

Titulo: Obtención de aleaciones de hierro a partir de residuales sólidos industriales.

Autores: MSc. Istvan Gómez Rios*, Dr. Lorenzo Perdomo González**, Dr. Amado Cruz Crepo**, Dr. Rafael Quintana Puchol*** y Dra Lesday Martínez*

*Facultad de Construcciones, UCLV

**Centro de Investigaciones de Soldadura, UCLV

***Departamento de Licenciatura en Química, UCLV

Resumen

En el trabajo se estudia la obtención de aleaciones de hierro y escorias a partir del procesamiento aluminotérmico de residuales sólidos industriales, utilizando cascarillas de laminación, virutas de aluminio, residuos de la combustión del petróleo en las calderas (cenizas de fondo) y grafito. Se estudiaron tres mezclas en las que se varió el aluminio de 33 - 45 g, la ceniza de 0 - 20 g y el grafito desde 0 - 4 g, manteniendo constante la cascarilla en 100 g. Para cada una de las mezclas se evaluó el comportamiento del proceso en cuanto a cantidad de metal y escoria producida y separación del metal y la escoria.

También se evalúan los resultados en cuanto a composición química de la aleación. Como resultado del trabajo se obtuvieron aleaciones de hierro con contenidos de carbono entre 1,33 - 3,62 %, de silicio entre 0,24 - 0,96 %, de manganeso entre 0,41 - 0,78 % y de aluminio entre 0,2 - 11 %, recuperándose además un grupo de elementos de aleación de gran valor (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W).

La factibilidad técnica de procesar mediante aluminotermia estos residuales industriales permite la recuperación de sus componentes metálicos, obteniéndose una aleación de uso en la industria, además de reducir los niveles de contaminación ambiental.

1. Introducción

La recuperación de los residuos sólidos industriales es premisa de muchos países con el objetivo de disminuir su impacto medioambiental y lograr determinado valor agregado en las producciones con ellos realizadas.

Ejemplo de ello lo constituye la recuperación de la cascarilla de los procesos de laminación en caliente del acero (barras corrugadas y lisas, palanquillas, etc.), proceso que genera entre 30 - 45 kg/ton de acero laminado. El precio de los aceros laminados oscila en el mercado mundial de 430 - 460 USD/tonelada, por lo que la cascarilla representa una pérdida entre 13 - 21 USD/tonelada. Existen muchos procesos que permiten el reaprovechamiento de este producto en la propia industria, en el caso de Cuba, la cascarilla es utilizada, en algunas fundiciones, como fuente de oxígeno durante los procesos de desoxidación de acero [1, 2].

Así mismo, los procesos de corte de los laminados de aluminio en la Empresa Antenas de Villa Clara genera virutas de aluminio los cuales rondan entre el 10 y el 15 kg/ton de la producción de dicha institución. Es importante mencionar que esta empresa utiliza fundamentalmente aluminio clase 6021 y 6023 el cual tiene un precio promedio entre 1000 - 2000 USD/tonelada, por lo que la viruta representa una pérdida entre 10 - 30 USD/tonelada [3, 4]. Los residuos las producciones de aluminio de la empresa se comercializan mediante la Empresa de Recuperación de Materias Primas de Villa Clara.

Por otro lado, contamos con las cenizas de fondo, provenientes de las calderas de combustión del petróleo de las empresas refinadoras de hidrocarburos y de la generación de energía eléctrica, las cuales generan de 200 - 250 ton/año de este desecho rico en elementos metálicos. Existen en varios países tecnologías para la recuperación de estos metales [5].

Los hornos de arco eléctrico utilizan para su funcionamiento electrodos de grafito, los que son cotizados en el extranjero con un precio de unos 2955.30 USD/tonelada. Durante la operación de los hornos estos electrodos se parten en diferentes momentos del proceso, por lo que debido a su alto contenido de carbono son reaprovechados en el propio proceso de elaboración de acero [6].

De aquí que el objetivo del presente trabajo es estudiar un procedimiento que permita recuperar los elementos metálicos presentes en las cascarillas de laminación y las cenizas de fondo de la combustión del petróleo.

2. Desarrollo

2.1 Materias primas

Como materias primas se emplearon los residuales y/o subproductos de procesos industriales: cascarillas de laminación, virutas de aluminio y trozos de torchos de electrodos de grafito, cuya composición química se muestra en la Tabla 1. También se utilizarán cenizas de fondo de las calderas de combustión de petróleo, donde las

concentraciones de sus principales de elementos de aleación se muestra en la Tabla 2.

Tabla.1 Composición química (% masa) de las materias primas

Componente	Cascarilla	Aluminio
Fe ₂ O ₃	20-30	
Fe ₃ O ₄	40-60	
FeO	15-20	0,1-0,3
Fe	2-5	
Fe Prom	70,83	
O ₂ Prom	24,18	
Impureza	5,00	0,11
Si		0,3-0,6
Mn		0,1
Cu		0,1
Mg		0,35-0,6
Zn		0,15
Cr		0,05
Ti		0,1
Al		balance

Tabla 2: Composición química de las cenizas de fondo de caldera (mg/kg) [7].

Ni	Pb	Cd	V	Cr	Zn	Cu
549	87	1.8	1939	195	22.4	280

2.2 Preparación de las materias primas

La cascarilla de laminación constituye un desecho industrial de las plantas siderúrgicas, Antillana de Acero y ACINOX Tunas. Se conoce que éste no es un residual altamente contaminante, aunque estas generalmente se encuentran muy contaminadas con aceites y grasas, lo cual tiende a aumentar su nivel de agresividad [8, 9]. Las cascarillas son productos de relativa alta pureza, formadas, en su inmensa mayoría, por los diferentes óxidos de hierro y el hierro metálico, en la realización de los cálculos de carga se asumió que todo el hierro presente se encontraba en forma de óxido de hierro (III).

Las cascarillas, para su empleo, fueron sometidas a un proceso de beneficio, lavado, separación magnética y finalmente la fracción magnética fue clasificada granulométricamente lo cual permitió trabajar con un producto de mayor calidad, ya que mediante el lavado se elimina una gran cantidad de impurezas. La combinación del lavado con el proceso de secado debe favorecer la oxidación de parte del hierro metálico y del hierro II a hierro III, con el posible incremento del contenido oxígeno en el residual y en la separación magnética se eliminan los componentes no magnéticos presentes, estas operaciones combinadas garantizan un aumento de

pureza en las cascarillas.

Las virutas de aluminio utilizadas como reductor proceden de las operaciones de maquinado en la Fábrica de Antenas de Santa Clara, lo que significa que están contaminadas con aceite refrigerante, por lo que el paso inicial a desarrollar con ellas fue su desengrase y tamizado. Esta operación se efectuó sometiéndolas a operaciones de lavado con agua caliente y vapor durante 10 minutos. Posteriormente fueron secadas al aire y sol durante 3 horas para su posterior empleo. Finalmente fueron tamizadas con un tamiz de 3.00 mm.

El Grafito, proveniente de los electrodos partidos del horno eléctrico de arco de la Empresa "Fabric Aguiar Noriega" (Planta Mecánica) es triturado hasta lograr una granulometría por debajo de 0.2 mm, con lo cual se logra aumentar la reactividad del mismo.

Las cenizas provienen de la combustión del petróleo en las calderas de la refinería "Camilo Cienfuegos" de la ciudad de Cienfuegos. Estas cenizas se extraen con una granulometría fina, por lo que la operación de tamizado por una malla de 1.00 mm se realizó con el objetivo de eliminar materiales contaminantes que pasan a ellas durante la extracción y almacenamiento, como por ejemplo: óxidos de hierro, virutas de madera, restos de nylon, etc.

2.3 Formulación de la cargas

A partir de los resultados de un diseño de experimento de tipo Mc Lean Anderson se formularon 10 mezclas, una de cascarilla y aluminio, tomada como carga de referencia y las 9 restantes conformadas por cascarilla, aluminio, grafito y cenizas[10]. Como resultado del procesamiento pirometalúrgico de las mezclas formuladas se obtuvo que tres de ellas fueron las de mejores resultados, las cuales se muestran a continuación.

Tabla 3 : Composición de las cargas (g)

Carga	Al	C	G	C. de Fe
2	33	20	4	100
7	45	12	0	100
11	37	20	0	100
Patrón	34	0	0	100

Las mezclas mostradas en la Tabla 3 se mezclaron durante 30 minutos en un mezclador cilíndrico de 8 cm de diámetro y 30 cm de longitud, siendo procesado en cada punto el doble de la cantidad señalada. Previo a su procesamiento, cada una de ellas, fue precalentada en una estufa a una temperatura de 280 °C [10, 11].

2.4 Obtención de las aleaciones

Para la obtención de las aleaciones se colocó cada mezcla caliente 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.



Figura 1: Reactor de grafito durante el procesamiento aluminotérmico

Para realizar la extracción de los productos, luego del procesamiento, se dejó enfriar la mezcla, posteriormente fueron separados la aleación y la escoria. Dadas su diferencia de densidad, la escoria se localizó en la parte superior y el metal en la parte inferior, rodeado este de una pequeña capa de escoria. Después de la separación, el metal y la escoria fueron pesados por separado.

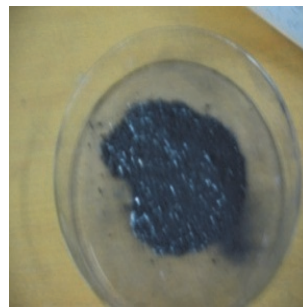
2. Discusión de resultados

El comportamiento de las mezclas durante el procesamiento aluminotérmico fue adecuado, lográndose el autosostenimiento del proceso y una adecuada separación metal escoria. A continuación se realiza una pequeña valoración para cada una de las cargas.

En las Figuras 2,3,4,5 se muestran las imágenes del metal y la escoria para cada mezcla evaluada. También se muestra una foto de la muestra tomada como patrón.



a)



b)

Figura 1 : Separacion, a) metal y b) escoria de la muestra patron

La reacción de la mezcla fue rápida y continua hasta fundirse, la recuperación del metal fue buena.



a)



b)

Figura 2 : Separacion, a) metal y b) escoria de la muestra aleación 2

Fundió bien, de manera estable, la separación escoria – metal fue muy buena.



a)



b)

Figura 3 : Separacion, a) metal y b) escoria de la muestra aleación 7

Fundió de manera estable como se muestra, la separación escoria metal fue buena, se encontraron partes del metal dentro de la escoria, la cantidad de mezcla sin reaccionar fue de pequeña.



a)



b)

Figura 4 : Separacion, a) metal y b) escoria de la muestra aleación 11

Fundió bien, la separación escoria metal fue buena, se encontraron partes del metal dentro de la escoria, la cantidad de mezcla sin reaccionar fue pequeña.

En la tabla 4 se muestran los resultados del procesamiento aluminotérmico de las cargas, en cuanto a cantidad de metal obtenido y recuperación (Rm) y cantidad de escoria (Ce) y su rendimiento o recuperación (Re).

Tabla 4: Cantidades teóricas y reales de las aleaciones y las escorias.

Carga	Cm (g)	Rm (%)	Ce	Re(%)
2	120,000	79,904	135,000	93,103
7	151,000	91,849	140,000	100,215
11	141,000	94,201	110,000	74,405
Patrón	135,000	82,478	131,000	102,745

En la tabla 4 se puede observar que se obtuvo una recuperación del metal entre el 80 y 94 %, formulaciones en las que se incluyen los mayores contenidos de ceniza y cero grafito a excepción de la mezcla 2 donde se adicionó un 4 %. Entre todas las cargas la mezcla 11 resultó la de mejores resultados. Debe señalarse que el grafito de forma general tiende a afectar el procesamiento aluminotérmico lo que puede estar motivado porque la reacción del carbono con el Fe_2O_3 es endotérmica, afectando el desarrollo del proceso, el cual es dependiente de la energía que se genera en el proceso.

En el caso de las escorias, las cargas que generaron los mayores contenidos de metal fueron las que originaron los menores de escoria, lo cual está en correspondencia con el grado de reducción metálica, observándose en la Tabla 4 que los mayores contenidos de escoria le corresponden a las mezclas de menor rendimiento metálico.

En la Tabla 5 se expone la composición química (valores medios determinado mediante espectrometría de emisión atómica) para las aleaciones obtenidas, observándose que el contenido de carbono, de las aleaciones 2, 7 y 11 es muy superior al de la aleación patrón, destacándose el hecho de que en la conformación de las muestras 7 y 11 no se incluyó el carbono, por lo que su presencia en estas aleaciones puede estar relacionado con el carbono presente en la ceniza, el cual presumiblemente está en forma de negro de humo, resultando muy reactivo. La aleación 2, tiene un contenido de carbono superior a la 11, lo cual se debe a que en la formulación de la carga 2 se incluyó un 4 % de grafito.

Debe destacarse el hecho de que, contradictoriamente la aleación 7 es la de mayor contenido de carbono de todas, a pesar de que en la formulación de la carga 7 no se incluyó el grafito y la cantidad de ceniza es inferior a las cargas 2 y 11. Esto puede deberse a que la cantidad de aluminio en esta mezcla es la mayor de todas (45 %), obteniéndose en la aleación un 11 % de Al, por lo que el carbono presente en la ceniza (negro de humo altamente reactivo) puede reaccionar con el aluminio, formando carburo de aluminio (Al_4C_3), carburo formado por un 25 % atómico de

carbono [12], aunque también puede formar carburos combinados con otros elementos, tal es el caso del hierro.

Tabla 5: Composición química de las aleaciones (% masa)

Muestra	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo
Patrón	0,31	0,24	0,41	0,04	0,13	0,26	0,57	0,071	0,11
Muestra 2	1,73	0,96	0,78	0,03	0,157	0,74	0,35	0,191	0,30
Muestra 7	3,62	0,47	0,25	0,02	0,110	0,22	11,16	0,063	0,14
Muestra 11	1,33	0,64	0,78	0,02	0,087	0,25	0,21	0,093	0,20
Muestra	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Pb	Mg	Fe
Patrón	0,08	0,01	0,11	0,01	0,01	<0,001	0,004	<0,001	91,61
Muestra 2	0,13	0,07	0,24	0,02	0,04	0,05	0,0	<0,001	94,20
Muestra 7	0,09	0,04	0,10	0,01	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	83,69
Muestra 11	0,10	0,07	0,14	0,02	0,03	0,05	<0,001	<0,001	95,99

Los contenidos de aluminio de las aleaciones 2 y 11 son relativamente bajos, aunque en la aleación 2 es ligeramente superior a la aleación 11, a pesar de que en la carga 2 se adicionó menor cantidad de aluminio que en la 11, pero se incorporó un 4 % de grafito, teniendo ambas cargas la misma cantidad de ceniza. Por tanto, parte del grafito presente en la mezcla puede reaccionar con el oxígeno, protegiendo el carbono de la ceniza y parte del aluminio, provocando un ligero incremento en los contenidos de C y Al en la aleación obtenida de la mezcla 2.

En cuanto al resto de los elementos de aleación (manganeso, cromo, molibdeno, níquel, vanadio, titanio, neobio y wolframio), se puede observar en la Tabla 5 que los mayores contenidos de estos elementos se obtienen en las aleaciones 2 y 11 coincidiendo con las mayores cantidades de ceniza presente en las mezclas. Por otro lado, los contenidos de elementos de aleación en la muestra 2, en algunos casos superan la mezcla patrón y en otros están por debajo, no observándose una regularidad en este sentido, asociado a la complejidad de los procesos químicos físicos que tienen lugar bajo el efecto sinérgico de los elementos presentes.

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 6.

Tabla 6: 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
patrón	0,830	1,14	0,346
2	1,825	3,555	0,851
7	0,705	4,325	0,394
11	1,473	2,803	0,603

En la Tabla 6 se observa que cuando en los datos no se incluye el carbono, los mayores contenidos de aleación se obtienen en la aleación 2 (1,825 %), seguida de la 11 (1,47 %), no observándose este incremento en la aleación 7 con relación al patrón. Cuando se incluye en la suma al carbono se observa que el mayor valor se obtiene para la aleación 7, seguida de 2 y la 11, resultando la aleación patrón la de menor valor.

Destaque especial merece la columna 4 de la Tabla 6, 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 le confieren 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 anterior se observa que en las tres aleaciones obtenidas la suma total de estos elementos es superior a la suma de ellos en la muestra patrón, lo cual permite afirmar que fue posible su recuperación desde las cenizas de combustión de petróleo, llegando a alcanzar el 0,85 % para la aleación 2.

Estos resultados evidencian que la presencia de ceniza en las mezclas aluminotérmicas favorece de manera considerable la recuperación de importantes elementos de aleación, proveniente parte de ellos de las propias cenizas.

3. Conclusiones

1. El procesamiento aluminotérmico de las cargas compuestas por cascarilla de laminación (100 g), cenizas de fondo de las caldera de la combustión del petróleo (entre 12 - 20 g), grafito (entre 0 – 4 g) y virutas de aluminio (de 33 a 45 g), permitió obtener aleaciones de hierro con contenidos de silicio (0,24 – 0,96 %), aluminio (0,21 – 11,16 %) y C (0,31 – 0,37 %), la que contienen entre 0,7 y 1,8 % de elementos de aleación (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W) factibles de utilizarse en la industria para la elaboración de piezas.
2. El procesamiento aluminotérmico de residuales industriales permite la recuperación de sus componentes metálicos, sin la necesidad de importar ninguno de los componentes de la mezcla, ni del uso de equipamientos de alta complejidad, con un bajo consumo de energía, hace factible desde el punto de vista técnico económico el uso de esta tecnología con una considerable reducción de los niveles de contaminación ambiental.

4. Bibliografía

1. Hernández, M.I.M., Aplicación tecnológica de un residuo de la industria del acero en la eliminación de metales contaminantes in Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica Facultad de Ciencias Químicas. 2003, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID: Madrid. p. 178.
2. Fujian Winhot Trade , C., Ltd. Aceros para construcción. Available from: www.delanoit.com.
3. Sanmetal , S.A. Aluminio Barras para mecanización y forja Perfiles de formas regulares. 2011 10/09/2015]; EDICIÓN 2009:[Available from: www.sanmetal.com.
4. Metallurgy.Co.td, D.J. Aluminos para estructuras Enero 2016 Revisado el 15 de enero del 2016]; Available from: www.Dayemetallurgy.com.
5. ONEI, Materiales para la construcción. Foresight Cuba Abril 2015.
6. Metallurgy.o.Ltd, D.J. Grafito. Consultado enero 2016]; Available from: www.Dayemetallurgy.com.
7. Ambiental, L.d.Q., INFORME DE ENSAYO SCT 2014, Centro de Investigaciones del Petróleo: Refinería de Cienfuegos, Cienfuegos, Cuba.
8. Moreno, O. Waste Management & Research 27. Diciembre 2009. 976-987.
9. Gonzalez, J.J., Concentración de vanadio y níquel en cenizas volantes por combustión controlada, ed. I.v. impresa. Vol. 29. Septiembre 2004, Caracas
10. Ríos, I.G., Aprovechamiento de residuales industriales para la obtención de aleaciones de hierro y escorias, in Centro de Investigación de la Soldadura. Diciembre 2015, Universidad Central de Las Villas Marta Abreu. p. 75.
11. Lorenzo Perdomo-González, R.Q.-P., Carlos R. Gómez-Pérez, Amado Cruz-Crespo, Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales. Minería y Geología, 2015. **31**.