el promedio de partes por millón obtenido al final de la etapa fue de sólo 2.13 PPM [21].

Por otra parte, se debe tener en cuenta que debido a que el proceso de escoriado se lleva a cabo justo después de que el proceso correspondiente a cada etapa ha finalizado, la composición química del metal que se pierde por el escoriado, es igual a la composición química del metal resultante al final de la etapa que se esté considerando.

El nitrógeno presentado en la composición química del oxígeno gaseoso, no se tuvo en cuenta para el análisis de los grados de libertad, debido a que éste es un gas inerte.

Los correspondientes reactivos utilizados en cada una de las tres etapas del proceso se consideraron como una sola corriente en la alimentación para cada una de las etapas, como se observa en la figura 4.

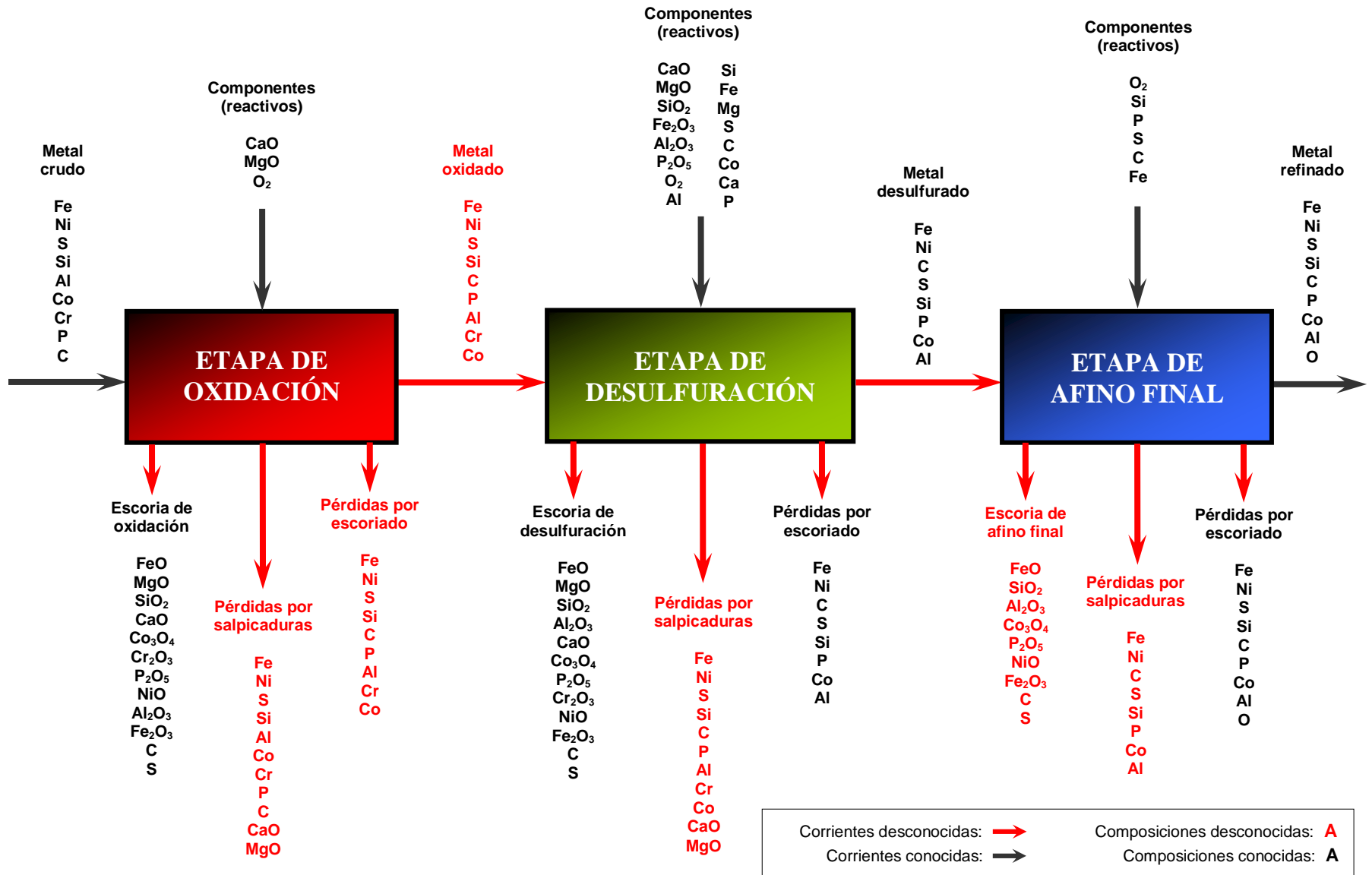


Figura 4. Diagrama de flujo completo del proceso de refinación, para el análisis de los grados de libertad

Finalmente el número de variables de las corrientes se obtuvo sumando el número total de componentes que estuvieron presentes en cada corriente (ver figura 4 y tabla 1), de esta manera la etapa de oxidación presentó 53 variables, la etapa de desulfuración 64, la etapa de afino final 49 y el proceso completo presentó 149 variables. El número de ecuaciones de balance independientes correspondió al total de componentes diferentes que estuvieron presentes en cada etapa como se observa en la tabla 1. La etapa de oxidación tuvo especificadas 21 composiciones independientes, mientras que la etapa de desulfuración presentó 40, la etapa de afino final 28 y el proceso completo presentó 82.

Tabla 1. Grados de libertad para el proceso de refinación, teniendo en cuenta las pérdidas por escoriado y por salpicaduras

Etapa	Etapa de oxidación	Etapa de desulfuración	Etapa de afino final	Proceso
Número de variables de las corrientes	53	64	49	149
Número de ecuaciones de balance independientes	20	22	17	23
Número de composiciones especificadas	21	40	28	82
Número de corrientes especificadas	2	1	2	5
Número de relaciones adicionales	9	1	1	11
Grados de libertad	1	0	1	28

En la etapa de oxidación se especificaron 2 corrientes, en la etapa de desulfuración 1 y en la de afino final 2, de esta manera en el proceso completo se especificaron 5 valores de corrientes (ver tabla 1).

En la etapa de oxidación existieron ocho relaciones adicionales debidas a que la composición química del metal oxidado fue igual a la composición química del metal que se perdió por escoriado.

Para cada una de las tres etapas estudiadas existió una relación adicional que correspondió a la información que se dispuso de los pesos de las ollas de escoria (ver tabla A.19) los cuales se pudieron relacionar con la cantidad de escoria teórica generada, de la siguiente manera:

Escoria registrada en las ollas – escoria teórica = pérdidas por escoriado

Estas relaciones adicionales también se encuentran registradas en la tabla de grados de libertad (tabla 1).

Como se observa en la tabla 1, el proceso completo resultó con grados de libertad iguales a 28, esto quiso decir que el problema de balance resultó subespecificado, es decir que hacía falta información para poder calcular satisfactoriamente todas las corrientes y composiciones, por lo cual se optó por ignorar uno de los dos tipos de pérdidas de metal. En la práctica se puede observar que generalmente la cantidad de metal “perdido” por salpicaduras es menor que la cantidad “perdida” por escoriado, por esta razón finalmente se optó por ignorar las pérdidas por salpicaduras.

Al llevar a cabo el análisis de los grados de libertad de acuerdo con la figura 4 y considerando únicamente las pérdidas por escoriado, se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 2.

De esta manera, como observa en la tabla 2, el proceso completo resultó con grados de libertad iguales a menos dos (-2), lo que indicó que el problema

estaba sobreespecificado, es decir existieron dos relaciones en exceso, pudiéndose resolver el problema de balance.

Tabla 2. Grados de libertad para el proceso de refinación, teniendo en cuenta únicamente las pérdidas por escoriado

Etapa	Etapa de oxidación	Etapa de desulfuración	Etapa de afino final	Proceso
Número de variables de las corrientes	42	53	41	119
Número de ecuaciones de balance independientes	20	22	17	23
Número de composiciones especificadas	21	40	28	82
Número de corrientes especificadas	2	1	2	5
Número de relaciones adicionales	9	1	1	11
Grados de libertad	-10	-11	-7	-2

Por otra parte debido a que todas las etapas resultaron con grados de libertad menores a cero, el desarrollo del problema se pudo haber llevado a cabo comenzando por cualquiera de las tres etapas.

De esta manera se demostró que el problema de balance de materia podía ser resuelto si se consideraban únicamente las pérdidas por escoriado.

3.2. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ESCORIA TEÓRICA GENERADA DURANTE LA ETAPA DE OXIDACIÓN

El proceso de oxidación, como ya se había mencionado, consta de un sople con oxígeno gaseoso a través de una lanza refractaria, de calentamiento eléctrico empleando un horno de crisol ASEA, y además de la adición de dolomita para proteger el refractario de los crisoles y/o mezcla desulfurante para mejorar el proceso de neutralización de la escoria. Al final se obtiene ferróniquel con un contenido relativamente alto de oxígeno, escoria básica y gases que son atrapados por el sistema de limpieza de gases o sistema captador de partículas.

En la figura 5 se observa el diagrama de flujo para la etapa de oxidación.



Figura 5. Diagrama de flujo de la etapa de oxidación

Para calcular la cantidad de escoria producida en la etapa de oxidación, se hicieron los respectivos balances de masa de los óxidos que se encontraron en mayor proporción en la escoria, estos óxidos fueron el CaO y el MgO. No

se utilizaron los balances de FeO, de SiO₂, y de Al₂O₃ para obtener la estimación de la cantidad de escoria generada, debido a que no se conocían qué cantidades de hierro, de silicio y de aluminio, se oxidaron y pasaron a la escoria durante la etapa de oxidación.

Para obtener información representativa, se promediaron los valores de escoria obtenidos a partir de estos balances, teniendo en cuenta las respectivas desviaciones estándar de los resultados.

3.2.1. Balance de CaO

Teniendo en cuenta que para las coladas estudiadas no se utilizó mezcla desulfurante en la etapa de oxidación, que el metal crudo no presentó calcio en su composición química, y que el CaO por ser de menor densidad que el metal líquido flota sobre éste junto con los demás componentes de la escoria, el balance quedó (para todos los cálculos de balance se utilizó como base de cálculo: 46855.07(±1446.38) kg de metal crudo, ver tabla A.17):

$$(\text{CaO})_{\text{escoria}} = (\text{CaO})_{\text{dolomita}}$$

Siendo “E” la cantidad total de escoria resultante en la etapa de oxidación, y tomando la información de las respectivas tablas de cantidades de reactivos y composiciones (tablas: A.4, A.11 y A.15), el balance quedó:

$$0.1973(\pm 0.045) E = 0.6011(\pm 0.00398) * 319.96(\pm 18.118)$$

Donde los números entre paréntesis son las respectivas desviaciones estándar absolutas muestrales. Resolviendo y utilizando la ecuación (18) para calcular la desviación estándar del cálculo, se obtuvo:

$E = 974.79(\pm 228.55)$ kg de escoria

3.2.2. Balance de MgO

Teniendo en cuenta que el metal crudo no presentó magnesio y que igualmente el MgO flota sobre el baño metálico, el balance quedó:

(MgO) escoria = (MgO) dolomita

$$0.1013(\pm 0.0154) * E = 0.3246(\pm 0.0027) * 319.96(\pm 18.118)$$

$E = 1025.91(\pm 166.86)$ kg de escoria

Finalmente se promediaron los valores de escoria obtenidos a partir de los balances de CaO y MgO para el cálculo de la estimación de la cantidad de escoria de oxidación generada. Haciendo este procedimiento se obtuvo:

Promedio = $1000.35(\pm 141.49)$ kg de escoria

Coeficiente de dispersión = 14.14%

El coeficiente de dispersión obtenido indicó una dispersión bastante baja y por tanto un valor representativo.

De acuerdo con este resultado, la cantidad de escoria generada durante la oxidación y correspondiente a las veinte coladas estudiadas debía estar entre 858.86 y 1141.84 kg. Se debe recordar que tanto la media como la desviación estándar obtenidas en este resultado correspondieron a parámetros muestrales (respectivos de la muestra de las veinte coladas estudiadas).

3.2.3. Estimación de las pérdidas por escoriado en la etapa de oxidación

Para calcular las pérdidas por escoriado en la etapa de oxidación se tomó la cantidad de escoria de oxidación promedio correspondiente a las coladas estudiadas (ver tabla A.19), obtenida a partir de la información registrada en la base de datos de pesos de escorias [20], (este valor incluyó el metal que se “perdió” por el escoriado) y se restó la cantidad de escoria teórica obtenida mediante el balance:

$$\text{Pérdidas por escoriado en la oxidación} = 1073.36(\pm 92.58) \text{ kg} - 1000.35(\pm 141.49) \text{ kg}$$

$$\text{Pérdidas por escoriado en la oxidación} = 73.01(\pm 169.09) \text{ kg de metal}$$

La elevada desviación estándar (en relación con el promedio) obtenida, indicó que tanto la cantidad de escoria de oxidación de acuerdo con la base datos, como la cantidad de escoria teórica, presentaron variabilidades muy altas en comparación con la cantidad de metal perdido durante el escoriado (y que correspondió al valor resultante de la sustracción entre ellas), por esta razón al final la desviación estándar resultó mayor que el valor promedio.

3.3. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE METAL RESULTANTE AL FINAL DE LA ETAPA DE OXIDACIÓN

Debido a que el proceso de escoriado se lleva a cabo justo después de que el proceso de oxidación como tal ha finalizado, inicialmente se calculó la cantidad de cada elemento que salió del baño metálico debido únicamente al proceso de oxidación, luego al final se llevó a cabo un balance total de metal

para la etapa, incluyendo las pérdidas por escoriado, para de esta manera calcular la cantidad de metal oxidado, es decir la cantidad de metal que ingresó a la etapa de desulfuración.

3.3.1. Balance de hierro

El balance de hierro considerando únicamente el proceso de oxidación como tal, es decir el balance de hierro antes del escoriado, teniendo en cuenta que la dolomita no presentó hierro en su composición química, se expresó como sigue:

$$(\text{Fe}) \text{ metal crudo} - (\text{Fe}) \text{ metal oxidado} = (\text{Fe}) \text{ escoria}$$

En la escoria el hierro estuvo presente como FeO y como Fe₂O₃, entonces:

$$\begin{aligned} (\text{Fe}) \text{ FeO} &= 0.493(\pm 0.060) * 1000.35(\pm 141.49) \\ &\quad * (55.85 \text{ kg Fe} / 71.85 \text{ kg FeO}) \\ &= 383.31(\pm 68.53) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Fe}) \text{ Fe}_2\text{O}_3 &= 0.0028(\pm 0.0003) * 1000.35(\pm 141.49) \\ &\quad * (111.7 \text{ kg Fe} / 159.7 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3) \\ &= 1.94(\pm 0.35) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

Nótese que la cantidad de FeO en la escoria fue mucho mayor que la cantidad de Fe₂O₃, esto fue debido a que, a la temperatura del proceso (aproximadamente 1450° C) la energía libre de formación del Fe₂O₃, es mayor que la energía libre de formación del FeO (ver diagrama de Ellingham: figura 2).

$$\begin{aligned} \text{(Fe) salió por oxidación} &= \text{(Fe) escoria} = 383.31(\pm 68.53) + 1.94(\pm 0.35) \\ &= 385.25(\pm 68.53) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

Esta fue la cantidad de hierro que salió del baño debido únicamente al proceso de oxidación. Como se observa, esta cantidad fue bastante considerable, esto fue debido a que la energía libre de formación principalmente del FeO no es muy alta en comparación con la del NiO (que contiene el metal de interés). Al retomar el balance de hierro, se obtuvo:

$$\text{(Fe) metal oxidado} = \text{(Fe) metal crudo} - \text{(Fe) escoria}$$

$$\begin{aligned} \text{(Fe) metal crudo} &= 0.623(\pm 0.0094) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 29209.21(\pm 1002.48) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(Fe) metal oxidado} &= 29209.21(\pm 1002.48) - 385.25(\pm 68.53) \\ &= 28823.97(\pm 1004.82) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

Esta fue la cantidad de hierro que resultó en el crisol después de la oxidación. El coeficiente de dispersión de este resultado fue de 3.49%, lo que indicó una dispersión muy baja.

3.3.2. Balance de níquel

Análogamente, para calcular la cantidad de níquel que salió del baño debido únicamente al proceso de oxidación, teniendo en cuenta que la dolomita no presentó níquel en su composición química, se procedió como sigue:

$$\text{(Ni) metal crudo} - \text{(Ni) metal oxidado} = \text{(Ni) escoria}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Ni}) \text{ escoria} &= (\text{Ni}) \text{ NiO} = 0.0060(\pm 0.0027) * 1000.35(\pm 141.49) \\
 &\quad * (58.7 \text{ kg de Ni} / 74.7 \text{ kg NiO}) \\
 &= 4.75(\pm 2.23) \text{ kg Ni}
 \end{aligned}$$

$$(\text{Ni}) \text{ salió por oxidación} = (\text{Ni}) \text{ escoria} = 4.75(\pm 2.23) \text{ kg Ni}$$

Es decir, esta fue la cantidad de níquel que salió del baño debido únicamente a la oxidación. Al retomar el balance de níquel se obtuvo:

$$(\text{Ni}) \text{ metal oxidado} = (\text{Ni}) \text{ metal crudo} - (\text{Ni}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Ni}) \text{ metal crudo} &= 0.364(\pm 0.0097) * 46855.07(\pm 1446.38) \\
 &= 17047.75(\pm 696.055) \text{ kg Ni}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Ni}) \text{ metal oxidado} &= 17047.75(\pm 696.055) - 4.75(\pm 2.23) \\
 &= 17043.00(\pm 696.06) \text{ kg Ni}
 \end{aligned}$$

Igualmente este resultado indicó una baja dispersión, debido a que el coeficiente de dispersión fue de únicamente 4.1%. De acuerdo con estos resultados, de los 17047.75(±696.055) kg de níquel que habían inicialmente en el baño, sólo se oxidaron 4.75(±2.23) kg del mismo, lo cual de cierto modo indicó una buena eficiencia del proceso de oxidación, debido a que lo que se busca en esta etapa es eliminar los elementos indeseables, generando la mínima oxidación posible de níquel.

3.3.3. Balance de fósforo

Teniendo en cuenta que la dolomita tampoco presentó fósforo en su composición química, el balance de fósforo quedó:

(P) metal crudo – (P) metal oxidado = (P) escoria

$$\begin{aligned} \text{(P) escoria} &= 0.0054(\pm 0.001) * 1000.35(\pm 141.49) * (62 \text{ kg P} / 142 \text{ kg P}_2\text{O}_5) \\ &= 2.34(\pm 0.723) \text{ kg P} \end{aligned}$$

(P) salió por oxidación = (P) escoria = 2.34(±0.723) kg P

Al retomar el balance de fósforo se obtuvo:

(P) metal oxidado = (P) metal crudo – (P) escoria

$$\begin{aligned} \text{(P) metal crudo} &= 0.00030(\pm 0.00004) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 13.82(\pm 1.820) \text{ kg P} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(P) metal oxidado} &= 13.82(\pm 1.820) - 2.34(\pm 0.723) \\ &= 11.482(\pm 1.959) \text{ kg P} \end{aligned}$$

El coeficiente de dispersión de este resultado fue de 17.1%, lo que indicó una baja dispersión. Por otra parte como se puede observar, casi todo el fósforo contenido inicialmente en el metal crudo permaneció en el baño justo después de la oxidación. Esto es debido a la elevada energía libre de formación del P_2O_5 a la temperatura del proceso de oxidación.

3.3.4. Balance de azufre

(S) metal crudo – (S) metal oxidado = (S) escoria

$$\text{(S) escoria} = 0.0037(\pm 0.0028) * 1000.35(\pm 141.49) = 3.68(\pm 2.84) \text{ kg S}$$

$$(S) \text{ salió por oxidación} = (S) \text{ escoria} = 3.68(\pm 2.84) \text{ kg S}$$

Este azufre se presentó en la escoria como CaS y fue el que difícilmente se redujo durante la oxidación y que de alguna manera logró combinarse con el catión Ca^{+2} proveniente de la dolomita [3]. También es posible que este azufre haya quedado atrapado en la escoria como gas en forma de SO_2 [4]. Al retomar el balance de azufre se obtuvo:

$$(S) \text{ metal oxidado} = (S) \text{ metal crudo} - (S) \text{ escoria}$$

$$(S) \text{ metal crudo} = 0.0048(\pm 0.0008) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ = 226.78(\pm 36.975) \text{ kg S}$$

$$(S) \text{ metal oxidado} = 226.78(\pm 36.975) - 3.68(\pm 2.84) \\ = 223.10(\pm 37.084) \text{ kg S}$$

De acuerdo con estos resultados se pudo demostrar que prácticamente todo el azufre contenido inicialmente en el baño metálico, permaneció en este después de la oxidación. Esto fue debido a que, como se mencionó anteriormente el azufre se elimina bajo condiciones reductoras.

3.3.5. Balance de cobalto

Igualmente, debido a que la dolomita no presentó cobalto en su composición química, el balance de cobalto quedó:

$$(Co) \text{ metal crudo} - (Co) \text{ metal oxidado} = (Co) \text{ escoria}$$

$$(Co) \text{ escoria} = 0.0004(\pm 0.0001) * 1000.35(\pm 141.49)$$

$$\begin{aligned}
 & * (176.76 \text{ kg Co} / 240.79 \text{ kg Co}_3\text{O}_4) \\
 & = 0.26(\pm 0.10) \text{ kg Co}
 \end{aligned}$$

$$(\text{Co}) \text{ salió por oxidación} = (\text{Co}) \text{ escoria} = 0.26(\pm 0.10) \text{ kg Co}$$

Con este resultado se comprobó que la cantidad de cobalto que se oxidó y que se oxida durante la oxidación es muy pequeña, esto es debido a la elevada energía libre de formación del Co_3O_4 . Al retomar el balance de cobalto se obtuvo:

$$(\text{Co}) \text{ metal oxidado} = (\text{Co}) \text{ metal crudo} - (\text{Co}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Co}) \text{ metal crudo} &= 0.0071(\pm 0.00049) * 46855.07(\pm 1446.38) \\
 &= 332.74(\pm 25.334) \text{ kg Co}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Co}) \text{ metal oxidado} &= 332.74(\pm 25.3339) - 0.26(\pm 0.10) \\
 &= 332.48(\pm 25.334) \text{ kg Co}
 \end{aligned}$$

3.3.6. Balance de aluminio

$$(\text{Al}) \text{ metal crudo} - (\text{Al}) \text{ metal oxidado} = (\text{Al}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Al}) \text{ escoria} &= 0.0435(\pm 0.0174) * 1000.35(\pm 141.49) \\
 & * (53.96 \text{ kg Al} / 101.96 \text{ kg Al}_2\text{O}_3) \\
 &= 23.05(\pm 9.79) \text{ kg de Al}
 \end{aligned}$$

$$(\text{Al}) \text{ salió por oxidación} = (\text{Al}) \text{ escoria} = 23.05(\pm 9.79) \text{ kg de Al}$$

Al retomar el balance de aluminio se obtuvo:

$$(\text{Al}) \text{ metal oxidado} = (\text{Al}) \text{ metal crudo} - (\text{Al}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned} (\text{Al}) \text{ metal crudo} &= 0.0005(\pm 0.00021) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 23.428(\pm 9.866) \text{ kg Al} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Al}) \text{ metal oxidado} &= 23.428(\pm 9.866) - 23.05(\pm 9.79) \\ &= 0.378(\pm 13.899) \text{ kg Al} \end{aligned}$$

De acuerdo con estos resultados y teniendo en cuenta que el aluminio se oxida muy fácilmente, se pudo comprobar que prácticamente todo el aluminio que estuvo presente inicialmente en el metal se eliminó durante la oxidación. La elevada desviación estándar obtenida indicó que las cantidades de aluminio en el metal crudo y en la escoria presentaron variabilidades muy altas en comparación con el valor resultante de la sustracción entre ellas, por esta razón al final la desviación estándar resultó mayor que el promedio.

3.3.7. Balance de silicio

$$(\text{Si}) \text{ metal crudo} - (\text{Si}) \text{ metal oxidado} = (\text{Si}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned} (\text{Si}) \text{ escoria} &= 0.030(\pm 0.025) * 1000.35(\pm 141.49) * (28 \text{ kg Si} / 60 \text{ kg SiO}_2) \\ &= 14.00(\pm 11.838) \text{ kg Si} \end{aligned}$$

$$(\text{Si}) \text{ salió por oxidación} = (\text{Si}) \text{ escoria} = 14.00(\pm 11.838) \text{ kg Si}$$

Al retomar el balance de silicio se obtuvo:

$$(\text{Si}) \text{ metal oxidado} = (\text{Si}) \text{ metal crudo} - (\text{Si}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned}(\text{Si}) \text{ metal crudo} &= 0.00029(\pm 0.00004) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 14.057(\pm 1.924) \text{ kg Si}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Si}) \text{ metal oxidado} &= 14.057(\pm 1.924) - 14.00(\pm 11.838) \\ &= 0.052(\pm 11.993) \text{ kg Si}\end{aligned}$$

Con este resultado se demostró que después de la oxidación, el baño metálico quedó prácticamente desilicicado, esto fue debido a que el silicio se oxida muy fácilmente. El hecho de que la desviación estándar obtenida haya sido muy elevada se puede explicar similarmente como en el caso anterior.

3.3.8. Balance de carbono

Durante la oxidación la mayor parte del carbono sale del baño junto con los gases en forma de monóxido de carbono, sin embargo una pequeña cantidad de carbono queda atrapada en la escoria. De acuerdo con esto el balance de carbono resultó:

$$(\text{C}) \text{ metal crudo} - (\text{C}) \text{ metal oxidado} = (\text{C}) \text{ escoria} + (\text{C}) \text{ va a los gases}$$

Teniendo en cuenta que el límite de eliminación de carbono en un horno de arco eléctrico es de aproximadamente 0.02% [1], y que durante la oxidación del ferróníquel en Cerro Matoso S.A., se busca bajar el carbono a niveles cercanos a 0.025% [1], se procedió de la siguiente manera:

El promedio del porcentaje de carbono en el metal crudo obtenido a partir de las veinte coladas estudiadas fue (ver tabla A.1.):

$$\text{Promedio} = 0.030(\pm 0.008)\%$$

Coeficiente de dispersión = 26.94%

Entonces el porcentaje de eliminación de carbono durante la oxidación se calculó como sigue:

$$[0.02 / 0.030(\pm 0.008)] * 100\% = 67.0(\pm 18.05)\%$$

Es decir el porcentaje de eliminación de carbono durante la oxidación fue de aproximadamente 67.0(±18.05)%. Entonces la cantidad de carbono que salió del baño por oxidación, teniendo en cuenta que la cantidad de metal crudo fue 46855.07(±1446.38) kg (ver tabla A.17), se calculó como sigue:

$$\begin{aligned} \text{(C) salió por oxidación} &= 0.67(\pm 0.180) * 0.0003(\pm 0.00008) \\ &\quad * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 9.37(\pm 3.58) \text{ kg C} \end{aligned}$$

Esto significó que:

(C) escoria + (C) va a los gases = 9.37(±3.58) kg de carbono, ahora:

$$\text{(C) escoria} = 0.0012(\pm 0.003) * 1000.35(\pm 141.49) = 1.22(\pm 3.13) \text{ kg C}$$

$$\text{(C) va a los gases} = 9.37(\pm 3.58) - 1.22(\pm 3.13) = 8.15(\pm 4.76) \text{ kg C}$$

Como se esperaba, la mayor cantidad de carbono contenida en el metal crudo, salió del baño en forma de gas, y principalmente en forma de monóxido de carbono (debido a que a elevadas temperaturas este gas es más estable que el CO₂). Al retomar el balance de carbono completo se obtuvo:

(C) metal oxidado = (C) metal crudo - (C) escoria - (C) va a los gases

$$\begin{aligned} \text{(C) metal crudo} &= 0.0003(\pm 0.00008) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 13.99(\pm 3.792) \text{ kg C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(C) metal oxidado} &= 13.99(\pm 3.792) - 1.22(\pm 3.13) - 8.15(\pm 4.76) \\ &= 4.616(\pm 6.844) \text{ kg C} \end{aligned}$$

Esta fue la cantidad de carbono que ingresó a la etapa de desulfuración.

3.3.9. Balance de cromo

(Cr) metal crudo – (Cr) metal oxidado = (Cr) escoria

$$\begin{aligned} \text{(Cr) escoria} &= 0.0296(\pm 0.006) * 1000.35(\pm 141.49) \\ &\quad * (104 \text{ kg Cr} / 152 \text{ kg Cr}_2\text{O}_3) \\ &= 20.29(\pm 5.026) \text{ kg de Cr} \end{aligned}$$

(Cr) salió por oxidación = (Cr) escoria = 20.29(±5.026) kg de Cr

Al continuar con el balance de cromo se obtuvo:

(Cr) metal oxidado = (Cr) metal crudo – (Cr) escoria

$$\begin{aligned} \text{(Cr) metal crudo} &= 0.0006(\pm 0.00005) * 46855.07(\pm 1446.38) \\ &= 26.77(\pm 2.431) \text{ kg Cr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(Cr) metal oxidado} &= 26.77(\pm 2.431) - 20.29(\pm 5.026) \\ &= 6.484(\pm 5.583) \text{ kg Cr} \end{aligned}$$

De acuerdo con estos resultados durante la oxidación se eliminó aproximadamente 75.8% del cromo que había inicialmente en el baño metálico, esto fue debido a la relativa facilidad de eliminación del cromo, como se observa en el diagrama de Ellingham (figura 2).

Finalmente, al sumar la cantidad de cada elemento que salió del baño metálico con sus respectivas desviaciones estándar, se obtuvo la cantidad de metal que se transformó químicamente y pasó a la escoria (y a los gases para el caso del carbono), después de la oxidación:

$$\begin{aligned} \text{Metal que pasó a la escoria} &= 385.25(\pm 68.53) + 4.75(\pm 2.23) + 2.34(\pm 0.723) \\ &+ 3.68(\pm 2.84) + 0.26(\pm 0.10) + 23.05(\pm 9.79) + 14.00(\pm 11.838) + \\ &9.37(\pm 3.58) + 20.29(\pm 5.026) \end{aligned}$$

$$\text{Metal que pasó a la escoria} = 462.99(\pm 72.96) \text{ kg de metal}$$

Es decir, debido al proceso de oxidación como tal, pasaron a la escoria un total de 462.99(±72.96) kg de metal. El coeficiente de dispersión obtenido para este resultado fue de 15.8%, lo que indicó una baja dispersión.

Ahora, el balance total de metal para la etapa de oxidación, considerando las pérdidas por escoriado quedó expresado de la siguiente manera:

$$\text{Metal oxidado} = \text{Metal crudo} - \text{Metal en la escoria} - \text{Metal perdido por escoriado}$$

Las pérdidas por el escoriado en la oxidación se calcularon en la sección 3.2.5, el valor obtenido fue: $73.01(\pm 169.09)$ kg de metal, y si $46855.07(\pm 1446.38)$ kg fue la cantidad de metal crudo, entonces:

$$\text{Metal oxidado} = 46855.07(\pm 1446.38) - 462.99(\pm 72.96) - 73.01(\pm 169.09)$$

$$\text{Metal oxidado} = 46319.07(\pm 1458.05) \text{ kg de metal}$$

Esta fue la cantidad de metal que entró a la etapa de desulfuración o bien la cantidad de metal “oxidado” como se observa en la figura 4.

3.3.10. Cálculo de la composición química del metal oxidado

Para calcular la composición química del metal justo después de la oxidación, se utilizaron las cantidades de cada elemento en el metal oxidado, (que fueron obtenidas al final de cada uno de los anteriores balances elementales) y se dividieron por la cantidad total de metal oxidado. De esta manera se obtuvo una estimación de la composición química del metal oxidado (ver tabla 3).

Como se observa en la tabla 3, los porcentajes del silicio y de aluminio en el metal oxidado resultaron muy pequeños, tal y como se esperaba; debido a que las energías libres de formación del SiO_2 y del Al_2O_3 son bastantes pequeñas en comparación con las del NiO y del FeO a la temperatura del proceso de oxidación. Nótese también, que el porcentaje de silicio fue el que presentó el mayor coeficiente de dispersión, esto fue debido principalmente a la elevada variabilidad en el contenido de sílice de la escoria de oxidación (ver tabla A.15).

Tabla 3. Estimación de la composición química del metal oxidado

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL METAL OXIDADO			
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)
Fe	62,05968613	2,711544301	4,36925236
Ni	36,69457159	1,783294788	4,859832697
Cr	0,01396043	0,012026147	86,14453426
P	0,024721415	0,004267808	17,26360712
S	0,480347293	0,080840237	16,82953938
Co	0,715848804	0,057712554	8,06211509
C	0,009938517	0,004737856	47,67165695
Si	0,000111959	0,000110628	98,81083152
Al	0,000813856	0,000425364	52,26528468

3.4. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ESCORIA TEÓRICA GENERADA DURANTE LA ETAPA DE DESULFURACIÓN

Durante el proceso de desulfuración como se dijo anteriormente, se busca reducir el porcentaje de azufre a valores inferiores o iguales a 0.09%, esto se logra mediante la utilización de calcio (empleando CaO) el cual atrapa al azufre disuelto en el metal y de esta manera pasa a la escoria como CaS.

Para que la desulfuración pueda llevarse a cabo se requiere inevitablemente desoxidar el baño, debido a la elevada afinidad del calcio por el oxígeno, lo cual se logra utilizando aluminio y/o silicio (ferrosilicio y/o calciosilicio). En la figura 6, se observa el diagrama de flujo para la etapa de desulfuración.

De forma similar, para calcular la cantidad de escoria teórica generada en la etapa de desulfuración, se hicieron los respectivos balances de masa de los óxidos que se encontraron en mayor proporción en la escoria.



Figura 6. Diagrama de flujo de la etapa de desulfuración

Estos componentes fueron el CaO que fue la especie que se encontró en mayor proporción, llegando a conformar más de un 50% del total de la escoria y el MgO que constituyó un 6.59% de la escoria. Debido a que inicialmente no se conocía qué porcentajes del aluminio y del silicio agregados pasaron al baño de metal durante de la desulfuración, no se utilizaron sus respectivos balances, es decir los de Al_2O_3 y de SiO_2 para calcular la cantidad de escoria teórica generada.

Se debe tener en cuenta que el azufre en la escoria no se presenta en forma libre sino como CaS, es decir el calcio en la escoria se presentó en forma de CaO y de CaS.

3.4.1. Balance de Calcio

$$(Ca) \text{ escoria} = (Ca) \text{ mezcla} + (Ca) \text{ dolomita} + (Ca) \text{ espatoflúor} \\ + (Ca) \text{ calciosilicio} + (Ca) \text{ ferrosilicio}$$

En la escoria el calcio estuvo presente como CaO y como CaS, entonces el balance de calcio quedó:

$$\begin{aligned}(\text{Ca}) \text{ CaO} + (\text{Ca}) \text{ CaS} &= (\text{Ca}) \text{ mezcla} + (\text{Ca}) \text{ dolomita} + (\text{Ca}) \text{ espato flúor} \\ &+ (\text{Ca}) \text{ calciosilicio} + (\text{Ca}) \text{ ferrosilicio}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Ca}) \text{ mezcla} &= 0.8525(\pm 0.054) * 1350.02(\pm 76.07) * (40 \text{ kg Ca} / 56 \text{ kg CaO}) \\ &= 822.09(\pm 69.79) \text{ kg Ca}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Ca}) \text{ dolomita} &= 0.601(\pm 0.004) * 24.30(\pm 38.08) * (40 \text{ kg Ca} / 56 \text{ kg CaO}) \\ &= 10.43(\pm 16.35) \text{ kg Ca}\end{aligned}$$

En el espato-flúor el calcio se presentó en forma de CaF₂ y de CaCO₃:

$$(\text{Ca}) \text{ espato flúor} = (\text{Ca}) \text{ CaF}_2 + (\text{Ca}) \text{ CaCO}_3$$

$$\begin{aligned}(\text{Ca}) \text{ CaF}_2 &= 0.87 * 232.21(\pm 60.95) * (40 \text{ kg Ca} / 78 \text{ kg CaF}_2) \\ &= 103.60(\pm 27.19) \text{ kg Ca}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Ca}) \text{ CaCO}_3 &= 0.05 * 232.21(\pm 60.95) * (40 \text{ kg Ca} / 100 \text{ kg CaCO}_3) \\ &= 4.64(\pm 1.22) \text{ kg Ca}\end{aligned}$$

$$(\text{Ca}) \text{ espato flúor} = 103.60(\pm 27.19) + 4.64(\pm 1.22) = 108.24(\pm 27.22) \text{ kg Ca}$$

A partir de la tabla A.16, se calcularon los kilogramos de CaS correspondientes al porcentaje de azufre en la escoria, de la siguiente manera:

$$0.0837(\pm 0.011) * [72.1 \text{ kg CaS} / 32.1 \text{ kg S}] = 0.1879(\pm 0.024) \text{ kg CaS}$$

Teniendo en cuenta las respectivas desviaciones estándar (entre paréntesis), de las composiciones y de las cantidades de reactivos, y siendo “E” la cantidad total de escoria teórica producida, entonces el balance quedó:

$$0.5416(\pm 0.0479) * E [40 \text{ kg Ca} / 56 \text{ kg CaO}] + 0.1879(\pm 0.024) * E [40 \text{ kg Ca} / 72.1 \text{ kg CaS}] = 822.09(\pm 69.79) + 10.43(\pm 16.35) + 108.24(\pm 27.22) + 0.279(\pm 0.0059) * 114.70(\pm 17.50) + 0.0051(\pm 0.0031) * 117.00(\pm 7.325)$$

Desarrollando la ecuación finalmente se obtuvo:

$$0.4911(\pm 0.0366) * E = 973.313(\pm 76.83)$$

$$E = 1981.79(\pm 215.27) \text{ kg de escoria}$$

3.4.2. Balance de MgO

Nótese que el aluminio en alambraón presentó una pequeña fracción de magnesio en su composición química (ver tabla A.10) y debido a que la cantidad de este reactivo utilizada fue muy pequeña, la cantidad de magnesio suministrada fue despreciable. Por otra parte la cantidad de MgO que pudo haber pasado a la escoria debido a la destrucción del refractario se despreció. Entonces el balance quedó:

$$\begin{aligned} (\text{MgO}) \text{ escoria} &= (\text{MgO}) \text{ mezcla sintética} + (\text{MgO}) \text{ dolomita} \\ &+ (\text{MgO}) \text{ Al lingotes} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{MgO}) \text{ mezcla sintética} &= 0.0845(\pm 0.034) * 1350.02(\pm 76.07) \\ &= 114.09(\pm 45.91) \text{ kg MgO} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{MgO}) \text{ dolomita} &= 0.325(\pm 0.0027) * 24.30(\pm 38.08) \\ &= 7.89(\pm 12.36) \text{ kg MgO}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{MgO}) \text{ Al lingotes} &= 0.0019(\pm 0.0009) * 419.98(\pm 72.55) \\ &* [40.3 \text{ kg MgO} / 24.3 \text{ kg Mg}] \\ &= 1.33(\pm 0.65) \text{ kg MgO}\end{aligned}$$

$$0.0659(\pm 0.013) * E = 114.09(\pm 45.91) + 7.89(\pm 12.36) + 1.33(\pm 0.649)$$

$$0.0659(\pm 0.013) * E = 123.310(\pm 47.546)$$

$$E = 1871.39(\pm 812.81) \text{ kg de escoria}$$

Nótese que este valor resultó muy cercano al valor obtenido mediante el balance de CaO. Finalmente se promediaron los valores de escorias obtenidos a partir de los balances de CaO y de MgO para calcular una estimación de la escoria de desulfuración generada. Haciendo este procedimiento se obtuvo:

$$\text{Promedio} = 1926.59(\pm 420.42) \text{ kg de escoria}$$

$$\text{Coeficiente de dispersión} = 21.82\%$$

El coeficiente de dispersión obtenido indicó una dispersión baja, y por tanto un valor representativo.

Se debe recordar igualmente, que tanto la media como la desviación estándar obtenidas en este resultado correspondieron a parámetros muestrales, respectivos de la muestra de las veinte coladas estudiadas.

3.4.3. Estimación de las pérdidas por escoriado en la etapa de desulfuración

Para calcular las pérdidas por escoriado en la etapa de desulfuración se procedió de forma semejante a la etapa de oxidación: se tomó la cantidad de escoria de desulfuración promedio correspondiente a las coladas estudiadas (ver tabla A.19) y se restó la cantidad de escoria de desulfuración teórica obtenida mediante el balance:

$$\text{Pérdidas por escoriado en la desulfuración} = 2382.391(\pm 393.66) - 1926.59(\pm 420.42)$$

$$\text{Pérdidas por escoriado en la desulfuración} = 455.801(\pm 575.95) \text{ kg de metal}$$

Como se observa, este resultado presentó una elevada dispersión. Similarmente como en la etapa de oxidación, en este caso la cantidad de escoria de desulfuración de acuerdo con la base datos, y la cantidad de escoria teórica, presentaron variabilidades muy altas en comparación con la cantidad de metal perdido durante el escoriado. De ahí este resultado.

3.5. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE METAL RESULTANTE AL FINAL DE LA ETAPA DE DESULFURACIÓN

Análogamente a lo que se llevó a cabo para la etapa de oxidación, en esta sección se calculó inicialmente la cantidad neta de cada elemento que salió o ingresó al baño metálico debido únicamente al proceso de desulfuración (que implica la adición de reactivos), sin tener en cuenta el metal que se perdió al final de la etapa durante el proceso de escoriado. Luego al final se llevó a

cabo un balance total de metal incluyendo las pérdidas por escoriado, para de esta manera calcular la cantidad de metal desulfurado, o bien, la cantidad de metal que ingresó a la etapa de afino final.

3.5.1. Balance de hierro

El balance de hierro sin considerar el hierro que se perdió durante el proceso de escoriado (después que el proceso de desulfuración como tal ha finalizado) se expresó como sigue:

$$(\text{Fe}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Fe}) \text{ metal oxidado} = (\text{Fe}) \text{ adiciones} - (\text{Fe}) \text{ escoria}$$

Cómo se observa, la sustracción de la derecha del signo “igual” representó la cantidad total neta de hierro que salió o entró al baño durante la desulfuración, es decir si la operación de la derecha resultaba un valor positivo quería decir que efectivamente había ingresado hierro al baño, en caso contrario se entendía que la cantidad de hierro obtenida había salido del baño. Este análisis se pudo aplicar también para los demás elementos constituyentes del metal:

$$(\text{Fe}) \text{ adiciones} - (\text{Fe}) \text{ escoria} = (\text{Fe}) \text{ mezcla} + (\text{Fe}) \text{ espato-flúor} \\ + (\text{Fe}) \text{ FeSi} + (\text{Fe}) \text{ CaSi} - (\text{Fe}) \text{ escoria}$$

$$(\text{Fe}) \text{ mezcla} = 0.0026(\pm 0.0037) * 1350.02(\pm 76.07) \\ * (111.7 \text{ kg Fe} / 159.7 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3) \\ = 2.41(\pm 3.52) \text{ kg Fe}$$

$$(\text{Fe}) \text{ espato-flúor} = 0.02 * 232.21(\pm 60.95) * (111.7 \text{ kg Fe} / 159.7 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3) \\ = 3.25(\pm 0.853) \text{ kg Fe}$$

En la escoria el hierro se presentó como FeO y como Fe₂O₃, entonces:

$$\begin{aligned}(\text{Fe}) \text{ FeO} &= 0.0218(\pm 0.011) * 1926.59(\pm 420.42) \\ &* (55.85 \text{ kg Fe} / 71.85 \text{ kg FeO}) \\ &= 32.62(\pm 18.02) \text{ kg Fe}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Fe}) \text{ Fe}_2\text{O}_3 &= 0.0001(\pm 0.00006) * 1926.59(\pm 420.42) \\ &* (111.7 \text{ kg Fe} / 159.7 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3) \\ &= 0.17(\pm 0.091) \text{ kg Fe}\end{aligned}$$

$$(\text{Fe}) \text{ escoria} = 32.62(\pm 18.02) + 0.17(\pm 0.091) = 32.78(\pm 18.02) \text{ kg Fe}$$

$$\begin{aligned}(\text{Fe}) \text{ adiciones} - (\text{Fe}) \text{ escoria} &= 2.41(\pm 3.52) + 3.25(\pm 0.853) \\ &+ 0.234(\pm 0.062) * 117.0(\pm 7.32) + 0.143(\pm 0.080) * 114.70(\pm 17.50) \\ &- 32.78(\pm 18.02)\end{aligned}$$

$$(\text{Fe}) \text{ adiciones} - (\text{Fe}) \text{ escoria} = 16.66(\pm 17.50) \text{ kg Fe}$$

Lo más probable es que esta cantidad de hierro que ingresó al baño provino del ferrosilicio y del calciosilicio, debido a que en ellos el hierro se encuentra como Fe⁰ el cual para ingresar al baño necesitaría únicamente la energía para la fusión.

Por otra parte es posible que el óxido férrico de la mezcla y de la fluorita se haya reducido a FeO, debido a que el óxido férrico es muy inestable. Resulta menos probable que haya ocurrido reducción del óxido ferroso a hierro metálico debido a que para esto se requiere de una escoria saturada de FeO y en la escoria este porcentaje fue de sólo 2.18% (ver tabla A.16).

La elevada desviación estándar de este resultado obtenido, se debió en gran medida a la gran variabilidad de las composiciones de FeO y Fe₂O₃ en las escorias de desulfuración de las coladas estudiadas. Nótese que sus respectivos coeficientes de dispersión sobrepasaron el 50% (Ver tabla A.16).

3.5.2. Balance de níquel

De igual manera, para calcular la cantidad de níquel que salió o entró al baño debido únicamente al proceso de desulfuración, sin incluir las pérdidas por escoriado, se procedió:

$$(\text{Ni}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Ni}) \text{ metal oxidado} = (\text{Ni}) \text{ adiciones} - (\text{Ni}) \text{ escoria}$$

Teniendo en cuenta que ninguno de los reactivos presentó níquel en su composición química, entonces:

$$(\text{Ni}) \text{ adiciones} = 0 \text{ kg Ni}$$

$$\begin{aligned} (\text{Ni}) \text{ escoria} &= (\text{Ni}) \text{ NiO} = 0.0045(\pm 0.0026) * 1926.59(\pm 420.42) \\ &* (58.7 \text{ kg de Ni} / 74.7 \text{ kg NiO}) = 6.74(\pm 4.29) \text{ kg Ni} \end{aligned}$$

$$(\text{Ni}) \text{ adiciones} - (\text{Ni}) \text{ escoria} = -6.74(\pm 4.29) \text{ kg Ni}$$

Este resultado demostró que durante la etapa de desulfuración se eliminaron aproximadamente 6.7 kg de níquel. Esto ocurrió seguramente debido a la oxidación del níquel durante el proceso de calentamiento químico.

3.5.3. Balance de silicio

(Si) metal desulfurado - (Si) metal oxidado = (Si) adiciones - (Si) escoria

(Si) adiciones - (Si) escoria = (Si) mezcla + (Si) espato flúor
+ (Si) Al lingotes + (Si) Al alambrón + (Si) CaSi + (Si) FeSi - (Si) escoria

(Si) mezcla = $0.0188(\pm 0.011) * 1350.02(\pm 76.07)$
= $25.36(\pm 14.30)$ kg SiO₂ (28 kg Si / 60 kg SiO₂)
= $11.83(\pm 6.672)$ kg de Si

(Si) espato flúor = $0.05 * 232.21(\pm 60.95)$
= $11.61(\pm 3.047)$ kg SiO₂ (28 kg Si / 60 kg SiO₂)
= $5.42(\pm 1.422)$ kg Si

(Si) escoria = $0.0588(\pm 0.0213) * 1926.59(\pm 420.42) * (28 \text{ kg Si} / 60 \text{ kg SiO}_2)$
= $52.85(\pm 22.33)$ kg Si

Entonces el balance quedó:

(Si) adiciones - (Si) escoria = $11.83(\pm 6.672) + 5.42(\pm 1.422) +$
 $0.0067(\pm 0.0009) * 419.98(\pm 72.55) + 0.0006(\pm 0.0001) * 25.55(\pm 23.59) +$
 $0.5083(\pm 0.0645) * 114.70(\pm 17.50) + 0.7604(\pm 0.0606) * 117.00(\pm 7.325) -$
 $52.85(\pm 22.33)$

Llevando a cabo las respectivas operaciones para calcular las desviaciones estándar, finalmente se obtuvo:

$$(\text{Si}) \text{ adiciones} - (\text{Si}) \text{ escoria} = 11.83(\pm 6.672) + 5.42(\pm 1.422) + 2.817(\pm 0.629) + 0.016(\pm 0.015) + 58.30(\pm 11.57) + 88.96(\pm 9.013) - 52.85(\pm 22.33)$$

$$(\text{Si}) \text{ adiciones} - (\text{Si}) \text{ escoria} = 114.493(\pm 27.580) \text{ kg Si}$$

Esta gran cantidad de silicio que ingresó al metal, se debió principalmente a la necesidad de desoxidar el baño antes de la desulfuración, y de aumentar el contenido de silicio en el metal para tener una buena fluidez durante el proceso de granulación [1].

3.5.4. Balance de aluminio

$$(\text{Al}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Al}) \text{ metal oxidado} = (\text{Al}) \text{ adiciones} - (\text{Al}) \text{ escoria}$$

El aluminio procedente del calciosilicio se despreció, entonces:

$$(\text{Al}) \text{ adiciones} - (\text{Al}) \text{ escoria} = (\text{Al}) \text{ Al lingotes} + (\text{Al}) \text{ Al alambrón} + (\text{Al}) \text{ mezcla} + (\text{Al}) \text{ espato-flúor} - (\text{Al}) \text{ escoria}$$

$$(\text{Al}) \text{ Al lingotes} = 0.954(\pm 0.008) * 419.98(\pm 72.55) = 400.50(\pm 69.26) \text{ kg Al}$$

$$(\text{Al}) \text{ Al alambrón} = 0.991(\pm 0.015) * 25.55(\pm 23.59) = 25.32(\pm 23.39) \text{ kg Al}$$

$$\begin{aligned} (\text{Al}) \text{ mezcla} &= 0.0044(\pm 0.0039) * 1350.02(\pm 76.07) \\ &\quad * (53.96 \text{ kg Al} / 101.96 \text{ kg Al}_2\text{O}_3) \\ &= 3.17(\pm 2.79) \text{ kg Al} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Al}) \text{ espato-flúor} &= 0.01 * 232.21(\pm 60.95) * (53.96 \text{ kg Al} / 101.96 \text{ kg Al}_2\text{O}_3) \\ &= 1.23(\pm 0.323) \text{ kg Al} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Al}) \text{ escoria} &= 0.260(\pm 0.039) * 1926.59(\pm 420.42) \\
 &\quad * (53.96 \text{ kg Al} / 101.96 \text{ kg Al}_2\text{O}_3) \\
 &= 265.51(\pm 70.20) \text{ kg Al}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{Al}) \text{ adiciones} - (\text{Al}) \text{ escoria} &= 400.50(\pm 69.26) + 25.32(\pm 23.39) + 3.17(\pm 2.79) \\
 &\quad + 1.23(\pm 0.323) - 265.51(\pm 70.20) \\
 &= 164.71(\pm 101.39) \text{ kg Al}
 \end{aligned}$$

Esta gran cantidad de aluminio que ingresó al metal, correspondió probablemente al aluminio agregado que no se oxidó durante el proceso de aluminotermia (ver marco teórico).

3.5.5. Balance de fósforo

Teniendo en cuenta que el espato-flúor, el ferrosilicio y el calciosilicio no presentaron fósforo en su composición química, el balance quedó:

$$(\text{P}) \text{ metal desulfurado} - (\text{P}) \text{ metal oxidado} = (\text{P}) \text{ adiciones} - (\text{P}) \text{ escoria}$$

$$(\text{P}) \text{ adiciones} - (\text{P}) \text{ escoria} = (\text{P}) \text{ mezcla} - (\text{P}) \text{ escoria}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{P}) \text{ mezcla} &= 0.0005(\pm 0.0006) * 1350.02(\pm 76.07) * (62 \text{ kg P} / 142 \text{ kg P}_2\text{O}_5) \\
 &= 0.315(\pm 0.35) \text{ kg P}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{P}) \text{ escoria} &= 0.0005(\pm 0.0002) * 1926.59(\pm 420.42) * (62 \text{ kg P} / 142 \text{ kg P}_2\text{O}_5) \\
 &= 0.414(\pm 0.19) \text{ kg P}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\text{P}) \text{ adiciones} - (\text{P}) \text{ escoria} &= 0.315(\pm 0.35) - 0.414(\pm 0.19) \\
 &= -0.1(\pm 0.398) \text{ kg P}
 \end{aligned}$$

Con este resultado se comprobó que la cantidad de fósforo que salió del baño metálico durante la desulfuración fue prácticamente despreciable.

3.5.6. Balance de azufre

El ferrosilicio, el espato-flúor, la dolomita y el aluminio el lingotes no presentaron azufre en su composición, entonces:

$$(S) \text{ metal desulfurado} - (S) \text{ metal oxidado} = (S) \text{ adiciones} - (S) \text{ escoria}$$

$$(S) \text{ adiciones} - (S) \text{ escoria} = (S) \text{ mezcla} + (S) \text{ CaSi} + (S) \text{ Al alambrón} - (S) \text{ escoria}$$

$$(S) \text{ mezcla} = 0.0008(\pm 0.001) * 1350.02(\pm 76.07) = 1.10(\pm 1.810) \text{ kg S}$$

$$(S) \text{ CaSi} = 0.0013(\pm 0.0021) * 114.70(\pm 17.50) = 0.15(\pm 0.247) \text{ kg S}$$

$$(S) \text{ Al alambrón} = 0.0048(\pm 0.009) * 25.55(\pm 23.59) = 0.12(\pm 0.255) \text{ kg S}$$

$$(S) \text{ escoria} = 0.0837(\pm 0.011) * 1926.59(\pm 420.42) = 161.23(\pm 40.65) \text{ kg S}$$

$$\begin{aligned} (S) \text{ adiciones} - (S) \text{ escoria} &= 1.10(\pm 1.810) + 0.15(\pm 0.247) + 0.12(\pm 0.255) \\ &\quad - 161.23(\pm 40.65) \\ &= -159.86(\pm 40.69) \text{ kg S} \end{aligned}$$

Este resultado demostró que efectivamente el proceso de desulfuración se llevó a cabo, extrayendo 159.86(± 40.69) kilogramos de azufre.

3.5.7. Balance de cobalto

(Co) metal desulfurado - (Co) metal oxidado = (Co) adiciones - (Co) escoria

(Co) adiciones - (Co) escoria = (Co) Al lingotes + (Co) Al alambón
- (Co) escoria

(Co) Al lingotes = $0.0001(\pm 0.00008) * 419.98(\pm 72.55) = 0.05(\pm 0.037)$ kg Co

(Co) Al alambón = $0.0003(\pm 0.0004) * 25.55(\pm 23.59) = 0.01(\pm 0.012)$ kg Co

(Co) escoria = $0.0001(\pm 0.00008) * 1926.59(\pm 420.42)$
* (176.76 kg Co / 240.79 kg Co₃O₄)
= $0.148(\pm 0.119)$ kg Co

(Co) adiciones - (Co) escoria = $0.05(\pm 0.037) + 0.01(\pm 0.012) - 0.148(\pm 0.119)$
= $-0.086(\pm 0.125)$ kg Co

Como se observa la cantidad de cobalto que salió del baño en esta etapa fue muy pequeña, esto fue debido a las condiciones reductoras en esta etapa.

3.5.8. Balance de carbono

El carbono presentado en el aluminio en alambón y en el ferrosilicio se despreció. Entonces el balance de carbono se expresó como sigue:

(C) metal desulfurado - (C) metal oxidado = (C) mezcla + (C) espato-flúor
- (C) escoria - (C) va a los gases

$$(C) \text{ mezcla} = 0.0041(\pm 0.0039) * 1350.02(\pm 76.07) = 5.49(\pm 5.29) \text{ kg C}$$

$$(C) \text{ espato-flúor} = 0.05 * 232.21(\pm 60.95) * (12 \text{ kg C} / 100.1 \text{ kg CaCO}_3) \\ = 1.4(\pm 0.36) \text{ kg C}$$

$$(C) \text{ escoria} = 0.00008(\pm 0.00004) * 1926.59(\pm 420.42) = 0.15(\pm 0.09) \text{ kg C}$$

De acuerdo con la etapa de oxidación por cada 8.15 kg de carbono que se van a los gases, 1.22 kg pasan a la escoria. Teniendo en cuenta esto, la cantidad de carbono que se fue a los gases, en esta etapa, se obtuvo:

$$(C) \text{ va a los gases} = 0.15(\pm 0.09) * (8.15/1.22) = 1.02(\pm 0.613) \text{ kg C}$$

$$(C) \text{ mezcla} + (C) \text{ espato-flúor} - (C) \text{ escoria} - (C) \text{ va a los gases} = 5.49(\pm 5.29) \\ + 1.4(\pm 0.36) - 0.15(\pm 0.09) - 1.02(\pm 0.613) = 5.72(\pm 5.338) \text{ kg C}$$

De acuerdo con este resultado se demostró que durante la desulfuración gran parte del carbono proveniente principalmente de la mezcla desulfurante pasó al baño metálico.

Finalmente, sumando la cantidad de cada elemento que entró o salió del baño metálico, se obtuvo la cantidad neta de metal que para este caso ingresó al baño durante la etapa de desulfuración:

$$\text{Metal de adiciones} - \text{Metal en la escoria} = 16.66(\pm 17.50) - 6.74(\pm 4.29) \\ + 114.493(\pm 27.580) + 164.71(\pm 101.39) - 0.1(\pm 0.398) - 159.86(\pm 40.69) \\ - 0.086(\pm 0.125) + 5.72(\pm 5.338) = 134.797(\pm 113.52) \text{ kg de metal}$$

$$\text{Metal que ingresó al baño} = 134.797(\pm 113.52) \text{ kg de metal}$$

Ahora, el balance total de metal para la etapa de desulfuración, considerando las pérdidas por escoriado resultó:

$$\text{Metal oxidado} + \text{Metal de adiciones} = \text{Metal desulfurado} + \text{Metal en la escoria} + \text{Metal perdido por escoriado}$$

o expresado de otra manera:

$$\text{Metal desulfurado} = \text{Metal oxidado} + \text{Metal de adiciones} - \text{Metal en la escoria} - \text{Metal perdido por escoriado}$$

Nótese que la sustracción: “Metal de adiciones – Metal en la escoria”, fue la cantidad correspondiente al último valor calculado, es decir 134.797(±113.52) kg de metal. Las pérdidas por el escoriado de desulfuración se calcularon en la sección 3.4.3, el valor obtenido fue: 455.801(±575.95) kg de metal, y si 46319.07(±1458.05) kg fue la cantidad de metal oxidado, entonces:

$$\text{Metal desulfurado} = 46319.07(\pm 1458.05) + 134.797(\pm 113.52) - 455.801(\pm 575.95)$$
$$\text{Metal desulfurado} = 45998.07(\pm 1571.79) \text{ kg de metal}$$

Esta fue la cantidad de metal que entró a la etapa de afino final (ver figura 4).

3.6. CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE ESCORIA TEÓRICA GENERADA DURANTE LA ETAPA DE AFINO FINAL

Debido a que el proceso de escoriado se lleva a cabo justo después de que la etapa, en este caso, de afino final ha culminado, es decir después de formada la escoria, la cantidad de metal que pasó a la escoria durante esta etapa se calculó llevando a cabo los respectivos balances elementales sin incluir las pérdidas por escoriado, luego contando con esta información se calculó una estimación del peso total de la escoria producida y al final se calcularon las pérdidas por escoriado correspondientes a esta etapa.

3.6.1. Balance de hierro

$$(\text{Fe}) \text{ escoria} = (\text{Fe}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Fe}) \text{ metal refinado} + (\text{Fe}) \text{ FeSi}$$

$$\begin{aligned} (\text{Fe}) \text{ metal desulfurado} &= 0.626(\pm 0.007) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 28771.79(\pm 1033.53) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Fe}) \text{ metal refinado} &= 0.617(\pm 0.007) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 28269.69(\pm 1051.54) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

$$(\text{Fe}) \text{ FeSi} = 0.234(\pm 0.062) * 65.0(\pm 26.27) = 15.19(\pm 7.33) \text{ kg Fe}$$

$$\begin{aligned} (\text{Fe}) \text{ escoria} &= 28771.79(\pm 1033.53) - 28269.69(\pm 1051.54) + 15.19(\pm 7.33) \\ &= 517.30(\pm 1474.445) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

La elevada desviación estándar obtenida en este resultado indicó que la variabilidad tanto de la cantidad de hierro en el metal desulfurado, como de la cantidad de hierro en el metal refinado resultaron más altas que la cantidad

de hierro que pasó a la escoria (obtenida a partir de la sustracción de estos dos valores principalmente), por esto al final la desviación estándar resultó más alta que el valor promedio obtenido.

3.6.2. Balance de níquel

Teniendo en cuenta que el ferrosilicio no presentó níquel en su composición química, entonces el balance de níquel quedó:

$$(\text{Ni}) \text{ escoria} = (\text{Ni}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Ni}) \text{ metal refinado}$$

$$\begin{aligned} (\text{Ni}) \text{ metal desulfurado} &= 0.371(\pm 0.007) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 17074.48(\pm 664.01) \text{ kg Ni} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Ni}) \text{ metal refinado} &= 0.372(\pm 0.007) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 17055.75(\pm 687.00) \text{ kg Ni} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Ni}) \text{ escoria} &= 17074.48(\pm 664.01) - 17055.75(\pm 687.0) \\ &= 18.73(\pm 955.45) \text{ kg Ni} \end{aligned}$$

La elevada desviación estándar resultante se puede explicar similarmente como en el caso anterior. En ambos casos, los resultados se vieron afectados debido a que como se trabajó con grandes cantidades de metal, las desviaciones estándar de estos valores por más pequeñas que fueran, resultaron mucho más grandes que las cantidades de níquel y de hierro que pasaron a la escoria por oxidación.

3.6.3. Balance de silicio

$$(\text{Si}) \text{ escoria} = (\text{Si}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Si}) \text{ metal refinado} + (\text{Si}) \text{ FeSi}$$

$$\begin{aligned}(\text{Si}) \text{ metal desulfurado} &= 0.0024(\pm 0.0007) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 110.95(\pm 30.942) \text{ kg Fe}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Si}) \text{ metal refinado} &= 0.0035(\pm 0.0003) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 158.36(\pm 16.929) \text{ kg}\end{aligned}$$

$$(\text{Si}) \text{ FeSi} = 0.760(\pm 0.062) * 65.0(\pm 26.27) = 49.42(\pm 20.356) \text{ kg Fe}$$

$$\begin{aligned}(\text{Si}) \text{ escoria} &= 110.95(\pm 30.942) - 158.36(\pm 16.929) + 49.42(\pm 20.356) \\ &= 2.013(\pm 40.72) \text{ kg Si}\end{aligned}$$

La elevada desviación estándar obtenida (en comparación con el valor promedio) se puede explicar de manera similar que en los casos anteriores.

3.6.4. Balance de aluminio

$$(\text{Al}) \text{ escoria} = (\text{Al}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Al}) \text{ metal refinado}$$

$$\begin{aligned}(\text{Al}) \text{ metal desulfurado} &= 0.0006(\pm 0.00021) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 28.216(\pm 9.590) \text{ kg Al}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{Al}) \text{ metal refinado} &= 0.00007(\pm 0.00002) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 3.21(\pm 0.859) \text{ kg Al}\end{aligned}$$

$$(\text{Al}) \text{ escoria} = 28.216(\pm 9.590) - 3.21(\pm 0.859)$$

(Al) escoria = 25.01(\pm 9.629) kg de aluminio

De acuerdo con estos resultados se demostró que durante esta etapa se eliminó la mayor parte del aluminio que había quedado disuelto en el baño, el cual correspondió al que no se oxidó durante el proceso de aluminotermia en la etapa de desulfuración.

3.6.5. Balance de fósforo

Teniendo en cuenta que el ferrosilicio no presentó fósforo en su composición química, el balance quedó:

(P) escoria = (P) metal desulfurado - (P) metal refinado

(P) metal desulfurado = 0.0003(\pm 0.00001) * 45998.07(\pm 1571.79)
= 11.60(\pm 0.718) kg P

(P) metal refinado = 0.00023(\pm 0.00004) * 45835.25(\pm 1617.57)
= 10.63(\pm 1.728) kg P

(P) escoria = 11.60(\pm 0.718) - 10.63(\pm 1.728)
= 1.00(\pm 1.871) kg P

A partir de este resultado se comprobó que la cantidad de fósforo que salió del baño metálico durante esta etapa fue despreciable. Esto fue debido, a que en esta etapa no se utilizó un fundente básico (como el CaO), necesario para retener el P₂O₅ en la escoria [1].

3.6.6. Balance de cobalto

Teniendo en cuenta que el ferrosilicio no presentó fósforo en su composición química, el balance quedó:

$$(\text{Co}) \text{ escoria} = (\text{Co}) \text{ metal desulfurado} - (\text{Co}) \text{ metal refinado}$$

$$\begin{aligned} (\text{Co}) \text{ metal desulfurado} &= 0.0071(\pm 0.0005) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 326.59(\pm 25.40) \text{ kg Co} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Co}) \text{ metal refinado} &= 0.0071(\pm 0.0005) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 325.89(\pm 25.56) \text{ kg Co} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Co}) \text{ escoria} &= 326.59(\pm 25.40) - 325.89(\pm 25.56) \\ &= 0.698(\pm 36.03) \text{ kg Co} \end{aligned}$$

Similarmente a lo ocurrido en las etapas anteriores, durante esta etapa prácticamente no se eliminó cobalto por oxidación, esto se debió, como se dijo anteriormente, a la elevada energía libre de formación del Co_3O_4 .

3.6.7. Balance de azufre

El ferrosilicio, el espato-flúor, la dolomita y el aluminio en lingotes no contienen azufre, entonces se tiene:

$$(\text{S}) \text{ escoria} = (\text{S}) \text{ metal desulfurado} - (\text{S}) \text{ metal refinado} + (\text{S}) \text{ FeSi}$$

$$\begin{aligned} (\text{S}) \text{ metal desulfurado} &= 0.0004(\pm 0.0002) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 18.40(\pm 8.011) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(S) metal refinado} &= 0.0002(\pm 0.0001) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 8.53(\pm 5.908) \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\text{(S) FeSi} = 0.00004(\pm 0.00004) * 65.0(\pm 26.27) = 0.003(\pm 0.0028) \text{ kg Fe}$$

$$\begin{aligned} \text{(S) escoria} &= 18.40(\pm 8.011) - 8.53(\pm 5.908) + 0.003(\pm 0.0028) \\ &= 9.877(\pm 9.954) \text{ kg S} \end{aligned}$$

Estos resultados demostraron que durante esta etapa se redujo aún más el porcentaje de azufre en el metal líquido.

3.6.8. Balance de carbono

$$\begin{aligned} \text{(C) escoria} + \text{(C) va a los gases} &= \text{(C) metal desulfurado} - \text{(C) metal refinado} \\ &+ \text{(C) FeSi} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(C) metal desulfurado} &= 0.0002(\pm 0.00004) * 45998.07(\pm 1571.79) \\ &= 9.88(\pm 1.901) \text{ kg Fe} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(C) metal refinado} &= 0.0001(\pm 0.00003) * 45835.25(\pm 1617.57) \\ &= 6.39(\pm 1.593) \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\text{(C) FeSi} = 0.0007(\pm 0.0004) * 65.0(\pm 26.27) = 0.046(\pm 0.032) \text{ kg Fe}$$

$$\begin{aligned} \text{(C) escoria} + \text{(C) va a los gases} &= 9.88(\pm 1.901) - 6.39(\pm 1.593) \\ &+ 0.046(\pm 0.032) \end{aligned}$$

$$\text{(C) escoria} + \text{(C) va a los gases} = 3.53(\pm 2.481) \text{ kg C}$$

De acuerdo con lo obtenido en la etapa de oxidación, a los gases van aproximadamente 86.98(± 60.70)% del carbono total que salió durante esta etapa (ver etapa de oxidación), entonces:

$$(C) \text{ va a los gases} = 0.87(\pm 0.61) * 3.53(\pm 2.481) = 3.07(\pm 3.041) \text{ kg C}$$

$$(C) \text{ escoria} = 3.53(\pm 2.481) - 3.07(\pm 3.041) = 0.460(\pm 3.924) \text{ kg C}$$

Semejante a lo que ocurrió en la oxidación, en esta etapa la mayor parte del carbono que se oxidó, salió en forma de gas (como monóxido de carbono). Por otra parte la cantidad de carbono que quedó atrapada en la escoria, resultó casi despreciable.

Finalmente, para calcular la cantidad de escoria teórica generada durante la etapa de afino final se calcularon las respectivas cantidades de los diferentes óxidos que conformaron la escoria, a partir de las cantidades obtenidas de los respectivos elementos constituyentes:

$$\begin{aligned} (P_2O_5) \text{ escoria} &= 1.00(\pm 1.871) \text{ kg P} * (142 \text{ kg } P_2O_5 / 62 \text{ kg P}) \\ &= 2.29(\pm 4.285) \text{ kg } P_2O_5 \end{aligned}$$

De acuerdo con la etapa inicial, la oxidación del hierro en el baño metálico generó aproximadamente 99.4% de FeO y 0.6% de Fe₂O₃ en la escoria, entonces:

$$\begin{aligned} (FeO) \text{ escoria} &= 0.994 * 517.30(\pm 1474.445) \text{ kg Fe} * (71.85 \text{ kg FeO} / 55.85 \\ &\quad \text{kg Fe}) \\ &= 661.50(\pm 1885.47) \text{ kg FeO} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Fe}_2\text{O}_3) \text{ escoria} &= 0.006 * 517.30(\pm 1474.44) \text{ kg Fe} * (159.7 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 / 111.7 \\ &\text{kg Fe)} \\ &= 4.44(\pm 12.65) \text{ kg Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{SiO}_2) \text{ escoria} &= 2.013(\pm 40.72) \text{ kg Si} * (60 \text{ kg SiO}_2 / 28 \text{ kg Si}) \\ &= 4.31(\pm 87.26) \text{ kg SiO}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{NiO}) \text{ escoria} &= 18.73(\pm 955.45) \text{ kg Ni} * (74.7 \text{ kg NiO} / 58.7 \text{ kg de Ni}) \\ &= 23.84(\pm 1215.88) \text{ kg NiO} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Al}_2\text{O}_3) \text{ escoria} &= 25.01(\pm 9.629) \text{ kg Al} * (101.96 \text{ kg Al}_2\text{O}_3 / 53.96 \text{ kg Al}) \\ &= 47.26(\pm 18.19) \text{ kg Al}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Co}_3\text{O}_4) \text{ escoria} &= 0.698(\pm 36.03) \text{ kg Co} * (240.79 \text{ kg Co}_3\text{O}_4 / 176.76 \text{ kg Co}) \\ &= 0.950(\pm 49.09) \text{ kg Co}_3\text{O}_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Peso de la escoria de afino final} &= 2.29(\pm 4.285) + 661.50(\pm 1885.47) + \\ &4.44(\pm 12.65) + 4.31(\pm 87.26) + 23.84(\pm 1215.88) + 47.26(\pm 18.19) \\ &+ 0.950(\pm 49.09) + 9.877(\pm 9.954) + 0.460(\pm 3.924) \end{aligned}$$

$$\text{Peso de la escoria de afino final} = 754.92(\pm 2245.89) \text{ kg de escoria}$$

Semejante al análisis hecho para las cantidades de hierro y de níquel resultantes en la escoria, en general el peso total de la escoria se vio afectado debido a que se procesaron grandes cantidades de metal (metal desulfurado y metal refinado), que a su vez presentaron altas desviaciones estándar, que resultaron mucho mayores que el peso total de la escoria generada durante el afino final. De ahí este resultado.

3.6.9. Cálculo de la composición química de la escoria generada durante la etapa de afino final

Para calcular la composición química de la escoria del afino final, se utilizaron las cantidades de cada óxido en la escoria (que fueron calculadas en la sección anterior) y se dividieron por la cantidad total de escoria. De esta manera se obtuvo una estimación de la composición química de la escoria generada durante el afino final (ver tabla 4).

Tabla 4. Estimación de la composición química de la escoria generada durante el afino final

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ESCORIA DE AFINO FINAL			
Especie	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coficiente de dispersión (%)
FeO	87,63	361,6666822	412,2243509
Al ₂ O ₃	6,26	18,82119607	300,2819271
P ₂ O ₅	0,30	1,068356698	351,7006534
Fe ₂ O ₃	0,59	2,423171608	411,7146289
SiO ₂	0,57	3,697782114	646,3353008
Co ₃ O ₄	0,13	0,771208983	612,843248
NiO	3,16	23,53838087	744,5774184
C	0,06	0,551249017	903,5320223
S	1,31	4,118560802	314,3938058

Las altas desviaciones estándar obtenidas en los resultados de los cálculos anteriores, repercutieron en los porcentajes de los diferentes componentes constituyentes de la escoria.

3.6.10. Estimación de las pérdidas por escoriado en la etapa de afino final

Para calcular las pérdidas por escoriado en la etapa de afino final se procedió de forma semejante a las dos etapas anteriores, se tomó la cantidad de escoria de afino final promedio correspondiente a las coladas estudiadas (ver tabla A.19) y se restó la cantidad de escoria de afino final teórica obtenida mediante el balance:

$$\text{Pérdidas por escoriado en el afino final} = 855.331(\pm 403.118) - 754.92(\pm 2245.89)$$

$$\text{Pérdidas por escoriado en el afino final} = 100.41(\pm 2281.78) \text{ kg de metal}$$

Similarmente a lo ocurrido con las otras etapas, la elevada desviación estándar obtenida, indicó que tanto la cantidad de escoria de afino final de acuerdo con la base de datos, como la cantidad de escoria teórica, presentaron variabilidades muy altas en comparación con la cantidad de metal perdido durante el escoriado, que correspondió al valor resultante de la sustracción entre ellas.

3.7. ANÁLISIS GLOBAL DE LOS RESULTADOS

Como se observa en la figura 7, el afino final fue la etapa en la cual salió del baño la mayor cantidad neta de metal (principalmente a la escoria), esto se debió fundamentalmente a que durante esta etapa se inyectó la mayor cantidad de oxígeno [$71.29(\pm 29.20) \text{ m}^3$], con lo cual se produjo una elevada oxidación principalmente del hierro, como se ve en la figura 9, donde se puede observar el alto porcentaje de FeO en la escoria de afino final.

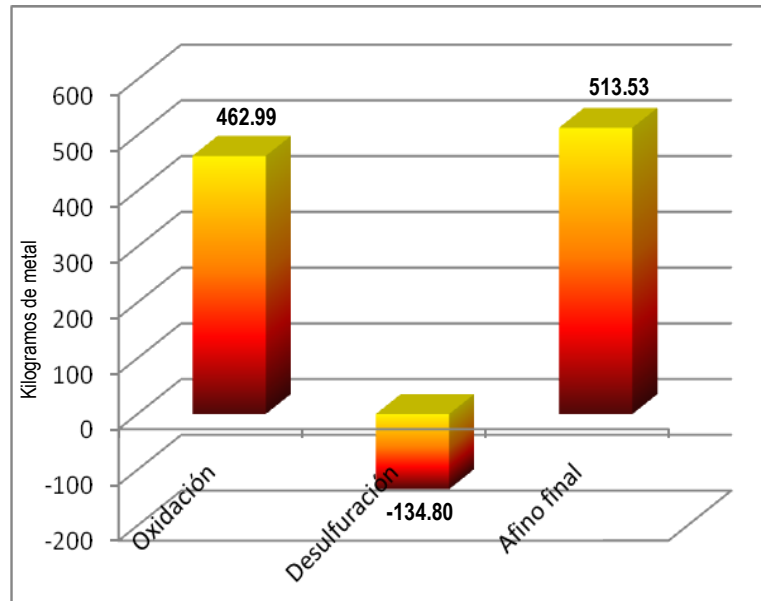


Figura 7. Cantidades netas de metal que salieron (o entraron) del baño metálico durante cada una de las tres etapas del proceso, sin considerar las pérdidas por escoriado

En la figura 7, también se puede observar que durante la etapa de desulfuración ingresaron, de forma neta al baño, aproximadamente 134.80 kilogramos de metal, que correspondió principalmente al aluminio agregado que no se oxidó durante el proceso de aluminotermia y al silicio adicionado en exceso, para desoxidar el metal y para alcanzar un porcentaje cercano a 0.4%, que es el valor recomendado para lograr un buen desempeño durante la granulación [1].

Por otra parte, en la figura 8 se puede observar la gran cantidad de azufre eliminada durante la desulfuración, lo cual represento la efectividad del proceso. También se puede observar como durante las dos etapas finales del proceso, ingresó al baño una cantidad bastante considerable de silicio, esto fue debido a la necesidad de ajustar el contenido de silicio a la especificación

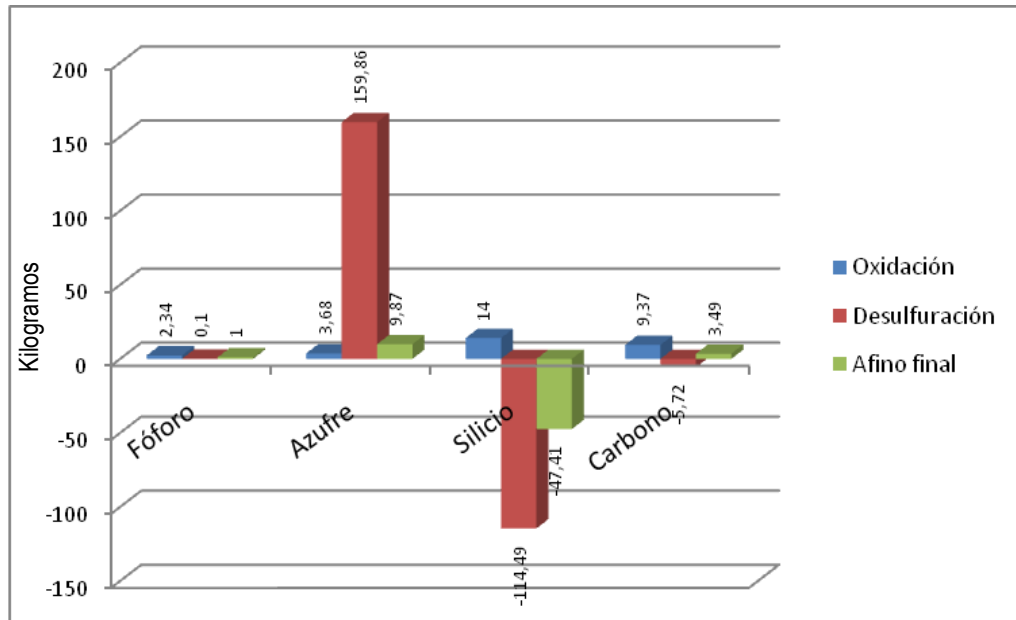


Figura 8. Cantidades netas de los principales elementos que se ajustan en la refinación, que salieron (o entraron) del baño metálico durante cada una de las tres etapas del proceso de refinación

final establecida, para lograr una buena fluidez del metal líquido durante el proceso de granulación [1].

De otro lado, en la figura 9, se puede observar un marcado contraste entre el porcentaje de FeO en la escoria de desulfuración y en la escoria de afino final, esto se debió a la gran cantidad de oxígeno inyectada en esta última etapa. Nótese también que el mayor contenido de CaO, se presentó en la escoria de desulfuración, esto ocurrió debido a la necesidad de mantener una escoria básica y rica en iones Ca^{2+} , para lograr una mejor efectividad del proceso de eliminación de azufre [3].

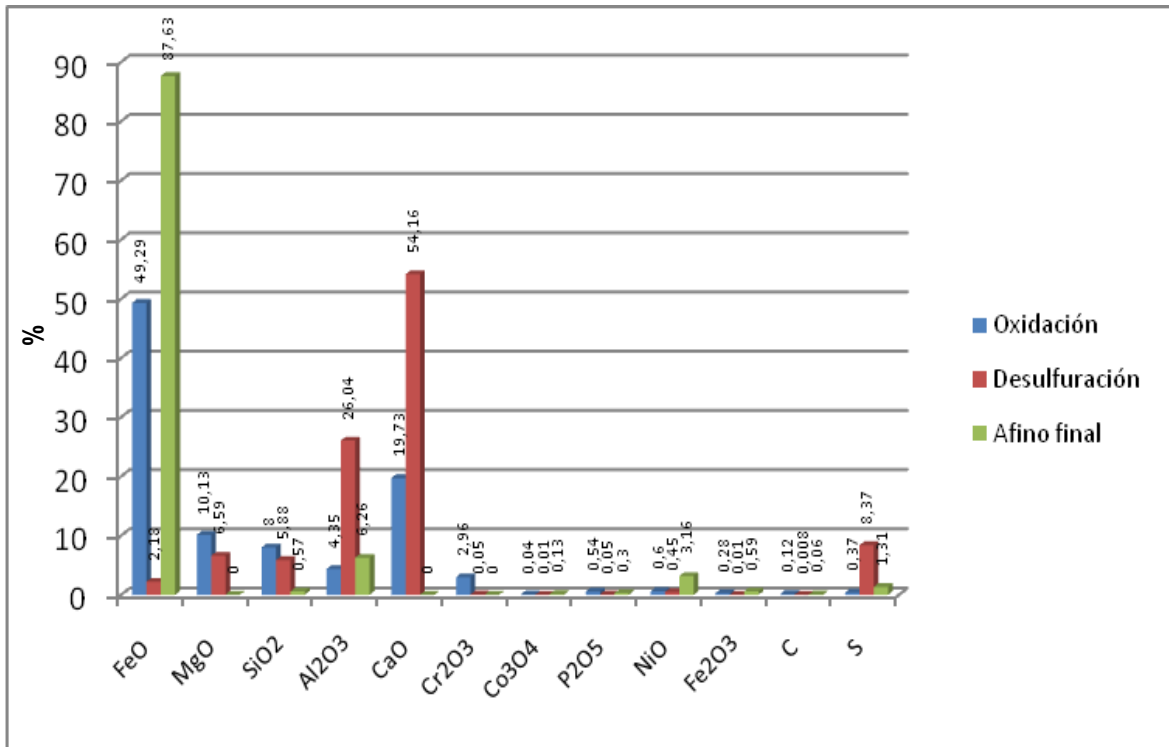


Figura 9. Composiciones químicas de las escorias resultantes en cada una de las tres etapas del proceso de refinación

Por otra parte, como se observa en la figura 10, el porcentaje de cobalto en el metal líquido permaneció prácticamente constante a lo largo de las diferentes etapas del proceso, con un valor aproximado de 0.71%. Se debe tener en cuenta que el valor máximo permitido en la especificación del cliente final es de 1.00% [1]. Similarmente ocurrió con el porcentaje de fósforo en el metal líquido, sin embargo se pudo observar una disminución de este después de la etapa de oxidación, gracias al proceso de defosforación mediante CaO.

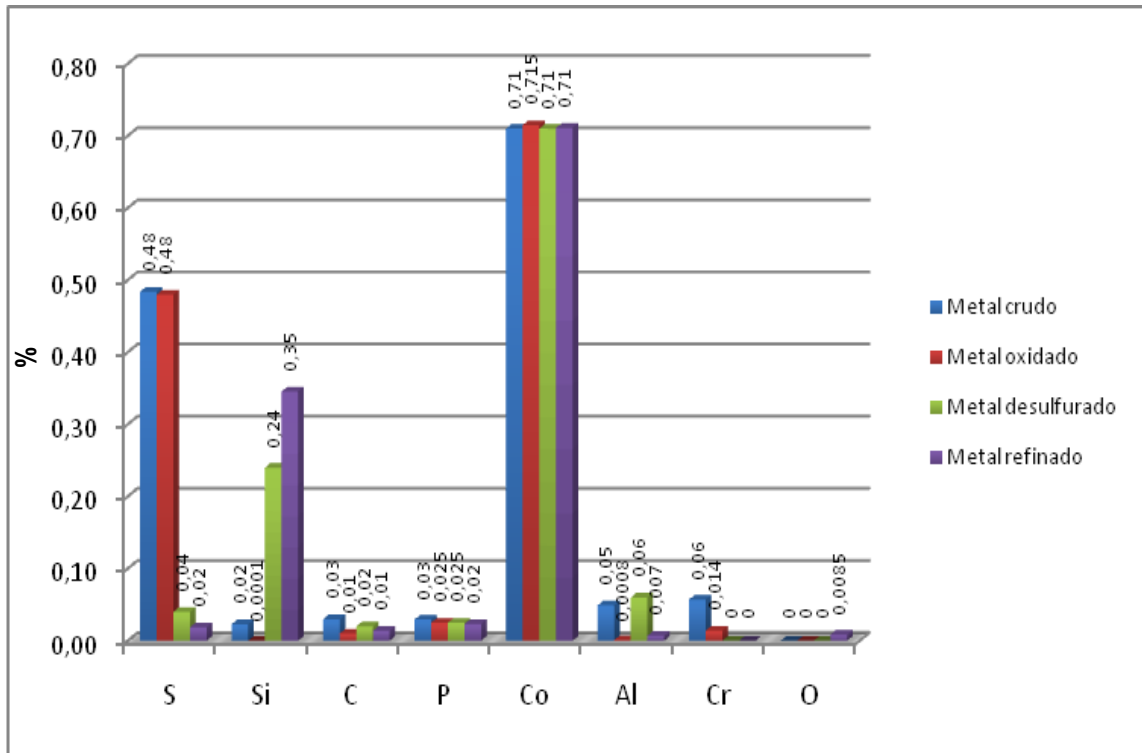


Figura 10. Composición química del metal a lo largo de las diferentes etapas del proceso de refinación

3.8. Determinación de intervalos de confianza para las medias poblacionales, mediante la aplicación de la distribución de probabilidad t de Student

Para calcular una estimación de los intervalos de confianza para las medias poblacionales de las diferentes cantidades de metal y de escoria correspondientes a la población estudiada, se aplicaron los criterios de la distribución t de Student, teniendo en cuenta que la muestra de coladas analizada correspondió a una muestra estadísticamente pequeña ($n < 30$) [6].

Para $n = 20$ y con un intervalo de confianza del 95%, entonces:

Grados de libertad: $\nu = n - 1 = 20 - 1$

Entonces: $\nu = 19$

Empleando la tabla 5 de los anexos de la referencia [19], el valor correspondiente, para $t_{.95}$ con $\nu = 19$, fue 1.729. De esta manera se planteó la relación (21), de acuerdo con la relación (20), para calcular los intervalos de confianza para las medias poblacionales. Donde \bar{X} es la media muestral y S es la desviación estándar muestral. Al utilizar la relación (21), se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 5.

$$\bar{X} \pm [1.729 * S / \sqrt{19}] \quad (21)$$

Tabla 5. Intervalos de confianza para las medias poblacionales de diferentes cantidades de metal, y de otras cantidades

Valor analizado	Intervalo de confianza de 95% de confiabilidad [kg]
Cantidad de metal crudo	46281,35 - 47428,79
Cantidad de metal oxidado	45740,72 - 46897,42
Cantidad de metal desulfurado	45374,60 - 46621,54
Cantidad de metal refinado	45193,62 - 46476,87
Cantidad de escoria de oxidación	944,23 - 1056,47
Cantidad de escoria de desulfuración	1759,83 - 2093,35
Aluminio en el metal desulfurado	24.42 - 32.02
Azufre en el metal oxidado	208.39 - 237.81
Azufre eliminado en la desulfuración	143,72 - 176,00
Azufre eliminado en el afino final	5,92 - 13,82
Silicio que ingresó al metal en la desulfuración	103,55 - 125,43
Silicio que ingresó al metal en el afino final	33,42 - 61,40
Carbono en el metal crudo	12.49 - 15.49
Carbono eliminado en la oxidación	7,95 - 10,79
Carbono eliminado en el afino final	2,51 - 4,47

De esta manera, por ejemplo, existe una probabilidad del 95% que la cantidad de azufre eliminada durante la etapa de desulfuración de cualquier colada perteneciente al año financiero FY06, refinada mediante el procedimiento de una escoria y que además haya presentado todas las propiedades que se muestran en el anexo 6, se encuentre entre 143,72 y 176,0 kilogramos. Lo cual además, correspondió a una eficiencia aproximada del 70%, de acuerdo con la cantidad de azufre contenida en el metal oxidado. De igual manera, existe la misma probabilidad que cualquier colada perteneciente a la población total estudiada, haya presentado todas las propiedades que se muestran en la tabla 5.

Por otra parte, nótese que los intervalos correspondientes a las diferentes cantidades de metal, que se muestran en la tabla 5, presentaron una amplitud promedio de $1208.58(\pm 58.04)$ kilogramos. Este valor resultó pequeño si se tiene en cuenta que en general la cantidad promedio de metal procesada, fue de $46251.86(\pm 762.60)$ kilogramos.

3.9. Principales factores que pudieron haber influido en el aumento del consumo de los principales reactivos utilizados durante el proceso de refinación

Los principales reactivos utilizados durante la refinación del ferróníquel, y que además son considerados como críticos durante el proceso, son el aluminio en sus dos presentaciones, la mezcla desulfurante, el ferrosilicio y el calciosilicio. El consumo de estos reactivos presentó diversas variaciones debidas a cambios en algunas variables o condiciones del proceso de refinación de las coladas estudiadas.

3.9.1. Aluminio

Como se dijo anteriormente, durante el proceso de refinación el aluminio es utilizado tanto para calentamiento químico (aluminotermia), como para desoxidar el baño durante la desulfuración. Por esta razón cuando el metal líquido crudo no fue recibido con la temperatura adecuada para la refinación; por ejemplo, para las coladas pertenecientes a la población estudio, llenadas en varios taps (llenado intermitente del crisol) demasiado espaciados uno de otro, se requirió necesariamente de calentamiento adicional, debido a la pérdida calor, lo cual representó un aumento en el consumo de aluminio (y/o de energía eléctrica).

Por otra parte, un elevado contenido de azufre en el metal crudo, aumentaría también el consumo de aluminio durante la desulfuración, debido a que, en este caso, se necesitaría neutralizar una mayor cantidad de oxígeno, desprendido a raíz de la reacción de formación del CaS, a partir del CaO proveniente de la mezcla desulfurante.

3.9.2. Ferrosilicio

Debido a que el ferrosilicio es utilizado para llevar a cabo la desoxidación previa antes de la desulfuración, su consumo dependió de la variación en la cantidad de oxígeno contenida en el baño metálico. Por esta razón, un elevado contenido de oxígeno en el baño, requirió una mayor cantidad de ferrosilicio para desoxidar.

Por otra parte, debido a que al final de la última etapa del proceso, se requiere que el porcentaje de silicio esté cerca de 0.4% para lograr un buen desempeño del metal durante la granulación, en ocasiones se requirió

agregar una considerable cantidad de ferrosilicio para cumplir con este requerimiento.

3.9.3. Calciosilicio

El calciosilicio tiene doble función, debido a que el calcio es utilizado para desulfurar y el silicio para desoxidar; por esta razón constituye un desulfurante muy efectivo y su consumo se vio afectado por un elevado contenido tanto de azufre principalmente, como de oxígeno en baño metálico.

3.9.4. Mezcla desulfurante

Como su nombre lo indica, un alto contenido de azufre en el metal líquido, produjo un incremento en el consumo de este reactivo. También además, cuando se presentó un alto contenido de fósforo en el metal, en ocasiones se utilizó también para atrapar la gran cantidad de P_2O_5 generada durante la oxidación del fósforo.

Gracias a su moderado costo, en ocasiones este insumo se empleó también para disminuir la temperatura del baño metálico cuando esta se encontró por encima de la temperatura requerida para la granulación, por esta razón el consumo de este reactivo resultó afectado cuando se presentaron elevadas temperaturas al finalizar la etapa de afino final.

4. CONCLUSIONES

- De acuerdo con el análisis de los grados de libertad, llevado a cabo inicialmente, se pudo demostrar que el balance de materia en el proceso de refinación de ferróníquel, podía ser resuelto si se consideraban únicamente las pérdidas por escoriado.
- A pesar de que en la etapa de afino final no se empleó calciosilicio con el fin de reducir aún más el contenido de azufre en el baño metálico, durante esta etapa se eliminó, probablemente por oxidación, una cantidad de azufre de entre 5.92 y 13.82 kilogramos.
- Prácticamente no se logró reducir el contenido de cobalto en el metal líquido. Esto fue debido, seguramente, a que a la condiciones del proceso, la energía libre de formación del Co_3O_4 resultó muy elevada en comparación con el potencial de oxígeno presentado principalmente en las etapas de oxidación y de afino final.
- El mayor grado de oxidación del baño metálico, se observó tal y como se esperaba, en la etapa de afino final, debido a que durante esta etapa se utilizó la mayor cantidad de oxígeno para el proceso de oxidación. De esta manera, se obtuvo que en la escoria de afino final se presentó un promedio de aproximadamente 87% de óxido ferroso.
- Durante el procesamiento de las coladas pertenecientes a la población estudiada, el parámetro que mayor influyó en el aumento del consumo de los insumos críticos utilizados durante la refinación, fue el porcentaje de azufre en el metal líquido. Esto se debió principalmente a la necesidad de que las condiciones: metal desoxidado-presencia de

sustancia capaz de ligar químicamente al ión sulfuro (Ca^{+2}), estuvieran presentes simultáneamente para poder lograr que el proceso de desulfuración se llevara a cabo de forma efectiva.

- Durante la etapa de desulfuración de las coladas pertenecientes a la población estudio (es decir, con las características que se muestran en el anexo 6), se logró extraer aproximadamente entre 143,72 y 176,00 kg de azufre, habiendo ingresado inicialmente a esta etapa entre 208.39 y 237.81 kilogramos. Lo cual, correspondió a una eficiencia aproximada del 70%, sólo durante la desulfuración.
- La efectividad del proceso de descarburación durante la etapa de oxidación fue de aproximadamente 70%. En la cual, la mayor cantidad de carbono abandonó el baño en forma de monóxido de carbono.

5. RECOMENDACIONES

- Para posteriores trabajos se recomienda, que la empresa cuente con un mayor número de coladas para las cuales se haya tomado toda la información requerida para llevar a cabo el balance de materia, la cual se describe en este trabajo.
- Para un posterior análisis teniendo en cuenta las pérdidas por salpicaduras, se recomienda tomar la información adicional requerida, tal como cantidad de metal a reciclar por colada, teniendo en cuenta sólo el material perdido por salpicaduras.
- Comparar los resultados obtenidos a partir de este trabajo, con los obtenidos mediante la utilización del simulador Metsim.
- Incluir el porcentaje de fósforo en la composición química del ferrosilicio y calciosilicio para determinar su impacto después de las adiciones de estos reactivos (actualmente Cerro Matosos S.A., no está haciendo el análisis de fósforo en las ferroaleaciones).

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Cerro Matoso S.A. Manual de la subfase de refinación. Cerro Matoso S.A., (2007).

[2] Perez, Fabio R. y Torres, Boris. Refinación de ferroníquel curso de capacitación. Ediciones U.P.T.C., (1995).

[3] Giraldo, Alonso. Desulfuración de metales con base metálica en hierro. Cerro Matoso S.A., (2000).

[4] Correa, Luis F. Balance de materia en procesos de ingeniería química y metalúrgica. Ediciones UIS, pp. 119-251 (1997).

[5] Bencardino, Ciro M. Estadística y Muestreo. Ecoe Ediciones, (2000).

[6] Spiegel, Murray R. Estadística. Mcgraw-Hill, pp. 244-245 (2002).

[7] Reklaitis, G.V. Balances de materia y energía. Editorial Interamericana, pp. 32-65 (1986).

[8] Navidi, William C. Estadística para ingenieros y científicos. Mcgraw-Hill, (2006).

[9] Diaz, Santiago R. y Portilla, Jesús C. Simulación por computador del balance de materia en la planta de gas de Payoa. Proyecto de grado, Ing. Petróleos UIS, (1987).

[10] Saenz, Julio M. Manual de la subfase de limpieza de gases y recuperación de finos. Cerro Matoso S.A., (2007).

[11] Saenz, Julio M. Oxidar el aluminio para aumentar la temperatura para desulfurar (modelo en simulador Metsim). Cerro Matoso S.A., (2007).

[12] Cerro Matoso S.A. Fusión y Refinación de hierro y níquel. Apuntes de diplomado, módulo 2: las fases de fusión y refinación. Cerro Matoso S.A., (2007).

[13] Skoog, Douglas A. Fundamentos de química analítica. Cengage Learning Editores, (2005).

[14] Aranguren, F. y Mallol, A. Siderurgia. Dossat, (1963).

[15] Pezzano, Pascual A. Siderurgia; elementos de la siderurgia, fabricación del arrabio, fabricación de los aceros, productos siderúrgicos, técnica. Alsina, (1955).

[16] Gualdrón, Jose A. y Robledo, Carlos A. Desulfuración de las fundiciones obtenidas en cubilote mediante el uso de un agente desulfurante con agitación continua de un gas inerte en un antecrisol móvil. Tesis de grado Universidad Industrial de Santander, (1997).

[17] Tseidler, Aleksandr A. Metallurgy of Copper and Nickel. Israel program for scien: pp. 244-247 (1964).

[18] Boldt, Joseph R. y Queneau, Paul. The winning of nickel; its geology, mining, and extractive metallurgy. Methuen: p. 403-408 (1967).

[19] Gómez, Miguel A. Inferencia estadística. Ediciones Díaz de Santos, p. 489 (2005).

[20] Refinería Cerro Matoso S.A. Pesos de ollas de escorias, (2006).

[21] Refinería Cerro Matoso S.A. Informe de proceso, (2006).

[22] <http://www.jaccard.com.br/ES/aplic.htm>

[23] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php

[24] <http://www.geocities.com/Athens/Academy/1369/Termalum-s.htm>

ANEXOS

ANEXO 1. Composición química del metal a lo largo de las diferentes etapas del proceso

Tabla A.1. Composición química del metal crudo

COMPOSICIÓN DEL METAL CRUDO				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coeficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Fe	62.34	0.93509068	1.49999708	20
Ni	36.38	0.972318986	2.672380678	20
S	0.48	0.077486841	16.00967789	20
Si	0.02	0.004701623	20.44184113	20
C	0.03	0.008041177	26.93861616	20
P	0.03	0.00377666	12.802236	20
Co	0.71	0.049425409	6.959854816	20
Al	0,05	0,020949331	42,5849156	20
Cr	0,06	0,0048795	8,539125638	20

Tabla A.2. Composición química del metal desulfurado

COMPOSICIÓN DEL METAL DESULFURADO				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coeficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Fe	62.55	0.692944123	1.107739028	20
Ni	37.12	0.689177845	1.856498833	20
C	0.02	0.004067461	18.94057841	20
S	0.04	0.017362267	41.98593458	20
Si	0.24	0.066762008	27.81750333	20
Al	0.06	0.020743609	33.81621081	20
P	0,025	0,001356203	5,397821619	20
Co	0,71	0,049609333	6,98157589	20

Tabla A.3. Composición química del metal refinado

COMPOSICIÓN DEL METAL REFINADO				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Fe	61.68	0.724958139	1.175415596	20
Ni	37.21	0.722531369	1.941714463	20
S	0.02	0.012873473	69.21222225	20
Si	0.35	0.034864399	10.09099826	20
C	0.01	0.003440854	24.6656174	20
P	0.02	0.003679245	15.85881368	20
Co	0.71	0.049793257	7.003270996	20
Al	0,00685	0,0019518	28,46375213	20
O	0,00847	0,001253654	14,8094627	20

ANEXO 2. Cantidades de reactivos adicionadas durante el proceso de refinación

Tabla A.4. Cantidades de reactivos adicionadas en la etapa de oxidación

REACTIVOS ETAPA DE OXIDACIÓN				
Reactivo	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Dolomita (Kg)	319.96	18.11810792	5.662551378	20
Oxigeno (m3)	55.28	11.64299151	21.06354025	20
Mezcla desulf. (Kg)	0.00	0		20

Tabla A.5. Cantidades de reactivos adicionadas en la etapa de desulfuración

REACTIVOS ETAPA DE DESULFURACIÓN				
Reactivo	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
CaF₂ (kg)	232,21	60,9472196	26,24702704	20
Mezcla desulf. (kg)	1350,02	76,07231564	5,634916335	20
Dolomita (kg)	24,30	38,0813278	156,720782	20
Oxigeno calentamiento (m3)	104,39	21,98783318	21,06354025	20
Al Lingote calentamiento (kg)	229,99	47,02053906	20,44455357	20
Al Lingote desulfuración (Kg)	189,99	55,24533468	29,07747272	20
Al Alambión (kg)	25,55	23,59410051	92,34481609	20
FeSi (kg)	117,00	7,324504738	6,2602376	20
CaSi (kg)	114,70	17,50218032	15,25909356	20

Tabla A.6. Cantidades de reactivos adicionadas en la etapa de afino final

REACTIVOS ETAPA DE AFINO FINAL				
Reactivo	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Oxigeno (m3)	71.29	29.19701509	40.95280986	20
FeSi (Kg)	65.00	26.26584735	40.40899592	20
CaSi (Kg)	0.00	0		20

ANEXO 3. Composiciones químicas de los reactivos utilizados durante el proceso de refinación

Tabla A.7. Composición química del ferrosilicio

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL FERROSILICIO				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Si	76.04	6.06	7.97	10
P	0.00	0.00		10
S	0.004	0.0038	90.44	10
C	0.07	0.04	57.95	10
Fe	23.37	6.15	26.30	10

Tabla A.8. Composición química del calciosilicio

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CALCIOSILICIO				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Si	50.83	6.45	12.68	9
Ca	27.85	0.59	2.12	9
C	0.54	0.43	79.59	9
Al	0.50	0.42	83.66	9
P	0.00	0.00		9
S	0.13	0.21	164.78	9
Fe	14.27	8.01	56.12	9

Tabla A.9. Composición química del aluminio en lingotes

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALUMINIO EN LINGOTES				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Al	95.36	0.802099518	0.84112785	12
Cu	1.64	0.474893928	28.98640453	12
Si	0.67	0.09491224	14.14840847	12
Zn	2.12	0.744427276	35.10069672	12
Mg	0.19	0.087160597	45.47509417	12
S	0.00	0.004025487	146.3813449	12
C	0.00	0.002994945	64.17739793	12
Co	0.01	0.008550651	72.77149978	12

Tabla A.10. Composición química del aluminio en alambón

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALUMINIO EN ALAMBRÓN				
Elemento	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Al	99.12	1.54	1.553587909	10
Cu	0.02	0.04	188.4120605	10
Si	0.06	0.01	22.06500124	10
Fe	0.60	0.40	66.94354412	10
Mg	0.10	0.19	179.7834245	10
S	0.48	0.89	186.6919369	10
C	0.25	0.46	186.3199578	10
Co	0.03	0.04	116.8322578	10
Zn	0.00	0.01	208.41665	10

Tabla A.11. Composición química de la dolomita

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA DOLOMITA				
Sustancia	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
CaO	60.11	0.39896845	0.663762127	14
MgO	32.46	0.273459722	0.842340179	14
HCl	1.76	0.074494634	4.22236794	14
LOI	4.96	0.709937313	14.30089552	14

Tabla A.12. Composición química de la mezcla desulfurante

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MEZCLA DESULFURANTE				
Sustancia	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
CaO	85.25	5.413055363	6.349386162	18
MgO	8.45	3.36689474	39.84134971	18
SiO₂	1.88	1.053681706	56.09756949	18
Fe₂O₃	0.26	0.372556772	146.0466637	18
LOI	2.68	1.096179372	40.87919134	18
C	0.41	0.391471438	96.24829685	18
Al₂O₃	0.44	0.390024375	87.96294414	18
P₂O₅	0.05	0.059229178	110.8847201	18
S	0.08	0.134016874	164.0391297	18

Tabla A.13. Composición química del espato-flúor

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESPATO-FLÚOR	
Sustancia	Porcentaje (%)
CaF₂	87.00
CaCO₃	5.00
SiO₂	5.00
Fe₂O₃	2.00
Al₂O₃	1.00

Tabla A.14. Composición química del oxígeno gaseoso

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL OXÍGENO	
Sustancia	Porcentaje (%)
O₂	99,50
N₂	0,50

ANEXO 4. Composiciones químicas de las escorias generadas durante las etapas de oxidación y de desulfuración

Tabla A.15. Composición química de la escoria de oxidación

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ESCORIA DE OXIDACIÓN				
Especie	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
FeO	49,29	5,391070604	10,93638194	20
MgO	10,13	1,541383098	15,22345568	20
SiO₂	8,00	4,547455611	56,82200649	20
Al₂O₃	4,35	1,743982671	40,05493043	20
CaO	19,73	4,48694108	22,74237392	20
Cr₂O₃	2,96	0,602893244	20,33963294	20
Co₃O₄	0,04	0,012949455	36,84078603	20
P₂O₅	0,54	0,147289744	27,50465524	20
NiO	0,60	0,270270941	44,69960525	20
Fe₂O₃	0,28	0,030338813	10,93638194	20
C	0,12	0,312697553	256,4947652	20
S	0,37	0,279200778	75,90715286	20

Tabla A.16. Composición química de la escoria de desulfuración

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ESCORIA DE DESULFURACIÓN				
Especie	Promedio (%)	Desviación estándar (%)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
FeO	2.18	1.105288417	50.74639599	20
MgO	6.59	1.317395693	19.9931838	20
SiO₂	5.88	2.126391487	36.17707811	20
Al₂O₃	26.04	3.868521126	14.85607191	20
CaO	54.16	4.788035467	8.840768291	20
Cr₂O₃	0.05	0.044902003	88.72965123	20
Co₃O₄	0.01	0.008099675	77.55110817	20
P₂O₅	0.05	0.019969515	40.59446452	20
NiO	0.45	0.265973392	59.76846512	20
Fe₂O₃	0.01	0.006220126	50.74239599	20
C	0.008	0.004438391	55.74230609	20
S	8.37	1.056833507	12.6287136	20

ANEXO 5. Información sobre aspectos varios del proceso

Tabla A.17. Cantidades de metal crudo y de metal refinado

CANTIDADES DE METAL CRUDO Y METAL REFINADO				
Tipo de metal	Promedio (kg)	Desviación estándar (kg)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Metal crudo	46855,07	1446,378321	3,086919729	20
Metal refinado	45835,25	1617,56807	3,529092045	20

Tabla A.18. Composición química del refractario de los crisoles

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL REFRACTARIO	
Especie	Promedio (%)
MgO	97-99
Al₂O₃	0,2
Fe₂O₃	0,4

Tabla A.19. Pesos de las escorias de refinación

PESOS DE LAS ESCORIAS DE REFINACIÓN				
Tipo de escoria	Promedio (kg)	Desviación estándar (kg)	Coefficiente de dispersión (%)	Datos procesados
Escoria de oxidación	1073.36	92.58201	8,625439	20
Escoria de desulfuración	2382,3912	393.658309	16,523663	20
Escoria de afino final	855.331	403.118	47.130	20

ANEXO 6. Propiedades de la población (de coladas) estudio

Las siguientes tablas presentan los diferentes intervalos que definieron la población (de coladas) estudio:

Tabla A.20. Características varias de la población estudio

CARACTERÍSTICAS VARIAS				
Metal crudo (total escoriado) [Ton]	Metal Refinado [Ton]	Temperatura del metal crudo (de RKEF) [°C]	Tipo de Escoria	No. taps Colada
43,90 - 49,90	42,90 - 49,0	1425 - 1484	1	1

Tabla A.21. Composición química del metal crudo

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL METAL CRUDO (Muestra Fp)					
%Ni	%S	%Si	%C	%P	%Co
34,16 - 37,89	0,32 - 0,6	0,02 - 0,03	0,018 - 0,047	0,024 - 0,036	0,615 - 0,784

Tabla A.22. Cantidades de reactivos adicionadas durante la etapa de oxidación y para calentamiento químico

CANTIDADES DE REACTIVOS ETAPA DE OXIDACIÓN Y CALENTAMIENTO				
Mezcla [Kg]	Dolomita [Kg]	Al Lingote [Kg]	Oxigeno [m3]	Energía Soplo [Kwh]
0	301,85 - 338,08	200 - 300	149 - 200	400,10 - 4442,88

Tabla A.23. Cantidades de reactivos adicionadas durante la etapa de desulfuración

CANTIDADES DE REACTIVOS ETAPA DE DESULFURACIÓN				
CaF2 [Kg]	Mezcla [Kg]	Dolomita [Kg]	Al Lingote [Kg]	Al Alamb [Kg]
108,0 - 324,02	1300,03 - 1549,97	0 - 81,0	100 - 300	0 - 70

Tabla A.24. Cantidades de reactivos adicionadas durante la etapa de desulfuración (continuación)

CANTIDADES DE REACTIVOS ETAPA DE DESULFURACIÓN			
FeSi Alamb. [Kg]	CaSi Alamb. [Kg]	Energía Calent. [Kwh]	Temp. [°C]
100 - 120	100 - 150	0 - 4326.91	1554.98 - 1627.98

Tabla A.25. Cantidades de reactivos adicionadas durante la etapa de afino final

CANTIDADES DE REACTIVOS ETAPA DE AFINO FINAL		
Oxigeno [m3]	CaSi [Kg]	FeSi [Kg]
39.98 - 154.97	0	0 - 120