

Título: Posibilidad de obtención de granalla metálica a partir de procesamiento aluminotérmico de residuos industriales

Autores: MSc. István Gómez-Ríos*, Dr. Lorenzo Perdomo-González*, Dr. Amado Cruz-Crespo*, MSc Rafael Matamoros García**

* Centro de Investigaciones de Soldadura, Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba

** Departamento de Ingeniería Hidráulica. Facultad de Construcciones. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba

Resumen

En el presente trabajo se evalúa la posibilidad de obtener una granalla metálica a partir del procesamiento aluminotérmico de residuales sólidos industriales. Se procesaron cenizas de combustión de petróleo (Botton ash), cascarillas de laminación de acero y virutas de aluminio. Como resultado del trabajo se obtuvieron dos aleaciones de acero de baja aleación con contenidos de carbono entre 0.33 – 0.84 %, de silicio entre 2.19 – 3.13 %, de manganeso entre 1.39 – 2.05 % y de aluminio entre 1.81 – 2.34 %, recuperándose además un grupo de elementos de aleación de gran valor (Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W). Por otro lado se evaluó la dureza y la estructura del metal vertido en agua como criterio para usos en la obtención de granalla de acero. La factibilidad técnica de procesar mediante aluminotermia estos residuales industriales permite la recuperación de sus componentes metálicos, obteniéndose una aleación y una escoria de su uso en la industria, siendo esta aleación granulada en forma de granalla, además de reducir los niveles de contaminación ambiental.

1. Introducción

Las empresas en Cuba generan anualmente miles de toneladas de residuales en las industrias, las cuales contribuyen a elevar el nivel de contaminación ambiental. Entre otros ejemplos se pueden citar, las cascarillas producidas durante la laminación, en caliente, del acero en las empresas siderúrgicas Antillana de Acero de Ciudad de La Habana y Acinox de la provincia Las Tunas.

Otro ejemplo, lo constituyen los residuales generados en las empresas productoras de marquetearías, maquinado y conformados de aluminio, las cuales cobran cada vez más auge en sus producciones. Un ejemplo lo constituye la Empresa de Antenas de la Ciudad de Santa Clara. Estos residuales de aluminio son reciclados en el país por la empresa de Recuperación de Materias Primas.

Por otro lado, las cenizas de la combustión de las plantas refinadoras de petróleo de la Ciudad de Cienfuegos (entre 2 mil y 2500 toneladas) son exportados a Venezuela y

Canadá, por no existir en el país un procedimiento de recuperación para los mismos [1].

Abordar estudios relacionados con el uso de residuales industriales en la obtención de productos de aplicación en la ingeniería y limitar la importación materias primas, resulta un aspecto de importancia económica y medio ambiental.

La ciencia e ingeniería de los materiales dentro de su campo de acción se ocupa de desarrollar nuevos materiales y mejorar los ya conocidos, mediante el conocimiento más profundo de las relaciones entre microestructura, composición, síntesis y procedimiento, teniendo en cuenta la dureza [2].

Las reacciones aluminotérmicas permiten que se generen procesos de reducción metálica altamente exotérmicos en las que sólo es necesario su inicio para que se produzca las reacciones químicas que forman metales, permitiendo la auto sostenibilidad del proceso de reducción de óxidos [3].

Estas reacciones producen un metal y una escoria, donde la primera puede ser un producto aleado, al cual se le puede verter y realizar el procesamiento termo químico que en nuestro caso aporta un acero de baja aleación ideal para la conformación de granallas de acero del tipo angular las que se pueden utilizar en la industria metalmeccánica cubana y de esta forma reducir niveles de importación de este producto

1.1- Granallado y granallas

El proceso de granallado de superficies a través de la utilización de materiales abrasivos tuvo su inicio hace más de 100 años, cuando, en 1870, Tilghman descubrió y patentó el principio de limpieza con chorro de arena [4].

Inicialmente, el granallado con arena se hacía a cielo abierto o en ambientes confinados sin sistemas de ventilación apropiados. De esta forma, no tardaron en aparecer los primeros problemas de silicosis para los operadores. Desde entonces fueron introducidas muchas alteraciones en la técnica de limpieza, desarrollándose nuevos tipos de equipos y de abrasivos [5].

Los abrasivos metálicos fueron utilizados por primera vez en 1885, en Inglaterra, pero su aceptación industrial ocurrió solamente alrededor de 1920, cuando comenzaron a aparecer evidencias de las ventajas económicas y técnicas como: menor desgaste de los equipos, mejor acabado superficial, mayor productividad, menor costo por tonelada acabada, menor volumen de material abrasivo manipulado, y principalmente, por evitar la silicosis [5].

Los primeros abrasivos metálicos a ser ampliamente utilizados eran producidos en hierro fundido coquillado, que, a pesar de ser muy superiores a las arenas, se rompían rápidamente, provocando desgaste relativamente rápido del equipo. Posteriormente fueron desarrolladas las granallas de hierro fundido maleable y de acero y los alambres de acero cortados, todos con propiedades muy superiores a las de hierro fundido

coquillado. Las granallas de acero se emplean actualmente en un sinnúmero de aplicaciones [4, 5].

1.2- Métodos de obtención de granallas

Existen varios métodos en obtención de granallas los mismos se enuncian:

- Obtención de granallas por chorro de agua
- Obtención de granallas por chorro de aire
- Obtención de granallas por vacío

Los más comunes son la obtención por chorro de aire y agua ya que con la obtención en vacío el proceso de obtención es algo más costoso, aunque se obtiene una granalla de alta calidad la cual es utilizada en procesos donde el acabado a obtener sea el de más alto en cuanto a la calidad de la superficie [4].

Es importante señalar que no se han encontrado reportes referidos al uso de una reacción aluminotérmica para obtener granallas, ya que siempre se consiguen en hornos convencionales y después mediante el proceso de vertido son obtenidas.

1.3- Tipos de abrasivos metálicos para granallados

Los principales tipos de abrasivos metálicos utilizados para la limpieza o el acabado de piezas ferrosas son, normalmente, producidas en:[6]

- Cerámicos
- Hierro fundido
- Acero

Estas últimas pueden presentarse en las formas angular o esférica. [5]

Las granallas son clasificadas por sus formas y tamaños, de acuerdo con normas específicas, tales como, SAE J444 y SFSA 20-66. Al mismo tiempo, existen normas complementarias, tales como, SAE J445 que especifica los ensayos mecánicos en las granallas metálicas, y SAE J827 que establece límites para los desvíos de forma, composición química, microestructura, dureza y contaminantes no magnéticos.[4, 5]

Las granallas producidas en hierro fundido blanco (coquillado) fueron las primeras a aparecer en el mercado, en sustitución a la arena [4]. Presentan dureza muy elevada (arriba de 700 HV) pero se rompen fácilmente, por ser muy frágiles y poco resistentes a los impactos.[6]

Las granallas de hierro fundido maleable se producen a partir de las granallas de hierro fundido coquillado, a través del tratamiento térmico de maleabilización. Presentan dureza entre 250 y 450 HV y dimensiones entre 0,6 y 2,0 mm. [5]

Las granallas se producen por atomización del acero líquido, a través de un chorro de agua bajo alta presión, que, en contacto con el metal líquido, "explota" produciendo gotículas esféricas, que caen en un tanque con agua, solidificándose y enfriándose

rápidamente. Enseguida, las esferas (granallas) son retiradas del tanque, secas y preclasificadas en función de sus diámetros y tratadas térmicamente (templadas) en hornos de atmósfera protectora.[4]

Las granallas grandes son rotas, generando las granallas angulares, pudiendo ser revenidas o no en bajas temperaturas.[7]

2. Materiales y Métodos

2.1 Preparación de las materias primas

Los materiales usados en el proceso aluminotérmico fueron los siguientes:

- Cascarilla de laminación que constituye un desecho industrial de la planta siderúrgica ACINOX Tunas.
- Virutas de aluminio, procedentes de la Empresa Antenas de Santa Clara. Estas virutas constituyen un subproducto del proceso de corte y maquinado. En sus producciones la entidad utiliza laminados, fundamentalmente aluminio para conformado de las clases AA 6061 y AA 6063
- Grafito, obtenido de la trituración de los trozos de torchos partidos en la fundición de Planta Mecánica.
- Cenizas de fondo procedentes de la combustión del petróleo en las calderas de la refinería Camilo Cienfuegos de la Ciudad de Cienfuegos.
- La composición química de estos componentes es aportada por los fabricantes las cuales se muestra en las tablas 2.1 y 2.3

Las cascarillas utilizadas fueron sometidas a un proceso de beneficio, mediante un lavado y separación magnética y finalmente la fracción magnética fue clasificada granulométricamente, según se muestra en la tabla: 2.2.

Tabla 2.1 Composición química (% masa) de las materias primas

Materia prima	Componente	Contenido (%)
Cascarilla de laminación	Fe ₂ O ₃	20-30
	Fe ₃ O ₄	40-60
	FeO	15-20
	Fe	2-5
	Fe Prom	70,83
	O ₂ Prom	24,18
	Impureza	5,00
Viruta de Aluminio	Si	0,3-0,6
	Fe	0,1-0,3
	Mn	0,1
	Cu	0,1
	Mg	0,35-0,6
	Zn	0,15
	Cr	0,05
	Ti	0,1
	otros	0,11
	Al	balance
Grafito	C	100

Tabla 2.2: Resultados del proceso de tamizado de la cascarilla de laminación

Clase granulométrica (mm)	Masa retenida (g)	Masa retenida (%)
5,0/2,5	57	3,63
2,5/2,0	14	0,74
2,0/1,0	395	20,81
1,0/0,7	392	20,65
0.7/0.5	240	12,65
0,5/0,25	750	39,52
0,25/0,16	36	1,90
Total	1884	100

La composición de la ceniza (tabla 2.3) fue determinada en el Laboratorio de Química Ambiental del Centro de Investigaciones del Petróleo, cito en WASHINGTON 169, Municipio Cerro de la Ciudad de La Habana, la cual realiza control y monitoreo de la emanación de metales pesados a la empresa refinadora de petróleo de Cienfuegos.[1]

Tabla 2.3: Composición química de las cenizas[1]

Unidad	Elementos									
% masa	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	MnO	Al ₂ O ₃	S	C	PPI
	0,38	40,72	4,05	3,31	2,31	0,01	0,08	4,93	3,02	39,43
mg/Kg	Ni	Pb	Cd	V	Cr	Zn	Cu			
	549	87	1.8	1939	195	22.4	280			

2.3 Obtención del producto

Los elementos de las cargas, una vez pesados fueron mezclados durante 30 minutos en un mezclador cilíndrico de 200 mm de diámetro y 300 mm de longitud. Previo a su procesamiento, las cargas son precalentadas en una estufa hasta una temperatura de 280 °C.

Para la obtención del producto se colocó la carga (precaliente), en un reactor de grafito de 2,2 L de capacidad, de fondo cónico, con un orificio en el fondo para facilitar la extracción de los productos, iniciándose la reacción mediante un chispazo con arco eléctrico proveniente de un equipo para soldar por arco eléctrico.

Para lograr la extracción del producto, luego del procesamiento, se dejó enfriar la mezcla y se separó la aleación y la escoria. Producto a tener diferentes densidades, la escoria se localizó en la parte superior y externa y el metal en la parte inferior, cubierto claro está de una pequeña capa de escoria. Pasado un tiempo de tres segundos es vertido el metal y la escoria en agua recibiendo así un temple y logrando obtener una granalla irregular de tipo angular.

Después de la separación, el metal (granalla) y la escoria fueron pesados por separado. La granalla obtenida fue tamizada en la que se obtuvieron resultados inferiores a los 5.0 mm.

3. Resultados y Discusión

3.1 Composición química teórica del metal y la escoria

En las tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se referencian los valores teóricos de metal y escorias obtenidos según balance de masa, así como la composición química teórica de estos productos obtenidos en trabajos anteriores.[1]

Tabla 3.1: Balance teórico de masa de las aleaciones (g)

Elemento	Carga 1	Carga 2
Fe	70,00	70,00
C	4,00	0,00
S	0,59	0,59
Al	-0,75	11,25
Total	73,84	81,84

Tabla 3.2: Composición química teórica de las aleaciones

Elemento	Carga 1	Carga 2
Fe	94,797	85,531
C	5,417	0,000
S	0,802	0,723
Al	-1,016	13,746
Total	100,00	100,00

Las aleaciones están formadas en su gran mayoría por un alto contenido de hierro que varía desde 70,0 hasta 94,797 %, observándose también que estas aleaciones presentan un contenido de carbono entre 4,00 y 5,417 %.

Tabla 3.3: Balance teórico de masa de las escorias (g)

Elemento	Carga 1	Carga 2
SiO ₂	0,076	0,046
Fe ₂ O ₃	8,144	4,886
CaO	0,810	0,486
MgO	0,662	0,397
Na ₂ O	0,462	0,277
MnO	0,002	0,001
Al ₂ O ₃	63,766	63,760
Total	73,922	69,85

Tabla 3.4: Composición química teórica de las escorias

Elemento	Carga 1	Carga 2
SiO ₂	0,103	0,065
Fe ₂ O ₃	11,017	6,995
CaO	1,096	0,696
MgO	0,896	0,569
Na ₂ O	0,625	0,397
MnO	0,003	0,002
Al ₂ O ₃	86,261	91,277
total	100,00	100,00

En las tablas 3.3 y 3.4 se observa que las escorias van a estar formadas fundamentalmente por óxido de aluminio, el que teóricamente se encuentra entre el 86 y 94 %, además presentan determinadas proporciones de óxido de hierro, el que debe variar desde 4,81 hasta el 11,22 %.

3.2 Análisis del rendimiento de las aleaciones

La tabla 3.5 ofrece las cantidades de metal y escorias, tanto teóricas como reales de cada una de las cargas, así como el rendimiento de cada una de las coladas.

Tabla 3.5: Cantidades teóricas y reales de las aleaciones y las escorias.

Experimento	Peso de la mezcla (g)	Teórico met (g)	Peso de metal (g)	Rend metal	Teórico escoria	Peso de escoria (g)	Rend escoria	Peso de total ((g)	Dif. metal real - teórico (g)
Muestra 1 x2	314,00	147,68	132,00	89,38	147,84	154,00	104,17	286,00	15,7
Muestra 1 x5	785,00	369,20	282,00	76,38	369,60	361,00	97,67	643,00	415,8
Muestra 2 x2	314,00	163,68	153,50	93,78	139,70	131,50	94,13	285,00	150,3
Muestra 2 x 5	785,00	409,20	364,00	88,95	349,25	275,00	78,74	639,00	375,8

En la tabla 3.5 se observa que rendimiento metálico varía entre 76 y 94 %, donde los mejores resultados le corresponden a la muestra 2x2.

En el caso de las escorias, los mejores resultados son obtenidos con la muestra 1x2 y la de menores fue la 2x5, la que coincide con la carga que generó los mayores contenidos de metal. De manera general en la tabla 3.5 se observa que los mayores contenidos de escoria corresponden a la mezcla de menor rendimiento metálico la 1.

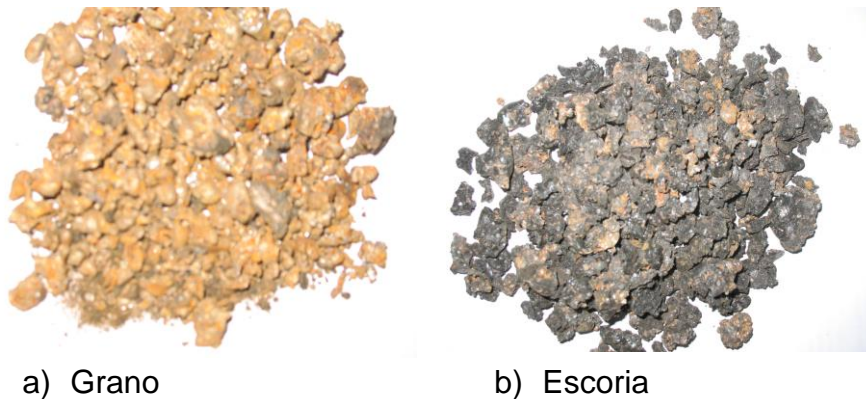
En general, se puede señalar que los experimentos realizados con las mezclas que contienen mayores contenidos de grafito tuvieron un desempeño inferior a las que no lo contenían, lo cual puede estar motivado porque la reacción del carbono con el Fe_2O_3 es endotérmica, afectando el desarrollo del procesamiento aluminotérmico, el cual es dependiente de la energía que se genera en el proceso.

3.3 Resultados del procesamiento metalúrgico (Cargas)

Luego de realizado el análisis a la composición química teórica y balance de masa se decide tomar como punto a replicar la segunda carga y realizar un vertido en agua para ver la posibilidad de granulación del producto, la carga se multiplicó por cinco para buscar mayor volumen de generación de metal .

En la tabla a continuación se muestra los granos metálicos y escoria obtenido tras el vertido en agua.

Tabla 3.6 Material obtenido tras vertido en agua, a) granos metálicos; b) escorias



En la tabla anterior se observa la adecuada separación del metal y la escoria las que fundieron de manera estable. Se obtuvieron 313 g de escoria y 381 g de metal quedando sin reaccionar 91 g.

3.4 Análisis Granulométrico

Se realizó un análisis granulométrico para conocer el tamaño de grano de las partículas obtenidas en los procesos de vertido en agua y valorar la posibilidad de granular la aleación.

Tabla: 3.7 Análisis granulométrico de la muestra metálica

Muestra 2 (313 g)		
Tamaño de partículas (mm)	Peso	
	acumulado (g)	%
≤ 5	250	79,9
5- 2,5	20	6,4
2,5 - 2	43	13,7
Total	313	100

Como se puede observar en el análisis granulométrico de la granalla obtenida el mayor valor estuvo por encima de 5 mm.

3.5 Composición química de las aleaciones

En la tabla 3.10 se expone la composición química (valores medios de espectrometría de emisión atómica) para las aleaciones seleccionadas, observándose que el contenido de carbono de la aleación 2 es muy superior al de la aleación 1, destacándose el hecho de que en la conformación de las muestras 2 no se incluyó el carbono, por lo que su presencia en estas aleaciones está directamente relacionado con el carbono presente en la ceniza, el cual presumiblemente está en forma de negro de humo, resultando muy reactivo. Por otro lado, la cantidad de aluminio en esta mezcla es la mayor de las dos (45 %), actuando como desoxidante y propiciando la transferencia del carbono desde la ceniza.

Tabla 3.8: Composición química de las aleaciones (% masa)

Muestra	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo
Muestra 1	0.331	2.199	2.052	0.003	0.272	1.257	2.346	0.107	0.003
Muestra 2	0.846	3.132	1.397	0.002	0.121	1.532	1.814	0.134	0.384
Muestra	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Pb	Mg	Fe
Muestra 1	0.081	0.016	0.014	0.006	0.030	<0.001	<0.001	<0.001	91.611
Muestra 2	0.116	0.027	0.065	0.015	0.038	0.056	0.064	<0.001	90.254

Los contenidos de aluminio de las aleaciones 1 y 2 son relativamente bajos, aunque en la aleación 1 es superior a la aleación 2, a pesar de que en la carga 2 se adicionó menor cantidad de aluminio que en la 1, esto puede estar relacionado a que en esta mezcla no se adicionó grafito, por tanto al ser el aluminio el único elemento reductor en la carga debiéndose consumir mayor cantidad durante el procesamiento.

En cuanto al contenido de carbono la muestra 2 es superior a la 1, a pesar de no contener grafito la mezcla y ser mayor la cantidad de ceniza presente en la misma.

Esto pudiera deberse a que al tener menor cantidad de aluminio, el C presente en el grafito y en la ceniza van también a ejercer un efecto reductor, consumiéndose por tanto parte del C protegiendo así parte del aluminio, provocando un ligero incremento de su contenido en la aleación obtenida de la mezcla 1.

En cuanto al resto de los elementos de aleación (manganeso, cromo, molibdeno, níquel, vanadio, titanio, niobio y wolframio), se puede observar en la Tabla 3.8 que los mayores contenidos de estos se obtienen en la aleación 2 coincidiendo con la menor cantidad de ceniza presente en la mezcla, también coincide que la muestra 2 no tiene grafito.

El contenido de fósforo está en valores adecuados para todas las aleaciones obtenidas, en tanto, el de azufre resultó ligeramente alto, lo cual debe ser valorado al seleccionar las posibles aplicaciones de las aleaciones obtenidas.

Sumando los principales elementos de aleación presentes en las muestras, sin y con el carbono, excluyendo también el aluminio, se obtienen los datos que se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9: Sumatoria de los elementos C, Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W en las muestras obtenidas.

Mezcla	Σ sin incluir C	$\Sigma + C$	Σ sin incluir C, Mn, Cr
1	2.312	2.641	0.241
2	2.232	3.078	0.701

En la Tabla 3.9 se observa que cuando en los datos no se incluye el carbono, el mayor contenidos de aleación se obtiene en la aleación 1 (2,312 %). Cuando se incluye en la suma al carbono se observa que el mayor valor se obtiene para la aleación 2.

Destaque especial merece la columna 4 de la tabla 3.9, ya que en ella se incluyen los elementos: Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W, todos muy preciados como elementos de aleación, debido a las propiedades mecánicas que les infieren a las aleaciones en las cuales ellos están presentes, aún en contenidos relativamente bajos, lo cual hace que sus precios en el mercado sean altos.

En la tabla 3.10 se muestran los resultados de la medición de la dureza, para la aleación obtenida en forma de granos. Se observa que el valor de dureza, coincide con el mayor contenido de carbono, así como la mayor cantidad de elementos aleantes. Debe destacarse que la aleación tiene dureza muy superior a los valores mínimos que se expresan en la literatura en relación a las granallas, reafirmando la importancia de la presencia de la ceniza en la recuperación de elementos aleantes [8].

Tabla 3.10: Dureza de la aleación y comparación con la dureza de las granallas comercializadas.

Dureza (H_{RC})	
Dureza de granallas obtenida	46
Dureza de granallas comerciales	40 - 50

En base a los resultados de composición química de las aleaciones (tabla 3.8) se advierte que estas mayoritariamente están representadas por el sistema Fe-C y la presencia del aluminio junto a otros elementos de aleación.

4. Conclusiones

1. El procesamiento aluminotérmico permitió recuperar entre 0,2 y 0,7 % de elementos de aleación (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W) los cuales desempeñan un papel fundamental en el mejoramiento de las propiedades de los aceros utilizados industrialmente.
2. La obtención de aleaciones de hierro por el procesamiento aluminotérmico de cascarilla, con adiciones de ceniza y grafito, se realiza sin la necesidad de importar ninguno de los componentes de la mezcla, tampoco requieren equipamientos de alta complejidad, haciendo que sea viable en el sentido económico, en cuanto a los insumos.
3. Se logra un producto granulado con una dureza de 46 HRc, similar a la del mercado internacional, la que debe ser estudiada para establecer los tamaños de grano deseados.

Bibliografía

1. Ríos, I.G., Aprovechamiento de residuales industriales para la obtención de aleaciones de hierro y escorias, in Centro de Investigación de la Soldadura. 2015, Universidad Central Marta Abreu de las Villas: Universidad Central Marta Abreu de las Villas. p. 75.
2. Askenland, D.R., Ciencia e Ingeniería de Materiales. 1998, U.S.A: International Thomson Editores.
3. Watanabe, T.M., EL PROCESO DE GRANALLADO. Indústria de Fundição Tupy Ltda., 2011: p. 24.

4. SA, C.M., Estudio comparativo de costo - rendimiento entre Granalla de Acero y Arenado. Informes Tecnicos 2011.
5. Energia, K., HOJA DE SEGURIDAD DEL MATERIAL (MSDS), Granalla de acero. KIOCHI Energia, 2016. 1.
6. ECOMET, FICHA TECNICA: GRANANALLA REDONDA DE ACERO AL CARBONO SINTO, 2016.

Disponible en: www.acomet.es o
<http://www.acomet.es/brochures/TDS%20Granalla%20de%20Acero.pdf>

7. Riss. 1975: Production of ferroalloys. Ed. Foreign languages publishing house. Moscow, 278pp.
8. S.A, Cym, Granallas de acero. 2018

Disponible en: <https://cym.com.ar/productos/granalla-de-acero-carbono/>