



UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
VERITATE SOLA NOBIS IMPONETUR VIRILISTOGA. 1948

Trabajo de Diploma

Título:

*Obtención de FeMn medio carbono mediante
procesamiento aluminotérmico*

Autor: Luis Enrique González González

**Tutores: Dr. Lorenzo Perdomo González
Ing. Esther Miriam Hayle Cabrera**

Curso: 2012-2013



PENSAMIENTO

El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra.

Claude Bernard
(1813-1878) Fisiólogo francés.

DEDICATORIA

A mis padres que me han brindado apoyo y no perdieron la confianza en mí.

A mi hermano que le sirva de ejemplo.

A toda mi familia por el apoyo que me han brindado.

A mi tutores por tener paciencia y dedicación.

A mis amistades y a todos los que hicieron posible que se realizara este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores. Dr. Lorenzo Perdomo González.

Ing. Esther Miriam Hayle Cabrera

A los compañeros del laboratorio de mezclas del taller de fundición de Planta Mecánica Principalmente a Eduardo Vásquez.

EL compañero Dimas Somonte del taller de fundición de Planta Mecánica.

En general a todos los que de una forma u otra han contribuido positivamente con la realización de este proyecto.

Resumen

En el trabajo se estudia la obtención, mediante aluminotermia, de aleaciones de manganeso de bajo y medio contenido de carbono a partir del procesamiento metalúrgico de minerales y residuales industriales. La conformación de las mezclas pirometalúrgicas se realiza utilizando un diseño de experimentos tipo relaciones. El procesamiento metalúrgico permitió la obtención de FeMn con contenidos de manganeso entre 44 – 69%. La adición de grafito a las mezclas permitió la obtención de FeMn con contenidos de carbono entre 0,3 – 2,2%. Las aleaciones fueron obtenidas en crisol de grafito y reproducidas en un crisol cerámico construido de hormigón refractario 80% de Al_2O_3 . Finalmente se realiza la evaluación económica de la producción de la ferroaleación y sus escorias en una planta piloto construida para estos fines, recuperándose la inversión en 5.33 años, con un VAN de 5910,9 CUC.

Abstract

In the paper we study the achievement by thermite, manganese alloys, low and medium carbon from mineral and metallurgical processing industrial waste. Shaping the mixture is performed using a pyrometallurgical experimental design type relationships. Metallurgical processing FeMn allowed to obtain manganese contents between 44-69%. The addition of graphite to the mixtures allowed obtaining FeMn with carbon contents between 0.3 to 2.2%. The alloys were obtained and reproduced graphite crucible into a ceramic crucible constructed of castable refractory 80% Al₂O₃. We carried out an economic evaluation of the production of ferroalloys and slag in a pilot plant built for this purpose, recovering investment in 5.33 years, with a NPV of 5910.9 CUC.

Índice

Introducción.....	1
Capítulo I. Revisión bibliográfica	4
1.1 Manganeso. Características.....	4
1.1.1 FeMn. Tipos. Características. Usos	5
1.1.2 El manganeso como desulfurante en la producción de acero.....	7
1.1.3 El manganeso como desoxidante en la producción de acero	8
1.1.4 Silicomanganeso	8
1.2 Obtención de Ferromanganeso.....	10
1.2.1 Procesamiento carbotérmico.....	11
1.2.2. Procesamiento aluminotérmico. Características	13
1.3 Materiales refractarios. Características	14
Capitulo-II. Materiales y métodos.....	16
2.1 Materias primas empleadas en la obtención de ferromanganeso	16
2.2 Preparación de la mezcla pirometalúrgica	16
2.3 Obtención de la ferroaleación	17
2.4 Diseño de experimentos.....	19
2.5 Caracterización química de las ferroaleaciones.....	21
2.6 Construcción del reactor	21
2.6.1 Evaluación del reactor.....	25
Capitulo-III Análisis de los resultados.....	27
3.1 Calidad de las materias primas.....	27
3.2 Resultados del diseño de experimentos.....	28
3.3 Evaluación del crisol	34
3.5 Valoración económica	35
Conclusiones.....	44
Recomendaciones	45
Bibliografía	46

Introducción

Dadas las circunstancias económicas por las que ha pasando nuestro país y la nueva política trazada por el gobierno revolucionario, a las empresas cubanas se les ha planteado la necesidad de tomar medidas en función de sustituir importaciones, lo cual se encuentra recogido entre los aspectos tomados en cuenta en los lineamientos de la política económica y social, aprobados por el congreso del partido comunista de Cuba. Es por ello que entre las tareas del Centro de Investigaciones de Soldadura de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas se encuentra transferir a las empresas cubanas la producción de consumibles de soldadura, ferroaleaciones, materiales abrasivos y refractarios, para lo cual se requiere del montaje de una pequeña planta piloto que permita producir algunos renglones capaces de satisfacer necesidades de empresas del territorio[1].

Las ferroaleaciones son utilizadas para la obtención de aceros y en la fabricación de consumibles de soldadura, además como resultado del proceso se obtiene una escoria que tiene propiedades abrasivas.

Las escorias abrasivas molidas y además tamizadas, a diferentes granulometrías, pueden ser utilizadas en múltiples aplicaciones, por ejemplo muelas abrasivas para la realización de operaciones de desbaste o acabado de piezas, se emplea una buena cantidad de materiales abrasivos en la construcción, específicamente en el pulido de pisos. También se consume por parte de la industria un apreciable volumen de material abrasivo en forma de polvo (sand blasting) para realizar operaciones de limpieza y de acabado, así como en la fabricación de pastas abrasivas [2].

Todas las ferroaleaciones empleadas en Cuba, tanto para la industria metalúrgica como para la fabricación de consumibles de soldadura son de importación, a pesar de que el país dispone de algunos minerales factibles de utilizar en su fabricación. Por tanto, trabajar en tecnologías que permitan producir algunas ferroaleaciones constituye un aspecto de vital importancia, sobre todo si se trabaja en función de producirlas con tecnologías que demanden bajo consumo energético.

La obtención de ferroaleaciones por el método aluminotérmico reúne las características anteriores y permite producir un FeMn de bajo contenido de carbono de alta demanda. La posibilidad de utilizar este método en la obtención de una ferroaleación tanto de bajo como de medio contenido de carbono puede aumentar su campo de aplicación, sobre todo en la fabricación de consumibles destinados al recargue donde el carbono desempeña un importante papel en las características de los depósitos obtenidos.

Problema científico

Se desconocen las potencialidades del método aluminotérmico para la obtención de ferroaleaciones de manganeso de diferentes contenido de carbono.

Problema práctico

La necesidad de producir en Cuba ferroaleaciones de manganeso de bajo y medio contenido de carbono.

Hipótesis

La adición de determinados contenidos de grafito a la cargas pirometalúrgicas permite la obtención de FeMn con medio contenido de carbono.

Objetivo general

Obtener, mediante procesamiento aluminotérmico, aleaciones de manganeso de bajo y medio contenido de carbono.

Objetivos específicos

1. Estudiar, mediante un diseño de experimentos, la influencia de los contenidos de grafito, aluminio, cascarilla de laminación, escorias aluminotérmicas y pirolusita sobre la recuperación del manganeso y la composición química de las ferroaleaciones obtenidas por reducción aluminotérmica.
2. Evaluar el procesamiento metalúrgico de las mezclas de minerales propuestas.
3. Seleccionar la mejor variante y reproducirla en crisol cerámico.
4. Evaluar la factibilidad económica del proceso.

Tareas

- Preparación de las materias primas requeridas.
- Conformación y procesamiento de las mezclas aluminotérmicas.
- Preparación del equipamiento necesario.
- Preparación de las materias primas y confección de un crisol cerámico para la obtención del FeMn.
- Preparación de las ferroaleaciones para el análisis químico.
- Evaluación del reactor cerámico.
- Realizar una valoración económica del proceso.

Capítulo I. Revisión bibliográfica

1.1 Manganeso. Características

El manganeso es bastante abundante en la naturaleza siendo el elemento que ocupa el decimoquinto lugar, se encuentra en cientos de minerales, aunque sólo una docena de ellos tiene interés industrial, destacan: pirolusita (MnO_2), psilomelano ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), rodonita (MnSiO_3), rodocrosita (MnCO_3), hübnerita (MnWO_4), etc. También se ha encontrado en nódulos marinos, donde el contenido en manganeso oscila entre un 15 y un 30%, de donde sería posible extraerlo [3]. Las reservas potenciales en el ámbito mundial de minerales de manganeso se valoran en 3,46 Gton [4].

El manganeso es un metal de color blanco argénteo muy duro y frágil, puede obtenerse puro por reducción del óxido de manganeso con metales alcalinos, (calcio, o magnesio), u otros metales de alta afinidad por el oxígeno (Al) y también por electrólisis. Es el número 25 en el orden del sistema periódico, con una masa atómica de 54.93, su densidad es de 7.27 g/cm^3 [5], su temperatura de fusión es $1244 \text{ }^\circ\text{C}$ y de ebullición de $2150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Estos minerales se clasifican atendiendo a su aplicación en minerales para la industria química ($\geq 80\% \text{ MnO}_2$) y minerales para la industria siderúrgica que se caracterizan por sus relaciones en Mn/Fe, pero fundamentalmente por su contenido de $\text{SiO}_2 \leq 11\%$. Existen también clasificaciones atendiendo a las posibilidades de tratamiento [6].

El manganeso se combina con otros elementos químicos siendo los sistemas más importantes [3]:

Mn – Fe: al estado fundido el hierro y el manganeso son solubles en cualquier proporción y no forman combinaciones químicas.

Mn – C: el manganeso forma con el carbono combinaciones químicas muy estables, entre las que se han estudiado las formas α y β del Mn_3C y el Mn_3C_4 .

Mn – Si: con el silicio forma compuestos como MnSi, Mn₂Si y Mn₂Si₃, siendo el MnSi el más estable. También existen eutécticos a 1 084 °C con 12 % de Si, a 1 230 °C con 30 % y 1 144 °C con 50 % de Si.

Mn – Al: existen dos combinaciones Al₅Mn y Al₃Mn y un eutéctico que funde a 650 °C, con poco contenido de manganeso.

Mn – O: el manganeso forma con el oxígeno cuatro combinaciones, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ y MnO. Los más estables de los óxidos son el MnO y el Mn₃O₄, los restantes son menos estables y se descomponen a altas temperaturas con formación de los óxidos más estables. Así, el MnO₂ calentado a 530 °C desprende oxígeno y por tostación a temperaturas de 800 – 900 °C se transforma en Mn₃O₄. A muy altas temperaturas solo es estable el MnO[7].

1.1.1 FeMn. Tipos. Características. Usos

El ferromanganeso es la aleación más empleada en la siderurgia, por sus propiedades desoxidantes, siendo frecuente no bajar la proporción de su utilización en los aceros corrientes, de 8 a 10kg/t de acero.

También se emplea como elemento aportador de manganeso en aceros especiales, en mayor o menor proporción, pudiendo dar origen a fabricación de aceros de estructura perlítica, martensítica o austenítica.

El manganeso afina, en general, la estructura del acero y aumenta su resistencia a altas temperaturas.

Aumenta la carga de ruptura y disminuye la tenacidad, bajando la resistencia al choque y el agrietamiento.

El aumento del Mn en el acero hace crecer la resistividad eléctrica y baja frecuentemente la conductividad calorífica.

Los aceros con 0.1 a 0.4 % de C y Mn 1.6 a 1.8% se emplean para la construcción.

Con contenido hasta 0.5 a 0.7 % de carbono y Mn de 0.6 a 0.9% se utilizan para muelles y resortes.

Con Mn de 12 a 14 % se fabrican los aceros resistentes al desgaste, llamados aceros Hadfield, que encuentran aplicación en las placas de desgaste de machacadoras y molinos y en los cambios de agujas de los ferrocarriles.

También se emplean aceros altos en Mn en sustitución de aceros inoxidable del tipo Cr-Ni.

Una tabla con las composiciones y aplicaciones mas frecuentes de los aceros al Mn es la siguiente:

Tabla 1.1: Composición y aplicaciones frecuentes de los aceros al Mn [3]

COMPOSICION QUÍMICA %							
C	Mn	Si	S _{max.}	P _{max}	Cr	Ni	Aplicaciones
0.3-0.7	0.9-1.8	0.17-0.37	0.045	0.04	≤0.3	≤0.3	Aceros de construcción
0.5-0.6	0.6-0.9	1.5-2.0	0.05	0.05	1.3-1.6	≤0.3	Aceros de muebles
0.95-1.1	0.9-1.2	0.4-0.6	0.02	0.027	1.3-1.6	≤0.3	Aceros para rodamientos de bola
1.4	14	0.6	0.03	0.04	≤0.2	≤0.2	Aceros resistentes a altas temperaturas
0.45	6	1.6	0.03	0.04	20	≤0.5	
<1.14	16-19	0.5-1.5	0.03	0.04	10-13	1.2	

Los FeMn se clasifican según el contenido de carbono que contiene, en bajo, medio o alto. A continuación se muestra una tabla en la cual se aprecian los niveles de carbono y alguna de sus aplicaciones.

Tabla 1.2: Clasificaciones de FmMn de acuerdo al contenido de carbono y aplicaciones

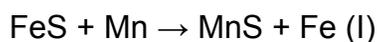
Denominación de aleaciones.	Grados	Composición en (%)					Aplicación	
		Mn	C	Si	P	S		
		Mínimo	Máximos					
Electrotérmico	Mn0	80.0	0.5	2.0	0.30	0.03	Desoxidante y adición en aleaciones para aceros de bajo contenido de carbono.	
Bajo- carbono	Mn1	80.0	1.0	2.0	0.30	0.03		
Medio- carbono	Mn2	80.0	1.5	2.5	0.30	0.03		
alto Carbono	Mn3	78.0	7.0	2.0	0.33	0.03	Para aceros de alto contenido de carbono.	
	Mn4	76.0	7.0	2.0	0.38	0.03		
	Mn5	75.1 y por encima			Grupo		0.03	Desoxidante para aceros de alto-carbono
					A	B		
					0.35	0.45		
	Mn6	70.0- 75.0		2.0	0.35	0.45	0.03	

En los minerales de manganeso el contenido de fósforo se considera un parámetro de calidad importante que se encuentra formando parte de especies minerales acompañantes [8].

1.1.2 El manganeso como desulfurante en la producción de acero

Cuando el contenido de azufre en el acero es superior a 0.045 % provoca que el mismo se agriete en caliente o al rojo y la formación de grietas de cristalización, por lo que se hace necesaria su eliminación.

En la práctica el sulfuro de hierro se separa mediante dos procesos: con ayuda de Mn y MnO y también con CaO. El proceso de desulfuración cuando se emplea manganeso como desulfurante se verifica mediante la siguiente reacción química:



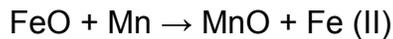
El sulfuro de manganeso es poco soluble en el metal y pasa parcialmente a la escoria, quedando el resto en el metal en forma de inclusiones de sulfuro.

Se ha establecido que la presencia de aluminio y silicio en el metal acelera significativamente el proceso de desulfuración, ya que el azufre se desprende al mismo tiempo que el oxígeno. Lo anterior es una consecuencia de la evaporación del azufre en forma de Al_2S_3 (temperatura de sublimación $1\ 550^\circ\ C$) y de SiS (temperatura de sublimación $940^\circ\ C$)

1.1.3 El manganeso como desoxidante en la producción de acero

La presencia del oxígeno en los aceros, en forma de solución sólida o inclusiones de óxidos, es muy perjudicial. Este problema se puede eliminar a través de la expulsión de este elemento con la ayuda de sustancias químicas que posean mayor afinidad con el oxígeno que el hierro y formen óxidos de una menor solubilidad en el metal líquido que el FeO . Entre estos elementos encontramos el aluminio, vanadio, silicio, carbono, manganeso y cromo, por lo cual se utilizan con este fin ferroaleaciones de los mismos.

Reacción típica de desoxidación:



1.1.4 Silicomanganeso

El manganeso con el silicio forma compuestos como $MnSi$, Mn_2Si y Mn_2Si_3 , siendo el $MnSi$ el más estable. También existen eutécticos a $1\ 084^\circ\ C$ con 12 % de Si, a $1\ 230^\circ\ C$ con 30 % y $1\ 144^\circ\ C$ con 50 % de Si.

Tabla 1.3: Composición química del silicomanganeso [9].

Grado	Composición química en (%).			
	Si	Mn Mínimo	C	P
			Máximo	
SiMn 20	>20	65.0	1.0	0.1
SiMn 17	17.0- 19.9	65.0	1.7	0.1
SiMn 14	14.0- 16.9	60.0	2.5	0.2

El silicomanganeso es una aleación que se obtiene por medio de reducción carbotérmica con coque de escorias procedentes de la fabricación de ferromanganeso carburado o bien de mineral de manganeso junto con sílice como fundente, generalmente en hornos de arco eléctrico sumergido. El silicomanganeso contiene entre el 65 a 68% de Mn, de 16 a 21% de Si y aproximadamente de 1.5 a 2% de carbono. La fabricación de silicomanganeso es más intensiva en consumo energético que la del ferromanganeso debido al consumo energético necesario para la reducción de la sílice a silicio metal [9].

Los mayores productores mundiales de silicomanganeso son China, muy por encima de todos los demás, representando más del 50% de la producción mundial, India, Ucrania, Noruega, Kazajstán [9].

Hay básicamente tres tipos de silicomanganeso en función del contenido en silicio y Carbono [9]:

Tabla 1.4 Tipos de silicomanganeso en función del contenido en Silicio y Carbono [9].

Elemento	Grado A	Grado B	Grado C
Mn	65.0-68.0	65.0-68.0	65.0-68.0
Si	18.5-21.0	16.0-18.5	12.5-16.0
C, máx.	1.5	2.0	3.0
P, máx.	0.20	0.20	0.20
S, máx.	0.04	0.04	0.04

Propiedades:

Presenta un color gris plateado, inoloro con un punto de fusión entre 1050° y 1290° C y una densidad de 6.1g/cm³ [9].

Tanto el silicio como el manganeso, aparte de su efecto desoxidante y desulfurante aumentan la templabilidad de los aceros [9].

Se emplea en la fabricación de aceros de bajo carbono, permitiendo la obtención de aceros finos con un alto grado de limpieza [10].

Sus aplicaciones más comunes se encuentran en los aceros para la fabricación de tubos, perfil estructural, varilla corrugada, lámina rolada en caliente, y placa [11].

El producto es estable en condiciones normales, aunque en presencia de alto contenido de humedad, ácidos o bases producirá la formación de gases extremadamente inflamables (hidrogeno) y muy tóxicos (arsina y fosfina) [9].

Se fabrican dos calidades de silicomanganeso, silicomanganeso afinado (SiMn AF) y silicomanganeso superafinado (SiMn LC) [9].

Granulometrías comerciales: 10/50, 20/80 y 2/10 mm) [9].

1.2 Método de obtención de ferromanganeso

Según la calidad que se desee obtener es preciso emplear distintos procesos de fabricación de ferromanganeso, los cuales pueden resumirse en [3]:

1.- Fabricación de ferromanganeso alto en carbono.

2.- Como para muchas aplicaciones no es utilizable un ferromanganeso muy alto en carbono (aproximadamente un 7% carbono), que es el producto que se obtiene normalmente en el proceso anterior, es preciso rebajar el contenido de carbono de algunas de las siguientes maneras:

- a-) Fundiendo el ferromanganeso alto en carbono con mineral de manganeso.
- b-) Reduciendo el mineral de manganeso con silicio, en vez de con carbono, lo que puede hacerse a su vez por dos procesos distintos:
 - Reducción con ferrosilicio alto en silicio, con escoria básica.

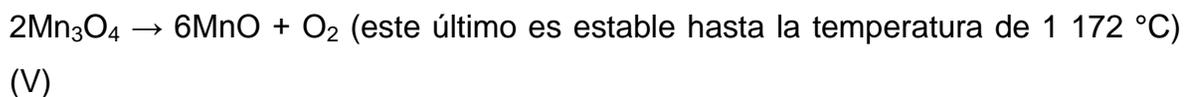
- Fabricación de silicomanganeso en horno eléctrico y utilización de esta aleación para reducir los óxidos de manganeso, también en presencia de escoria básica

3.- Para los procedimientos anteriores aparece la dificultad de reducir el contenido de fósforo, por lo que en un tercer proceso se parte de escorias altas en manganeso y bajas en fósforo el cual se ha concentrado en el metal, producidas en la obtención de ferromanganeso normal. Con estas escorias se produce silicomanganeso y luego ferromanganeso bajo en carbono y fósforo.

4.- Empleo del aluminio como agente reductor (aluminotermia).

1.2.1 Procesamiento carbotérmico

La fabricación de ferromanganeso alto en carbono está basada en la reducción de MnO en presencia de carbono. Los demás óxidos son inestables a temperaturas elevadas según muestran las siguientes reacciones sucesivas [12]:



El proceso de reducción con el carbono se verifica mediante la reacción química siguiente:



La reducción con carbono (reducción directa) se desarrolla en todos los casos con carácter endotérmico (referida a la temperatura ambiente), o sea, que el calor exigido para la reducción de los óxidos supera al desprendido por la combustión del carbono con formación de monóxido de carbono. Si se realiza una reducción indirecta con monóxido de carbono, la reacción es ligeramente exotérmica pero la reducción del óxido sería aún incompleta. Por esta razón la reducción se realiza en hornos eléctricos que son altos consumidores de energía [3].

Debido al elevado gasto de energía eléctrica y a que las aleaciones obtenidas por este método tienen gran contenido de carbono, el mismo no cubre todas las posibles aplicaciones que se presentan en la industria. Para obtener aleaciones de bajo contenido de carbono (3 - 3.5 % en masa) se necesitan altas temperaturas y mucho tiempo, lo que va acompañado de una pérdida importante de manganeso por volatilización. [3]

Para la fabricación de ferromanganeso con menos contenido de carbono se puede utilizar como agente reductor al silicio y la reducción ocurre por una ecuación similar a la anterior:



La mayor parte de las ferroaleaciones necesitan para su fabricación un gran consumo de energía eléctrica, por lo que los países donde más se ha desarrollado esta industria son los que tienen fuentes disponibles de energía hidroeléctrica a precio bajo, como Canadá y Noruega, entre otros [3].

No obstante, la influencia del precio de la energía eléctrica en el costo total de una ferroaleación varía de manera considerable según el tipo a fabricar, pues en muchas de ellas es más decisivo el precio de la primera materia prima [3].

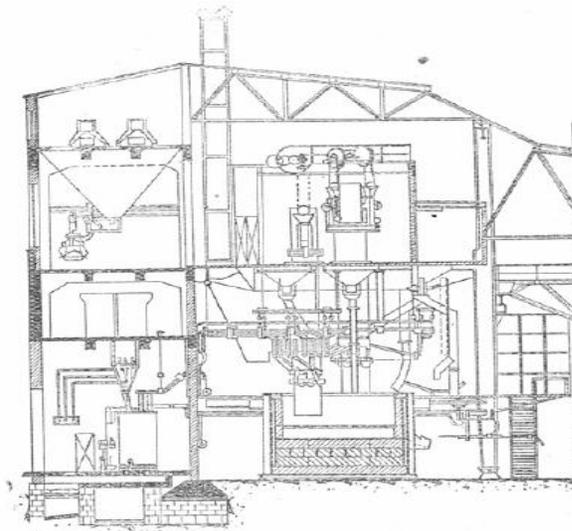


Fig. 1. Esquema que representa de un horno por arco eléctrico para procesamiento carbotérmico [3]

1.2.2. Procesamiento aluminotérmico. Características

Básicamente termita es el nombre genérico dado a las reacciones entre los óxidos metálicos y los agentes reductores. Como agentes reductores pueden utilizarse el aluminio, el magnesio, el calcio y el silicio. Cuando el agente reductor es el aluminio este proceso recibe el nombre de aluminotermia.

El agente reductor más empleado ha sido el aluminio, debido a que el magnesio tiene una baja temperatura de ebullición y el calcio presenta carácter higroscópico. También se han utilizado mezclas de silicio y aluminio como elementos reductores, pero la utilización exclusiva de silicio precisa del aporte externo de calor, ya que por sí misma es difícil que la reacción progrese [13].

Las reacciones típicas de algunos procesos aluminotérmicos se muestran a continuación [2]:

Tabla 1.5: Reacciones típicas de algunos procesos aluminotérmicos [12].

Reacciones	$\Delta H(\text{KJ/mol})$	Temperatura alcanzada ($^{\circ}\text{C}$)
$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	3 010	3 088
$3\text{FeO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	783	2 500
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	759	2 960
$3\text{CuO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1 152	4 866
$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Al} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1 089	3 138
$3\text{NiO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$	864	3 171
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	2 287	2 977
$3\text{MnO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1 686	2 427
$3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Mn} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3$	4 356	4 993

La variación de energía libre (ΔG) para una reacción química a presión constante puede representarse por la ecuación siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (VIII)}$$

donde:

ΔH : variación de entalpía del proceso (KJ/mol)

ΔS : variación de entropía del sistema (KJ/mol·K)

T: temperatura (K)

La igualdad anterior constituye la ecuación de una línea recta de la forma $y = n + mx$ cuyos coeficientes n y m representan ΔH y $-\Delta S$ respectivamente.

1.3 Materiales refractarios. Características

Los materiales refractarios, pueden clasificarse de varios modos, ninguno de los cuales es completamente satisfactorio. Desde el punto de vista químico, las sustancias refractarias, al igual que la materia en general, pueden tener alguna de las siguientes características ácido - base: básicas, ácidas y neutras. En teoría los refractarios ácidos no se debían usar en contacto con escorias básicas y lo contrario puede decirse de los refractarios básicos. Por otra parte, con la posible excepción del carbono, es dudosa la existencia de refractarios neutros. De aquí que la clasificación química tiene poco valor como guía a efectos prácticos. Las clasificaciones de los refractarios según su uso son demasiado generales, pudiéndose dividir por un criterio mineralógico en [2]:

- Grupos de las arcillas y caolines
- Grupo de las silimanitas
- Grupo de los silicatos de magnesio
- Grupo de las bauxitas y diasporos
- Grupo de las cuarcitas
- Grupo de materiales básicos (magnesita y dolomita)
- Grupo de la cromita
- Grupo del carbono.

Los refractarios en base carbono tienen como propiedad fundamental su infusibilidad, aún a temperaturas muy altas. En cambio, tienen la desventaja de la posibilidad de su inflamación o su oxidación, por lo que no puede utilizarse el ladrillo de carbono amorfo más que en atmósferas reductoras cuando se pretende que tenga una larga duración [3].

Capitulo-II. Materiales y métodos

2.1 Materias primas empleadas en la obtención del ferromanganeso

Para llevar a cabo las síntesis en los experimentos se emplearon las siguientes materias primas:

- Pirolusita extraída del yacimiento de Margarita de Cambute
- Virutas de aluminio procedente de la INPUD “1^{to} de Mayo”
- Cascarilla de laminación generada en la Empresa Antillana de Acero
- Grafito molido procedente de la fundición en Planta Mecánica
- Escoria resultante del proceso aluminotérmico

Tabla 2.1: Composición química de las materias primas

Pirolusita		Viruta de aluminio		Cascarilla de laminación		Escoria	
Comp.	Cont. %	Comp.	Cont. %	Comp.	Cont. %	Comp.	Cont. %
MnO ₂	76.14	Si	3.5-4.0	Fe ₂ O ₃	20 – 30	SiO ₂	4.60
S	0.01	Fe	0.5-0.6	Fe ₃ O ₄	40 – 60	Al ₂ O ₃	60.00
SiO ₂	5.60	Mn	0.3-0.35	FeO	15 – 20	Fe ₂ O ₃	2.90
Al ₂ O ₃	1.54	Cu	0.5-0.8	Fe	2 - 5	CaO	2.10
CaO	1.35	Mg	0.3-0.5	Fe (Prom.)	70.82	MgO	0.90
Fe ₂ O ₃	1.51	Zn	0.5-0.6	O ₂ (Prom.)	24.18	MnO	26.40
MgO	0.30	Al	Balance	Impurezas	5.00	Na ₂ O	0.76
MnO	0.14	Gafito				S	0.04
K ₂ O	0.24	Comp.	Cont. %			K ₂ O	0.47
P ₂ O ₅	0.02	C	100			PPI	2.83
Na ₂ O	0.47						
PPI	2.08						

2.2 Preparación de la mezcla pirometalúrgica

La pirolusita, el aluminio y el grafito se trituraron en un mortero, a mano, además se tamizó según la granulometría deseada de 2,5 mm en el caso del aluminio, la cascarilla y la pirolusita mientras que el grafito y la escoria se trituraron por debajo de 1,0 mm.



Fig. 2 Mortero para triturar la materia prima



Fig. 3 Tamiz para la separación granulométrica

Luego se pesan las cantidades del mineral, aluminio, cascarilla y escoria (Al_2O_3), y de grafito según la carga del experimento a realizar, se mezclan y se homogenizan durante 45 minutos en un tambor rotatorio.



Fig.4 Tambor rotatorio para el mezclado

2.3 Obtención de la ferroaleación

Para la obtención de la ferroaleación las mezclas se ponen a secar en una estufa de 180 - 200°C por un tiempo aproximado de 1,5 horas para eliminar la humedad y facilitar la temperatura adecuada para el inicio de la reacción.



Fig.5 Estufa para el secado de la mezcla

Secada la mezcla, se coloca una pequeña porción de ella en el crisol de grafito y se inicia la reacción. El resto de la carga se adiciona en pequeñas fracciones debido a que el proceso es muy violento.

La iniciación del proceso se realizó con un electrodo también de grafito, conectado a una fuente de corriente directa de 500A y 80VDC.



Fig.6 Reactor de grafito para aluminotermia



Fig.7 Fuente para iniciar la reacción

Después de verificada la reacción se deja enfriar la mezcla fundida en el crisol hasta que solidifique. Por último se extraen los productos de la reacción del crisol y se separa la escoria de la ferroaleación por inspección visual atendiendo a la apreciable diferencia en la densidad entre ambas.



Fig. 8 Muestra de la escoria y el metal por separado

2.4 Diseño de experimentos

Los experimentos se elaboraron mediante un diseño experimental factorial 2^k que se muestra a continuación.

Variables de Entrada

Variable	Rango de variación
X ₁ - Grafito	0 – 0.1kg
X ₂ - Aluminio	0.40 – 0.45 kg
X ₃ - Escoria	0.10-0.25 kg
X ₄ - Cascarilla	0.10 - 0.20 kg
X ₅ - Pirolusita	1.00 kg

Diseño experimental.

Se elaboró un diseño experimental factorial 2^k aplicado a mezclas utilizando relaciones. La mezcla a evaluar estaba constituida por cinco componentes, el número de relaciones (k) resultó ser 4, por lo que la cantidad de experiencias fue $2^4 = 16$. Se mantuvo como parámetro constante la pirolusita y parámetros

variables las proporciones de grafito, caliza, cascarilla de laminación y aluminio, siendo las relaciones las que se muestran a continuación:

$$Z_1 = \frac{X_1}{X_5} = \frac{m(\text{Grafito})}{m(\text{Pirolusita})} \quad Z_2 = \frac{X_2}{X_5} = \frac{m(\text{Alu min io})}{m(\text{Pirolusita})}$$

$$Z_3 = \frac{X_3}{X_5} = \frac{m(\text{Escoria})}{m(\text{Pirolusita})} \quad Z_4 = \frac{X_4}{X_5} = \frac{m(\text{Cascarilla})}{m(\text{Pirolusita})}$$

Los valores de Z_1 , Z_2 , Z_3 y Z_4 fueron los siguientes:

	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
Nivel mínimo	0	0.40	0.10	0.10
Nivel máximo	0.10	0.45	0.25	0.2

Se establecieron cuatro relaciones, las que se toman como variables, por tanto al aplicar un diseño factorial:

$$N^0 \text{ experimentos} = 2^Z = 2^4 = 16 \text{ experimentos.}$$

Se plantea la condición de normalidad $\sum_{i=1}^s X_i = 1$

La relación entre los diferentes componentes de la mezcla se establece de la siguiente forma:

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = 1$$

$$Z_1 X_5 + Z_2 X_5 + Z_3 X_5 + Z_4 X_5 + X_5 = 1$$

$$(Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + 1) X_5 = 1 \text{ donde: } Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + 1 = R$$

$$X_5 = 1/R, X_1 = Z_1/R, X_2 = Z_2/R, X_3 = Z_3/R \text{ y } X_4 = Z_4/R$$

Se determinan los valores de X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 los cuales no son más que las masas de cada uno de los componentes correspondientes a las ocho experiencias, obteniéndose la matriz del diseño experimental:

Tabla 2.2: Matriz del diseño y masa de cada componente para cada una de las experiencias.

Exp.	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	R	X _{1graf}	X _{2alum}	X _{3escoria}	X _{4casc}	X _{5pirolu}
1	0	0.40	0.1	0.1	1.6	0	0.25	0.063	0.063	0.625
2	0.1	0.40	0.1	0.1	1.7	0.059	0.235	0.059	0.059	0.588
3	0	0.45	0.1	0.1	1.65	0	0.273	0.061	0.061	0.606
4	0.1	0.45	0.1	0.1	1.75	0.057	0.257	0.057	0.057	0.571
5	0	0.40	0.25	0.1	1.75	0	0.229	0.143	0.057	0.571
6	0.1	0.40	0.25	0.1	1.85	0.054	0.216	0.135	0.054	0.541
7	0	0.45	0.25	0.1	1.8	0	0.250	0.139	0.056	0.556
8	0.1	0.45	0.25	0.1	1.9	0.053	0.236	0.132	0.053	0.526
9	0	0.40	0.1	0.2	1.7	0	0.235	0.059	0.118	0.588
10	0.1	0.40	0.1	0.2	1.8	0.056	0.222	0.056	0.111	0.556
11	0	0.45	0.1	0.2	1.75	0	0.257	0.057	0.114	0.571
12	0.1	0.45	0.1	0.2	1.85	0.054	0.243	0.054	0.108	0.541
13	0	0.40	0.25	0.2	1.85	0	0.216	0.135	0.108	0.541
14	0.1	0.40	0.25	0.2	1.95	0.051	0.205	0.128	0.103	0.513
15	0	0.45	0.25	0.2	1.9	0	0.237	0.132	0.105	0.526
16	0.1	0.45	0.25	0.2	2	0.050	0.225	0.125	0.1	0.500

2.5 Caracterización química de las ferroaleaciones

Los análisis químicos fueron realizados en el laboratorio químico de la Empresa Planta Mecánica de Santa Clara, determinándose los elementos carbono, manganeso y silicio. El carbono se realizó por el método gasovolumétrico y el manganeso y silicio por colorimetría.

2.6 Construcción del reactor

Para la construcción del reactor se empleó hormigón de alta alúmina al 80%, el cual se usa en la fabricación de la boquilla de los cubos de vertido, por donde se vierte el metal líquido (a 1600 – 1650° C) de forma intermitente, además hace la función de sellado del cubo cuando no se desea extraer el metal. Este hormigón es el material, de los disponibles en la empresa, de mayor temperatura de fusión (entre los 1900 – 2000° C) [14] y el más factible a nuestro alcance.

El reactor de prueba presentó las siguientes características dimensionales:

- Diámetro medio= 186.5 mm
- Profundidad=250mm
- Espesor de pared=60mm
- Espesor del fondo=110mm
- Volumen=4.5L

Las que son similares a las del crisol de grafito utilizado en la UCLV.

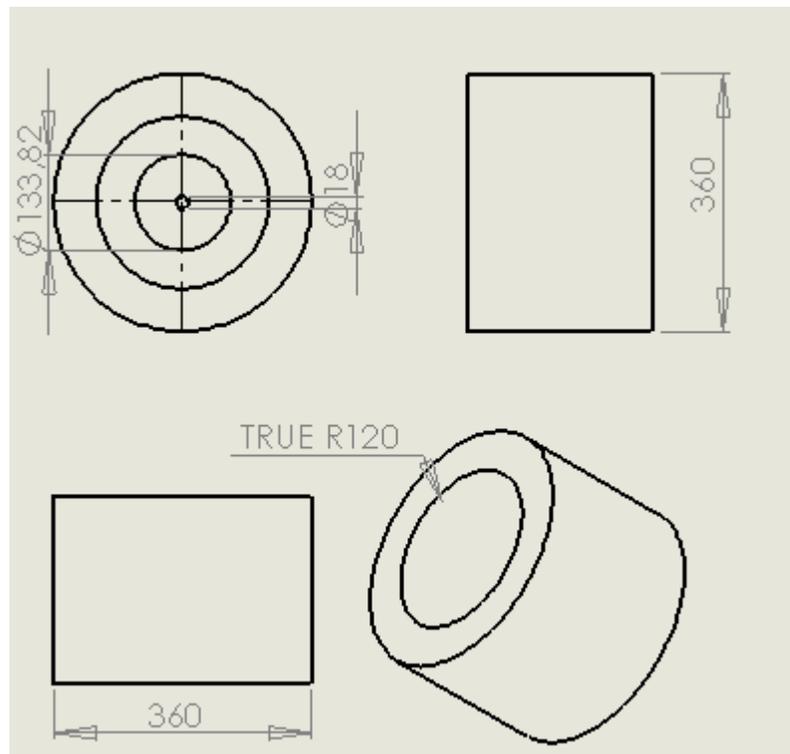


Fig. 9 Plano del reactor

Además como protección, el crisol se introdujo en una pequeña caja metálica con un relleno de mezcla de moldeo entre la caja y el reactor.

En la construcción del reactor, el hormigón refractario se colocó en un molde de madera conformado por varias piezas ensambladas a mano. Las piezas fueron

una caja de machos, una mazarota con tapón que hace la función de macho, una tabla de madera para fondo y además dos mordientes.

Para la preparación del hormigón se utilizó un vagón y dos guatacas siguiendo las siguientes instrucciones [15]:

- Velar porque la mezcladora donde se van a vaciar los sacos este limpia,
- Homogenizar el hormigón en la mezcladora durante 3 min. antes de agregar el agua.
- El agua a adicionar será limpia a temperatura ambiente (25-30 °C) y la cantidad recomendada para este hormigón es de 8 a 9 litros por cada 100 Kg de hormigón.
- La consistencia de la mezcla se comprueba mediante el método de la “bola de mano”; moldeando una bola de material, lanzándola al aire y volviéndola a coger, si se resquebraja (indicio de falta de agua), si se escurre entre los dedos (exceso de humedad). El material dentro de la mano deberá formar una bola más o menos redonda y lisa.
- Una vez realizada la mezcla, iniciar la operación de inmediato, procurando hacerla dentro de los 20 min. siguientes.
- Si por razones de espacio no alcanza a mezclar en una sola operación todo el hormigón que se va a necesitar, hacer otra mezcla y aplicarla de inmediato.
- Para la fabricación in situ se deben utilizar vibradores.
- Después de fundido garantizar un curado adecuado cubriendo con un paño húmedo el moldeable el mayor tiempo posible para alcanzar su resistencia potencial.
- Después de retirar los moldes, garantizar un oreo por 24-48 horas como mínimo a temperatura ambiente.
- Después del tiempo de oreo, garantizar una curva de secado lenta cuya velocidad deberá oscilar entre los 25 y 30° C hasta alcanzar los 110 -

120°C, una vez lograda esta temperatura, mantenerla durante 1 hora por cada pulgada de espesor del revestimiento. Posteriormente, aumentar temperatura hasta 600 - 650° C a una velocidad de calentamiento de 40 a 50°C por hora. Una vez lograda la temperatura antes referida mantener la misma durante tres horas. A continuación, se podrá llevar el revestimiento hasta la temperatura de trabajo.

A continuación se muestra el gráfico que corresponde al tratamiento dado al crisol con la temperatura en función del tiempo.

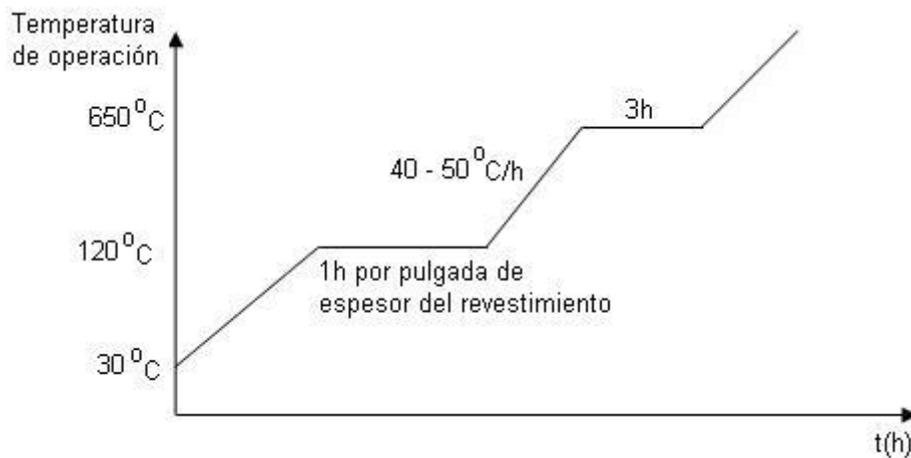


Fig. 10 Curva de secado para el refractario de alta alúmina

Nota: Si durante alguna etapa del proceso de secado se observa salida excesiva de vapor, se debe mantener la temperatura a la cual se detectó este proceso hasta que cese la salida del vapor, luego continuar calentando a la misma temperatura.

En la construcción se utilizó una caja de machos, una mazarota, un tapón y un fondo, todos estos elementos que confeccionaron el molde son de madera, además son utilizados en la fábrica para el moldeo por lo que fueron devueltos después de ser utilizados. El molde quedó de la siguiente forma:

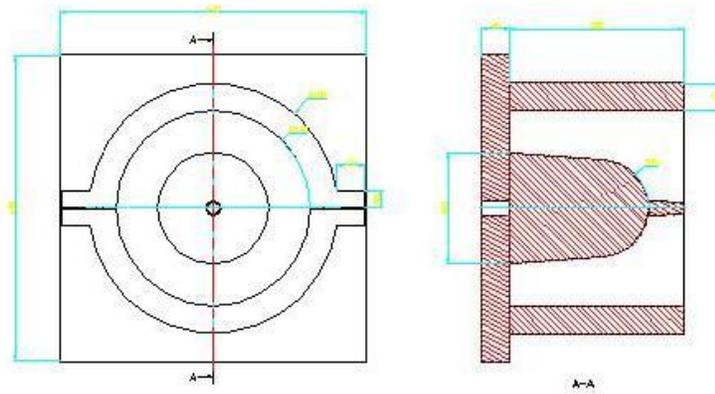


Fig. 11 Plano del molde del reactor

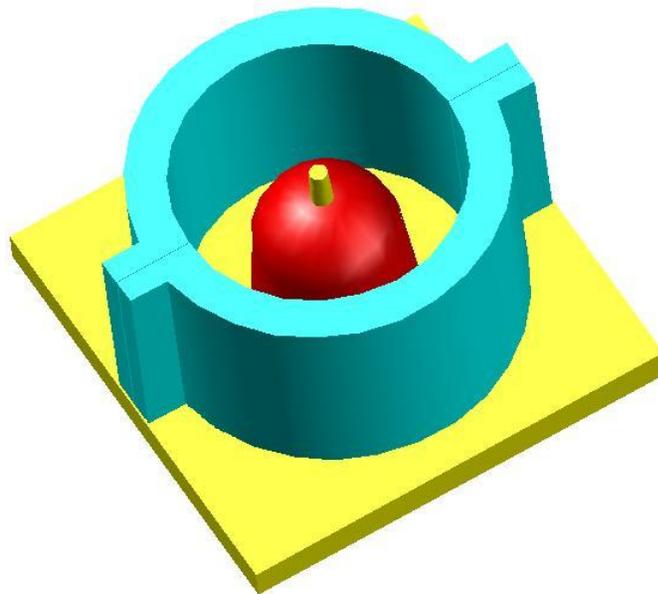


Fig. 12 Molde ensamblado

2.6.1 Evaluación del reactor

Para evaluar el reactor se prepararon dos cargas, las que fueron procesadas por separado, seleccionándose la mezcla que presento mayor rendimiento en cuanto a cantidad de metal, de las que fueron ensayadas en el diseño de experimentos. Fue evaluada la mezcla número 3.

Tabla 2.3 Componentes de la mezcla

Componentes	grafito	aluminio	escoria	cascarilla	pirolusita
Masa(kg)	0	0.273	0.061	0.061	0.606

Capitulo-III Análisis de los resultados

3.1 Calidad de las materias primas.

La reacción química general que representa el proceso de reducción que tiene lugar entre los óxidos metálicos y el aluminio es la siguiente:



Donde M representa el metal que se obtiene y MxOy son los óxidos metálicos presentes en la carga metalúrgica.

La pirolusita con un 76 % de masa de MnO₂ satisface los requerimientos de ser fuente principal de formación del metal por reducción aluminotérmica. Consideramos que el 70 % de ella se reducirá hasta manganeso puro y que el restante 30 % como resultado de la temperatura que se alcanza en el crisol durante las reacciones químicas sufrirá un proceso de tostación y se transformará en MnO y formará parte de la escoria.

El otro componente de la pirolusita el SiO₂ que constituye el 5.6 % de su masa el 90 % se reducirá por la acción del aluminio formando Si puro que irá a formar parte del metal y Al₂O₃ que formará parte de la escoria, el restante 10 % del SiO₂ irá directamente a la escoria. El resto de los elementos como el óxido de hierro, el aluminio y el calcio están presentes entre un 1.35 – 1.54 %. Con este contenido de elementos consideramos que la ley de este mineral permite obtener aleaciones de un elevado contenido de manganeso

La cascarilla de laminación está constituida principalmente por una mezcla de óxidos de hierro: wustita (FeO), hematites (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) y hierro metálico. El contenido de Fe es del 68,8 % (Fe²⁺ = 51,4 %, Fe³⁺ = 10,2 % y Fe⁰ = 7,2 %).

Para facilitar los cálculos asumimos que el 68 % del contenido de hierro en la cascarilla está en forma de Fe₂O₃ por tanto:

$$68.8 \cdot 160 / 112 = 98.24\%$$

El 99 % de la cascarilla se reducirá a Fe puro y formará parte del metal el 1 % restante formará parte de la escoria en forma de FeO.

Esta escoria la introducimos en la carga para que cumpla el rol de hacer menos violentas las reacciones de oxidación del aluminio.

El grafito tiene un 100% de C.

3.2 Resultados del diseño de experimentos

Una vez procesadas las 16 mezclas previstas en el diseño de experimentos, se presenta en la tabla 3.1 una valoración cualitativa de los resultados del mismo.

Tabla 3.1: Descripción del desarrollo de los experimentos y sus resultados

# de Exp	Desarrollo	Resultado
1	Ardió con gran intensidad no hubo que vaquetearla con el palo, solo arrastrar con este las mezclas que quedaban en el borde superior, que no eran muchos.	El cono de metal se quebró, era bastante frágil el metal quedó bien separado de la escoria, no aparecía mezcla sin reaccionar, la escoria se ve a simple vista refractaria parece una cerámica. Cuando fundió en la superficie se formó como un precipitado carmelita oscuro, como si fuera una resina. En el interior surcos que parecen provocados por los gases.
2	Encendió bien pero después se hizo lento la reacción, hubo que removerlo con el palo dos veces y después fundió bien.	La escoria quedo hueca por dentro y llena de burbujas de gases, sin embargo por el exterior quedo lisa, fue como si creara un balón de aire alrededor del metal, muy buena superación de la escoria y el metal.
3	Ardió con facilidad con gran energía de forma violenta (buena para una carga).	Salió como un cono macizo, enterizo. El metal quedo todo unido, compacto con forma de cono truncado. Pero al golpearlo era frágil, y se partía. La escoria dura, difícil de partir amarilla en el interior con poca porosidad, con alguna caverna interior alargada como de gases.
4	Al principio fue lento, también hubo que agitarlo con un palo para que se estabilizara la reacción.	El metal salió partido en 3 trozos, cada uno de ellos bastante sólidos, y otros trocitos pequeños, puede decirse que un poco frágil pero no mucho. La escoria de color oscuro y carmelitosa en el interior, porosa con grandes cavidades de gases en el interior. Había un gran % que salió totalmente suelta como si gran parte de la mezcla no hubiese reaccionado. En general es muy frágil.

5	Prendió muy bien, encendió con gran intensidad	El cono salió enterizo, hubo que golpearlo para que se partiera, el metal salió enterizo pero se quebró en varios pedazos, significa que ambos son frágiles, no tenían polvillo. La escoria amarilla, fuerte, cerámica (en cambio el metal arriba con profundos poros $\approx \varnothing 2$ mm).
6	Encendió con dificultad, hubo que remover bastante con palo y agregar la mezcla en proporciones muy pequeñas para que se mantuviera la reacción.	Al extraerlo quedó un cono enterizo y una apreciable cantidad de mezcla suelta, como si no hubiese reaccionado y una cáscara de escoria separarla de la superficie del cono. El cono de metal entero pero agrietado. La escoria que rodeaba el metal amarillita y había como otro globo de escoria hueca encima.
7	Reaccionó bien con buena intensidad. Se utilizó el palo solo para agregar la mezcla que quedaba en las paredes.	Salió un cono enterizo bien conformado y en el fondo trocitos de metal suelto de ≈ 5 mm. La escoria dura, refractaria, amarilla, aparecía mezcla sin reaccionar, ambas resultarían frágiles principalmente el metal.
8	La mezcla encendió con facilidad e intensidad, a medida que terminamos de echar los componentes restantes parecía que estaba apagada, pero no era así, cuando concluimos de echar toda la mezcla, y agitamos con un palo siguió ocurriendo la reacción con gran intensidad.	Salió un cono entero con algunos pedazos de escoria de la parte superior desprendidos. Salió un ovalo poroso de metal y tenían pedazos de escoria impregnados con pequeñas partículas de metal, (como minutas góticas) que no se podían separar. La escoria era oscura muy frágil y no se ve como una cerámica.
9	Reaccionó rápidamente con intensidad, una llama grande salió del recipiente. Solo se uso el palo para empujar al centro de la reacción la mezcla que quedaba por la orilla sin reaccionar.	Muy quebradizo el cono, salió toda la escoria como el metal, bien separados uno del otro. El metal (en trozos) se quebró, brillante con listas lilas, rojas y amarillas como un arcoíris. La escoria amarilla parece como un abanico. Tenía trocitos de metal (escamitas) que no se pudo extraer.
10	Ardió con facilidad y con relativa intensidad, pero en los bordes del crisol quedó un poco de mezcla sin reaccionar	Cuando se sacó el metal una buena parte de los materiales no habían reaccionado. El metal salió quebradizo y dentro de la escoria había bolitas aisladas de $\approx \varnothing 10$ mm de metal y tenían pequeñas partículas impregnadas. La escoria con aspecto cerámico.
11	La mezcla encendió con facilidad y ardió con intensidad	El cono salió enterizo con algunos trocitos de escoria suelto y parte de la mezcla sin reaccionar. Unas bolitas carmelita oscuro como gotas. El conito de metal salió enterizo, solido, pero en la parte superior con orificios como de gases profundos más de 10 mm, de diámetro entre 1 y 3 mm. La escoria dura, a simple vista, amarilla como una cerámica.

12	Demoró en encenderse hubo que baquetear con el palo, pero después fue intensa y estable el encendido, con el palo se trato de incorporar la mezcla que quedaba alrededor del crisol en la parte superior, pero siempre hubo alguna que no reaccionó.	Salió un cono enterizo y mucha mezcla sin reacción, había hasta limalla de aluminio, escoria de mal aspecto, gris, impregnada de gota de metal, de todas formas tenía una corteza refractaria, dura. Había que triturlarla para extraer gotas de metal, alrededor del metal había una corteza de escoria de unos 2 mm que fue difícil desprenderla hubo que golpearlo y sepáralo.
13	La reacción fue intensiva ardió fácil.	Salió un cono enterizo, con alguna escoria desprendida del mismo y una pequeña parte de la misma que no reaccionó. La escoria gruesa, amarilla, refractaria espesor ≈ 25 mm.
14	Difícil encendido, hubo que remover bastante con el palo, para que ardiera con intensidad, lo cual ocurrió a los pocos segundos pero siempre quedo parte de la mezcla sin arder.	Salió el cono bien formado, enterizo, con algunas escorias desprendidas y un % apreciable de mezcla que no reaccionó, que parece pirolusita. El metal muy quebradizo y muy brillante. La escoria con apariencia de una cerámica amarilla con buen aspecto refractario. Se aprecia buena superación del metal de la escoria. Había muchos trocitos chiquitos del metal dentro de la parte suelta de la escoria.
15	Encendió y ardió bien.	El cono salió entero y el metal se separó solo de la escoria, salió compacto hecho un conito, semicónico en la parte superior con pequeñísimos poros. La escoria fuerte, cerámica y amarilla.
16	Demoró un poco en empezar, hubo que baquetear con el palo, cuando empezó fue una llamarada alta, de gran intensidad, que reaccionó establemente, pero siempre hubo mezcla en los bordes que no reaccionó.	Salió un conito de metal con escoria incrustada de 1.5 mm de espesor. Mucho polvillo y la escoria impregnada de trocitos de metal o sea mala separación del metal.

Como se describe en la tabla 3,3 los experimentos que tienen incluido el grafito (carbono), presentan dificultades en el encendido y durante el desarrollo de la reacción en las cuales fue necesario remover la mezcla con un palo para que reaccionara la mayor cantidad posible y aún así siempre quedó mezcla sin reaccionar, no siendo así en las cargas que no contienen grafito (carbono) que encendieron bien y se comportaron de forma correcta en el resto de la reacción.

Después de separar el metal de la escoria, en una balanza se determina la masa resultante de cada experimento, los que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.2: Resultado del diseño de experimentos

Experimento	Metal (g)	Escoria (g)	Polvillo (g)	Total (g)	Pérdida (g)
1	233.5	664.7	17.5	915.7	84.3
2	178	630	38	847	153
3	244	615	0	859	141
4	179	601	0	780	220
5	166	675.5	0	841	158.5
6	146.6	617.3	81.4	845.3	154.7
7	253	646.7	3.8	903.5	96.5
8	171	609	49	829	171
9	208.5	658.7	12	879.2	120.8
10	234	579	84.5	898	102
11	247.5	664.4	12.5	924.4	75.6
12	198.5	584.4	106.5	889.4	110.6
13	221.5	674	25.2	920.7	79.3
14	181.4	626	79.5	886.9	113.1
15	256.3	631.5	15.5	903.3	96.7
16	193	581.4	56.4	830.8	169.2

Los resultados de la tabla muestran que los experimentos que no contienen carbono presentan mayor rendimiento en cuanto a cantidad de metal (g). Siendo el 11, 7, 15 los que mejores resultados presentaron de forma ascendente de acuerdo al orden en que se describe.

A cada uno de los experimentos se le realizó, en el laboratorio de Planta Mecánica de Santa Clara, análisis químico. El Mn y silicio se le determinó a todas las muestras y el carbono sólo a aquellas en las que se adicionó grafito. Los resultados se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.3: Resultados de los análisis químicos.

Exp	Mn %	Si %	C %
1	44.66	20.01	-
2	66.60	10.60	0.30
3	57.375	14.72	-
4	61.05	12.80	0.92
5	55.44	14.35	-
6	69.60	10.63	0.36
7	59.06	16.59	-
8	48.80	16.04	0.56
9	48.00	12.52	-
10	57.60	14.76	0.80
11	48.80	17.71	-
12	50.40	14.27	0.88
13	51.60	13.57	-
14	55.20	12.82	2.20
15	45.60	17.92	-
16	44.86	20.40	1.92

Los resultados de la tabla 3,5 muestran en los análisis, de forma general, que el mayor % de Mn lo presentaron las mezclas que contenían grafito (carbono), donde el contenido de Mn llega a alcanzar un valor de 69 % en la mezcla 6. El contenido de carbono varió entre 0,3 – 2,2% para las aleaciones analizadas, comprobándose la posibilidad de obtener una aleación de medio carbono mediante aluminotermia.

El diseño de experimento fue procesado mediante el software STATGRAPHICS OCenturion v15.1.0.2, se seleccionaron como variables dependientes las siguientes:

- Y_1 : Cantidad de FeMn (g)
- Y_2 : Cantidad de Escoria (g)
- Y_3 : Contenido de carbono (%)

Para la variable Y_1

$$Y_1 = -43,4508 \cdot Z_1 + 4,82742 \cdot Z_2 + 21,6477 \cdot Z_4 \quad R^2_{aj.} = 98,9333\%$$

En la ecuación del modelo se aprecia que se obtiene un modelo con un 98,9% de ajuste, donde la mayor influencia la ejerce la relación Z_2 , debido al efecto reductor del aluminio en el proceso.

También se observa que la relación Z_1 ejerce una influencia negativa sobre la cantidad de FeMn. En las mezclas donde se adicionó grafito las mayores dificultades se presentaron durante el encendido de la mezcla, el cual se tornaba difícil, pudiendo estar motivado por el hecho de que la reacción del carbono con los óxidos de hierro y manganeso son endotérmicas (ver ecuaciones XI y XII) lo cual hace que se consuma una determinada cantidad de energía afectando la reducción y por ende la cantidad de metal producida.



Por otro lado la relación Z_3 no resultó estadísticamente significativa para un 95% de confianza, lo cual puede deberse a que la escoria se adiciona como componente inerte para controlar la velocidad de reacción, motivo por el cual tiene una influencia negativa aunque no significativa.

Para la variable Y_2

$$Y_2 = -44,5594 * Z_1 + 14,7232 * Z_2 + 0,593501 * Z_3 + 9,74694 * Z_4 \quad R^2_{aj.} = 99,1522\%$$

En este caso también se obtiene un modelo con un R^2 ajustado del 99%, donde de igual manera la mayor influencia la ejerce la relación Z_2 , debido a que es el reductor y en la medida que aumente el nivel de reducción de los óxidos metálicos aumenta la cantidad de escoria producida. La relación Z_1 , al igual que el caso anterior también resultó negativa, pero la relación Z_3 en este caso si fue positiva debido a que la escoria adicionada pasa directamente a la escoria.

Para la variable Y_3

$$Y_3 = 4,93358 * Z_1 + 1,43591 * Z_2 - 6,60552 * Z_4 \quad R^2_{aj.} = 96,5849\%$$

En el caso de la variable independiente Y_3 (%Mn) se obtuvo un modelo con un ajuste del 96%, el cual también se considera adecuado, donde la componente más significativa sigue siendo la relación Z_2 . En el caso de la relación Z_3 no resultó significativa y la relación Z_4 ejerce una acción negativa por ser la cascarilla el portador del hierro, donde en la medida en que aumente el contenido de hierro en el metal debe tenerse una disminución en el contenido de Mn. Por otro lado la

relación Z_1 ejerció un efecto positivo aunque con un bajo nivel de significación. Todos los datos del procesamiento estadístico se muestran en el anexo 1.

3.3 Evaluación del crisol

Para realizar la valoración del crisol, se realizaron dos coladas, seleccionándose el experimento 3. La reacción transcurrió sin dificultades, de manera similar a la forma en que ocurre en el reactor de grafito.

En la evaluación del crisol, sólo se observaron algunas dificultades a la hora de sacar el material resultante de la reacción, principalmente una pequeña porción de escoria que quedó adherida a las paredes del reactor causando un leve deterioro en las mismas. Esto pudo estar motivado por la extracción, en caliente, de los productos del reactor, lo cual no permitió la separación de los productos debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica.

A continuación se muestran las fotos del reactor después de realizar los experimentos:



Fig. 13 El reactor después de la primera reacción



Fig.14 El reactor después de la segunda reacción

Una vez extraídos los productos de la reacción se pudo apreciar que la separación del metal de la escoria no fue total, quedando una parte dispersa dentro de la escoria producto de que la temperatura de precalentamiento de la mezcla pirometalúrgica fue un poco baja y la reacción se hizo algo lenta al inicio, por otro lado también pudo influir el hecho de que se fundió sólo una carga lo que no calentó totalmente el reactor.

3.5 Valoración económica

Para conocer si es factible llevar a escala productiva esta experiencia realizaremos una valoración económica del proceso aluminotérmico para la obtención de ferromanganeso. Proponemos la creación de una Planta con una producción total anual de 100 Toneladas de productos (metal y escorias), donde por cada tonelada producida 0,280 t son de FeMn y 0,72 t son de escoria.

Para el montaje de la Planta Piloto se requieren las inversiones siguientes

Tabla 3.4: Inversiones requeridas para el montaje de la Planta Piloto [16]

Inversión	CUC	CUP
Acondicionamiento del local	10000	5000
Reactor aluminotérmico	1000	2000
Instalación para el lavado del aluminio	300	500
Equipo de soldadura pequeño	150	15
Estufa	10000	1000
Polipasto o grúa	4000	400
Balanza mecánica de hasta 100 kg	1500	150
Bandejas	50	200
Molino de martillo	4500	450
Trituradora de aluminio	8000	800
Tamizadora	1000	1100
Molino de mandíbula	0	2500
Mezcladora	2800	850
Fondo de maniobra inicial	3000	20000
Total	46300	34965
Total en CUC (Considerando CUP/25)	47698,6	

El consumo de energía de los equipos de quebrantamiento y pulverización se realiza a partir de los índices de trabajo de Bond (W) para los diferentes materiales, considerando que se trabaja en circuito cerrado con clasificación de control.

Tabla 3.5: Valores de índice de Bond para las diferentes materias primas

<u>Mineral</u>	W (kW.h/ton)
Cromita	17.5
Caliza	17.52
Fluorita	17.52
FeMn	11.48
FeCr	11.48
Escoria	4.56
Pirolusita	18.4

Para el resto de los equipos utilizados en la planta el consumo de potencia es el siguiente:

Tabla 3.6: Consumo de energía de los equipos a utilizar en la Planta Piloto

Equipo	Consumo (kW.h/ton)
Mezclador	11.76
Tamizado	2.5
Peletizadora	25
Trituración aluminio	11
Lavado alumino	130
Estufa	400

Costo de las materias primas

Dentro de los gastos operacionales tenemos el costo de materias primas, para ello basaremos el análisis en la obtención de la muestra 4, la composición de la misma se muestra en la (Tabla 3.7)

Tabla 3.7: Componentes de la muestra 4.

Pirolusita	Escoria	Aluminio	Cascarilla	Grafito
0.556	0.139	0.250	0.056	0

Como resultado de la experiencia se obtuvieron 253 g de ferromanganeso, y 650 g de metal. En total 903 g de productos.

Para obtener una tonelada de productos:

$$\text{Aluminio} = 0.25 * 1.08 = 0.27675$$

$$\text{Cascarilla} = 0.056 * 1.08 = 0.0615492$$

$$\text{Pirolusita} = 0.556 * 1.08 = 0.615492$$

$$\text{Total} = 1.08$$

En la (Tabla 3.8) se muestra el costo de la materia prima

Tabla 3.8: Costo de materias primas para la producción de 1ton. de ferroaleación y escoria.

Materia prima	norma de consumo (t)	precio cup/t	precio cuc/t	Importe cup/t	Importe cuc/t
aluminio	0,27675	1300	546	359,775	151,1055
escoria	0,1260873	0	0	0	0
cascarilla	0,061992	37,5	0	2,3247	0
pirolusita	0,615492	132	263	81,244944	161,874396
Total	1,0803213			443,344644	312,979896

2. Consumo de energía eléctrica

En el consumo de energía eléctrica se tomaron en consideración los índices de BOND de los minerales y el consumo de potencia de los equipos y los resultados se expresan en la (Tabla 3.9)

Tabla 3.9: Gastos de electricidad

Materia prima	norma de consumo (t)	In. Bond kW.h/ton	Tamizado (kW.h/ton)	Lavado (kW.h/ton)	Consumo (kW.h)	Mezclado (kW.h)	Estufado (kW.h)	Total (kW.h)
pirolusita	0,615492	18,4	2,5		12,8637828			
escoria	0,1260873	17,52	2,5		2,524267746			
aluminio	0,27675	11	2,5	130	39,713625			
cascarilla	0,615492		2,5		1,53873			
Total	1,0803213				56,6404055	12,7045785	432,12852	501,473504

3. Gastos en fuerza de trabajo

Proponemos que la Planta tendrá una mano de obra compuesta por 5 trabajadores que devengarán un salario mensual de \$ 500.

Tabla 3.10: Gastos en la fuerza de trabajo

Gastos de Fuerza de Trabajo Directa	cantidad de trabajadores	producción horaria por trabajador (t /año)	pago por trabajador o la hora (en cup)	Costo de la fuerza de trabajo (cup/t)
Salarios	5	0,041	2,6	317,073171
Vacaciones (9.09%)				28,8219512
Impuesto por utilización de fuerza de trabajo (12.5%)				39,6341463
Contribución a la seguridad social (5%)				15,8536585
Total gastos en salario				401,382927

Tabla 3.11: Gastos por equipamiento

Equipos a depreciar	Moneda	Precios adquisición equipos	Tasa de depreciación -10%	tasa costos indirectos1/100	Costos indirectos (CUC)	Costos indirectos (CUP)
Reactor aluminotérmico	CUC	1000	0,1	0,01	1	
	CUP	2000	0,1	0,01		2
Instalación lavado aluminio	CUC	300	0,1	0,01	0,3	
	CUP	500	0,1	0,01		0,5
Estufa	CUC	10000	0,1	0,01	10	
	CUP	1000	0,1	0,01		1
Equipo de soldadura	CUC	150	0,1	0,01	0,15	
	CUP	15	0,1	0,01		0,015
Balanza	CUC	1500	0,1	0,01	1,5	
	CUP	150	0,1	0,01		0,15
Polipasto	CUC	4000	0,1	0,01	4	
	CUP	400	0,1	0,01		0,4
Molino martillo	CUC	4500	0,1	0,01	4,5	
	CUP	450	0,1	0,01		0,45
Bandejas	CUC	50	0,1	0,01	0,05	
	CUP	200	0,1	0,01		0,2
Tamizadora	CUC	1000	0,1	0,01	1	
	CUP	1100	0,1	0,01		1,1
Molino de mandíbula	CUP	2500	0,1	0,01		2,5
Mezcladora	CUC	2800	0,1	0,01	2,8	
	CUP	850	0,1	0,01		0,85
Trituradora de aluminio	CUC	8000	0,1	0,01	8	
	CUP	800	0,1	0,01		0,8
Total					33,3	9,965

Tabla 3.12: Gastos administrativos

Otros costos indirectos	Moneda	Gasto anual	Tasa costos indirectos 1/100	Importe	
				CUC	CUP
Gastos por reparación y mantenimiento (10% del precio de los equipos)	CUC	3330	0,01	33,3	
	CUP	996,5	0,01		9,965
Gastos por herramientas menores	CUC	150	0,01	1,5	
	CUP	300	0,01	3	
Gastos de teléfono	CUP	400	0,01		4
Energía eléctrica de oficina	CUP	800	0,01		8
Material de oficina	CUC	70	0,01	0,7	
	CUP	200	0,01		2
Salario indirecto: supervisor	CUP	4800	0,01		48
Administrador	CUP	5400	0,01		54
Total				38,5	125,965

CUP: $443,344644+45,1326154+401,382927+9,965+125,965= 1025.8$

CUC: $312,979896+33,3+38,5=384.78$

Gastos por ensayos de certificación

Se considera como gasto por concepto de certificación el 5% del costo de producción: 51,29 CUP/t y 19,24 CUC/t.

Gasto total por tonelada de producto: CUP: 1077,09 y CUC: 404,019

Considerando todos los gastos en CUC al cambio 1cuc=25 cup

Se tiene que el costo total es de 447,1 CUC/ton producto

Si se producen 28 toneladas de metal por año y 72 toneladas de escoria por año.

El costo de las 100 toneladas es de $447,1 \times 100 = 44710$ CUC

Las empresas cubanas venden sus producciones a un 20% por encima del costo de producción, se obtendrán los siguientes indicadores económicos:

Ventas	53652 CUC
Costos	44710 CUC
Ganancia	8942 CUC
Inversión inicial	47698,6 CUC
VAN	5910,90 CUC
PRD	5,33 años

En estas condiciones la inversión se recupera en 5,33 años, produciendo beneficios de 5910,9 CUC.

Pero si los productos se venden por separado y de acuerdo a los precios en el mercado mundial se tendrán los siguientes resultados:

El precio del FeMn bajo carbono está por encima de los 1500 USD (unos 1250 CUC) y el de los polvos abrasivos, con estas características, alrededor de los 700 USD (unos 583 CUC).

FeMn: $28 \times 1250 = 35000$ CUC

Abrasivo: $72 \times 583 = 41976$ CUC

Para un total de 76976 CUC/año

Ventas	76976 CUC
Costos	44710 CUC
Ganancia	32266 CUC
Inversión inicial	47698,6 CUC
VAN	145744,04 CUC
PRD	1,48 años

Como puede apreciarse los indicadores económicos mejoran considerablemente, recuperándose la inversión en un período de tiempo menor a 1,5 años y con un beneficio económico muy superior.

El cálculo de los indicadores económicos en estas dos situaciones diferentes asegura el éxito de la inversión desde el punto de vista económico demostrando que es factible realizar esta inversión para acometer estas producciones en Cuba.

Conclusiones

1. Las cargas metalúrgicas conformadas a partir del diseño de experimento permitieron obtener ferroaleaciones con contenidos de manganeso entre 44 y 69 % mediante procesamiento aluminotérmico.
2. La adición de grafito a las mezclas piriometalúrgicas, dificulta el proceso de encendido de las cargas, no obstante permite la obtención de aleaciones de manganeso con contenidos de carbono entre 0,3 - 2,2 %, factibles de emplear en la formulación de consumibles de soldadura.
3. Las mezclas formuladas sin grafito presentaron un desempeño tecnológico superior a las mezclas que lo contenían, resultando más eficiente el proceso de separación metal – escoria.
4. El crisol fabricado, utilizando hormigón de alta alúmina (80%), permite la obtención de ferroaleaciones de manganeso mediante procesamiento aluminotérmico, observándose bajo nivel de adherencia del material fundido a las paredes del reactor.
5. El montaje de una Planta Piloto para la producción de 100 toneladas de FeMn bajo carbono y escorias abrasivas, vendiendo sus producciones a un 20% superior al costo de producción es económicamente factible, permitiendo recuperar la inversión en 5,33 años con un VAN de 5910,9 CUC.

Recomendaciones

1. Construir y evaluar, mediante procesamiento aluminotérmico de pirolusita, un crisol de hormigón refractario de mayor capacidad.
2. Evaluar las ferroaleaciones, de medio carbono, obtenidas en la fabricación de la carga aleante de un consumible de soldadura destinado al recargue de piezas.

Bibliografía

1. Lineamientos de la POLÍTICA ECONÓMICA Y SOCIAL DEL PARTIDO Y LA REVOLUCIÓN. VI congreso del P.C.C. Lineamientos 87, 116 y 118. Aprobado el 18 de abril de 2011.
2. Bravo Pérez, Y. Desarrollo de materiales abrasivos para la industria cubana. Trabajo de diploma. UCLV. 2009-2010
3. Aranguren, F., Mallol, A., "Siderurgia", Editorial Dossat, Madrid, España, 1963, pp. 7, 8, 13, 14, 197 – 203, 206, 449 – 454, 479 – 591, 500 – 502. 1
4. Konstsitkova, V. P. et al.: Estudio de la posibilidad de utilización de escorias de la producción de ferroaleaciones para la fusión de fundentes contentivos en manganeso. Memorias de la V Conferencia "Metalurgia del manganeso". Nikopol. 1991.
5. Perry, R., Chemical Engineers Handbook. 1999: editorial McGraw – Hill Handbooks.
6. Grichenko, S. G. et al.: Sobre la interrelación de la composición químico-mineralógica y la reductibilidad de minerales de manganeso de diferentes yacimientos. IZVESTIA Academia de Ciencias. No3 del 1991.
7. Andec, A.d.E. *Recursos útiles sobre Acero y Hierro para la construcción* Available from: <<http://www.editum.org/autor=-.html>>
8. Grichenko, S. G. et al.: Sobre la interrelación de la composición químico-mineralógica y la reductibilidad de minerales de manganeso de diferentes yacimientos. IZVESTIA Academia de Ciencias. No3 del 1991.
9. www.cometalsa.com/download.php?id=1281
10. <http://www.ferroatlantica.es/index.php/es/silicomanganesofa>
11. <http://autlan.com.mx/wp/portfolio/silicomanganeso-6265/>
12. Rodríguez, E., et. Al., "Estudio de la obtención de níquel metálico por aluminotermia", Informe de Investigación Terminada, Centro de

Investigaciones de Soldadura, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, 1 995, pp. 1 – 3.

13. García Zayas, Jesús. Soldadura y Tecnologías de Unión. N013. Enero-Febrero 1992. p 55-56
14. Schlackenaelas Slag atlas. Edited by the Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen M.B.H. Dusseldorf. 1981
15. Instrucción para el uso del hormigón 85% Al_2O_3 . Norma interna. Planta Mecánica. Santa Clara. 2008.
16. Propuesta de proyecto para el montaje de una Planta Piloto de fundentes de soldadura. Centro de Investigaciones de Soldadura, Taller Eduardo Reyes Canto. UCLV. Mayo. 2013

Anexos

Anexo 1: Procesamiento estadístico mediante el software STATGRAPHICS 0Centurion v15.1.0.2

Regresión Múltiple - FeMn

Variable dependiente: FeMn (kg)

Variáveis independientes:

Z1 (kg)

Z2 (kg)

Z3 (kg)

Z4 (kg)

		<i>Error</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimación</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Z1	-43,4508	11,1679	-3,89067	0,0021
Z2	4,82742	0,449808	10,7322	0,0000
Z3	-0,692222	0,465196	-1,48802	0,1625
Z4	21,6477	11,0181	1,96474	0,0730

Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	697868,	4	174467,	348,55	0,0000
Residuo	6006,65	12	500,554		
Total	703874,	16			

R-cuadrada = 99,1466 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 98,9333 por ciento

Error estándar del est. = 22,3731

Error absoluto medio = 15,8108

Estadístico Durbin-Watson = 2,23314

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = -0,151872

Regresión Múltiple - Esc

Variable dependiente: Esc (kg)

Variables independientes:

Z1 (kg)

Z2 (kg)

Z3 (kg)

Z4 (kg)

		<i>Error</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimación</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Z1	-44,5594	29,8796	-1,4913	0,1617
Z2	14,7232	1,20345	12,2342	0,0000
Z3	0,593501	1,24462	0,476853	0,06420
Z4	9,74694	29,4787	0,330643	0,07466

Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	6,29666E6	4	1,57417E6	439,34	0,0000
Residuo	42996,6	12	3583,05		
Total	6,33966E6	16			

R-cuadrada = 99,3218 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,1522 por ciento

Error estándar del est. = 59,8586

Error absoluto medio = 48,7955

Estadístico Durbin-Watson = 1,60464

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,0894088

Regresión Múltiple - Mn

Variable dependiente: Mn (%)

Variáveis independientes:

Z1 (kg)

Z2 (kg)

Z3 (kg)

Z4 (kg)

		<i>Error</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimación</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Z1	4,93358	5,15174	0,957652	0,3571
Z2	1,43591	0,207495	6,9202	0,0000
Z3	-0,0413555	0,214594	-0,192715	0,8504
Z4	-6,60552	5,08263	-1,29963	0,2181

Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	45505,7	4	11376,4	106,81	0,0000
Residuo	1278,19	12	106,516		
Total	46783,9	16			

R-cuadrada = 97,2679 porciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 96,5849 porciento

Error estándar del est. = 10,3206

Error absoluto medio = 7,28858

Estadístico Durbin-Watson = 1,55833

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,042635