



Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas
Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial
Centro de Investigaciones de Soldadura



TRABAJO DE DIPLOMA

Aprovechamiento de residuos industriales para la
obtención de aleaciones de hierro y escorias

Autor: Danielvis Machado Pérez

Tutor: Dr. Lorenzo Perdomo González

MSc. István Gómez Ríos

Consultante: Dr. Amado Cruz Crespo

Año 2016

PENSAMIENTO

“La verdadera ciencia enseña, por encima de todo,
a dudar y a ser ignorante”.

Miguel de Unamuno

AGRADECIMIENTOS

- Primeramente agradecer a dios por darme salud y fortaleza para afrontar gran parte de los retos que me trazó y que la vida me pone a prueba.
- Agradecer a mi familia por el soporte incondicional que me dan, en forma muy especial a mis padres, Ana María y Máximo Eddy, quienes me brindaron su amor incondicional, me educaron y formaron como persona; por su ejemplo de lucha y honestidad, a ellos les debo mi vida y les dedico este trabajo.
- Agradecer a mi hermano Deivi, a mi abuelo Miguelito, que donde quiera que esté me está velando y apoyando para que todo me salga bien y a mi tío Tony por su apoyo en todos estos años de sacrificio.
- Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Lorenzo Perdomo González por su constante apoyo y asesoramiento en todos los aspectos de la investigación y elaboración de esta Tesis, así como por la confianza depositada en mí.
- Gracias a mi amigo, MSc. István Gómez Ríos, por tomar gran parte de su tiempo para que pudiera salir este trabajo a tiempo.
- Gracias a mis compañeros de clases, a su lado hicieron que el tiempo en la Universidad fuese mucho más placentero.

A todos los que de alguna manera hicieron posible que pueda llevar a cabo mi tesis de grado, simplemente MUCHAS GRACIAS!!!

RESUMEN

En el trabajo se estudia la obtención de aleaciones de hierro y escorias, a partir de residuos sólidos industriales, mediante procesamiento aluminotérmico. La conformación de las mezclas pirometalúrgica se estudia mediante el uso de un diseño de experimentos de tipo Mc Lean Anderson, donde las variables dependientes fueron, cenizas de fondo (generadas de la combustión de petróleo), virutas de aluminio y grafito, manteniéndose constante la cantidad de cascarillas de laminación. Las variables respuesta fueron las cantidades de metal y de escoria obtenidas.

Las aleaciones obtenidas tienen contenidos de silicio (0.79 - 1.78 %), aluminio (1.94 - 6.76 %) y C (0.59 - 2.44 %), las que contienen además los elementos de aleación (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W) entre (1.05 - 3.24 %), valores importantes en la fabricación de piezas. Los rendimientos de metal y de escoria fueron entre (48,50 – 92,83 %) y (49,93 – 96,85 %) respectivamente.

SUMMARY

At work we study obtaining alloys of iron and slag from industrial solid waste by aluminothermic processing. The formation of the pyrometallurgical mixtures is studied by using the experiments design of type Mc Lean Anderson, where the dependent variables were, bottom ash (generated by the combustion of petroleum), aluminum shavings and graphite, keeping constant the amount of lamination husk. The response variables were the amounts of metal and slag obtained.

The alloys obtained have silicon contents (0.79 - 1.78 %), aluminum (1.94 - 6.76%) and C (0.59 - 2.44 %), which also contain the alloying elements (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co and W) between (1.05 - 3.24 %), important values in the manufacturing of parts. Yields of metal and slag were between (48,50 – 92,83 %) and (49,93 – 96,85 %) respectively.

Tabla de contenidos

Introducción.....	1
Problema a resolver.....	2
Hipótesis.....	2
Objetivo General.....	2
Objetivos específicos.....	2
Tareas a desarrollar.....	2
Capítulo I. Revisión bibliográfica.....	3
1.1 Aceros y fundiciones.....	3
1.1.1 Aceros.....	3
1.1.2 Fundición	6
1.2 Residuales industriales como materias primas	9
1.2.1 Cascarillas de laminación.....	9
1.2.2 Cenizas de combustión de petróleo	11
1.2.3 Aluminio	13
1.3 Aluminotermia.....	15
Capítulo II. Materiales y métodos	17
2.1 Materias primas. Características.....	17
2.2 Preparación de las materias primas.....	18
2.3 Formulación de las cargas.....	19
2.4 Obtención de las aleaciones.....	22
2.5 Caracterización de las aleaciones	23
2.5.1 Caracterización química.....	23
2.5.2 Ensayo de dureza	24
2.6 Caracterización de las escorias	24
Capítulo III Análisis de resultados.....	26
3.1 Análisis del potencial de las materias primas.....	26
3.1.1 Cascarillas de laminación.....	26
3.1.2 Virutas de aluminio.....	26
3.1.3 Cenizas de fondo de la combustión del petróleo	27
3.2 Balance de masa	28

3.3 Cálculo de los calores de reacción.....	30
3.4 Resultados del procesamiento metalúrgico.....	32
3.5 Evaluación del proceso metalúrgico.....	39
3.6 Valoración del análisis químico.....	40
3.7 Caracterización granulométrica y separación magnética de las escorias.....	44
Conclusiones generales	46
Recomendaciones.....	47
Referencias bibliográficas.....	48
Anexos	50
Anexo1	50
Anexo 2	51
Anexo 3	52
Anexo 4	53
Anexo 5	54
Anexo 6	55
Anexo 7	56
Anexo 8	57

Introducción

El mundo moderno aumenta cada vez más sus producciones y productos, aparejado a esto aparecen subproductos que en muchos de los casos constituyen residuos industriales. Desde que aparecieron estos residuos comenzó la contaminación del medio ambiente, lo que ha ocasionado una creciente cantidad de problemas para la biodiversidad y para el hombre como parte de este entorno.

Un problema grande lo constituyen los residuales sólidos y entre ellos los residuales metálicos. Los que provocan un sin número de afectaciones al hombre, plantas y animales, ejemplo de esto es la silicosis proveniente de los procesos de manufactura del acero y sus medios de limpieza (Hernández, 2003).

En el mundo la producción de acero es cada día más elevada por su uso constante y requerimiento en diferentes áreas de la vida, automóviles, estructuras prefabricadas como líneas de ferrocarril entre otras. En los procesos de laminado de estructuras de acero aparecen las cascarillas de laminación, las que están formados por óxidos de hierro (Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4) (Hernández, 2003; Gómez, 2015). No siempre estos subproductos son usados adecuadamente o reutilizados, empleándose en Cuba sólo una parte de las cascarillas en los procesos de descarbonización del acero.

Otro residual contaminante lo constituye las cenizas provenientes de la combustión del petróleo, tanto las volantes (fly ash) como las de fondo (bottom ash). Parte de los componentes de estos productos cuando lixivian, penetran en el medio ambiente provocando contaminación de las aguas tanto superficiales como subterráneas (Gómez, 2015).

Para evitar o minimizar el impacto provocado al medio ambiente, por los contaminantes, el mundo se ha reunido en diferentes ocasiones para tomar acuerdos, entre los que figuran el Protocolo de Kioto, Cumbre de Río, Cumbre de la Tierra; en esta última el presidente de Bolivia habló sobre la importancia de salvar la Pachamama (Naciones Unidas, 2012; ALBA, 2015).

En nuestro país existe en la ley suprema de la república un capítulo que está encaminado al cuidado del medio ambiente, y existen leyes que norman todo

el tratamiento y uso de los residuales industriales y de todo aquello que constituya un agente alterador del medio (Citma, 1997; Citma, 1999).

En cumplimiento de estas regulaciones, los centros de investigación en Cuba trabajan en función de buscar alternativas de reaprovechamiento de los residuos sólidos industriales, tratando siempre de lograr una adecuada reutilización y que el producto generado de la solución planteada tenga determinada repercusión económica, un ejemplo de ello es el presente trabajo el cual está encaminado a aprovechar de forma eficiente las cascarillas de laminación del acero, las cenizas de fondo de la combustión de petróleo y las virutas de aluminio.

Problema a resolver

Reducir los niveles de contaminación ambiental provocados por las cascarillas de laminación y cenizas de fondo de la combustión de petróleo, los cuales son generados diariamente en la industria cubana.

Hipótesis

Es posible procesar mediante aluminotermia, cascarillas de laminación, cenizas de fondo y virutas de aluminio, para la obtención de aleaciones de hierro y escorias con aplicaciones industriales.

Objetivo General

- ✓ Obtener aleaciones de hierro y escorias a partir del aprovechamiento de residuos sólidos industriales.

Objetivos específicos

- ✓ Formular cargas que permitan, mediante aluminotermia, obtener aleaciones de hierro y escorias a partir de residuos sólidos industriales.
- ✓ Caracterizar los productos obtenidos.

Tareas a desarrollar

- ✓ Revisión bibliográfica.
- ✓ Realización del diseño de experimentos del tipo Lean Mc Anderson.
- ✓ Conformación de las cargas.
- ✓ Obtención de aleaciones de hierro y escorias.
- ✓ Caracterización de los productos obtenidos

Capítulo I. Revisión bibliográfica

1.1 Aceros y fundiciones

1.1.1 Aceros

Los aceros son aquellos productos ferrosos definidos con un porcentaje de carbono, comprendido entre 0.05 % y 2 %; el acero se endurece por el temple y una vez templado, tiene la propiedad de que si se calienta de nuevo y se enfría lentamente, disminuye su dureza. El acero funde entre los 1400 y 1500 °C, y se puede moldear con más facilidad que el hierro (Castro, 2009a).

La proporción de carbono influye sobre las características del metal. Se distinguen dos grandes familias de acero: los aceros aleados y los no aleados. Existe una aleación cuando los elementos químicos distintos al carbono se adicionan al hierro según una dosificación mínima variable para cada uno de ellos (McCormac, 1975).

Las propiedades físicas de los aceros y su comportamiento a distintas temperaturas dependen sobre todo de la cantidad de carbono y de su distribución. Antes del tratamiento térmico, la mayoría de los aceros son una mezcla de tres sustancias, ferrita, perlita y cementita. La ferrita, blanda y dúctil, es hierro con pequeñas cantidades de carbono y otros elementos en disolución. La cementita es un compuesto de hierro con el 7% de carbono aproximadamente, es de gran dureza y muy quebradiza. La perlita es una mezcla de ferrita y cementita, con una composición específica y una estructura características, sus propiedades físicas con intermedias entre las de sus dos componentes. La resistencia y dureza de un acero que no ha sido tratado térmicamente depende de las proporciones de estos tres ingredientes. Cuanto mayor es el contenido en carbono de un acero, menor es la cantidad de ferrita y mayor la de perlita: cuando el acero tiene un 0,8% de carbono, está definido como acero perlítico. El acero con cantidades de carbono aún mayores es una mezcla de perlita y cementita (Parker, 1972).

El acero se obtiene a partir de dos materias primas fundamentales: el arrabio obtenido en horno alto y la chatarra fabricación del acero en síntesis se realiza eliminando las impurezas del arrabio y añadiendo las cantidades

convencionales de Mn, Si y de los distintos elementos de aleación (Bizkarra, 2001).

Clasificación del acero

Los aceros se clasifican en cinco grupos principales: aceros al carbono, aceros aleados, aceros de baja aleación ultrarresistentes, aceros inoxidables y aceros de herramientas (Castro, 2009a; McCormac, 1975).

Aceros al carbono

El 90 % de los aceros son aceros al carbono. Estos aceros contienen una cantidad diversa de carbono, menos de un 1,65 % de manganeso, un 0,6 % de silicio y un 0,6 % de cobre. Con este tipo de acero se fabrican máquinas, carrocerías de automóvil, estructuras de construcción, pasadores de pelo, etc.

Aceros aleados

Estos aceros están compuestos por una proporción determinada de vanadio, molibdeno y otros elementos; además de cantidades mayores de manganeso, silicio y cobre que los aceros al carbono. Estos aceros se emplean para fabricar engranajes, ejes, cuchillos, etc.

Aceros de baja aleación ultrarresistentes

Es la familia de aceros más reciente de las cinco. Estos aceros son más baratos que los aceros convencionales debido a que contienen menor cantidad de materiales costosos de aleación. Sin embargo, se les da un tratamiento especial que hace que su resistencia sea mucho mayor que la del acero al carbono. Este material se emplea para la fabricación de vagones porque al ser más resistente, sus paredes son más delgadas, con lo que la capacidad de carga es mayor. Además, al pesar menos, también se pueden cargar con un mayor peso. También se emplea para la fabricación de estructuras de edificios.

Aceros inoxidables

Estos aceros contienen cromo, níquel, y otros elementos de aleación que los mantiene brillantes y resistentes a la oxidación. Algunos aceros inoxidables son muy duros y otros muy resistentes, manteniendo esa resistencia durante mucho tiempo a temperaturas extremas. Debido a su brillo, los arquitectos lo emplean mucho con fines decorativos. También se emplean para tuberías,

depósitos de petróleo y productos químicos por su resistencia a la oxidación y para la fabricación de instrumentos quirúrgicos o sustitución de huesos porque resiste a la acción de los fluidos corporales. Además se usan para la fabricación de útiles de cocina, gracias a que no oscurece con los alimentos y es fácil de limpiar.

Aceros de herramientas

Estos aceros se emplean para fabricar herramientas y cabezales de corte y modelado de máquinas. Contiene wolframio, molibdeno y otros elementos de aleación que le proporcionan una alta resistencia, dureza y durabilidad.

Clasificación según estructura en estado de utilización (León, 2001):

✓ Aceros Ferríticos:

Estructura ferrítica a cualquier temperatura. El grano no se regenera.

Características:

- Resistencia a la corrosión superior a la de los martensíticos.
- Son difíciles de soldar y se usan en embutición profunda por su gran ductilidad.
- Son magnéticos.

✓ Aceros martensíticos

- Gran dureza cuando se les enfría rápidamente una vez austenizados.
- 12 – 14 % de cromo, 0,20 – 0,50 % de carbono.

Utilizados en cuchillería.

- Por temple adquieren grandes durezas.
- Resistentes a la corrosión y al desgaste.
- Tipo normalizado AISI –311: acero inoxidable extra dulce.
- Resiste a la corrosión atmosférica, la del agua corriente y la de los ácidos y álcalis débiles.
- Fácilmente sondable.

Usos: utensilios domésticos, grifería, ornamentación, cubertería, etc.

✓ Aceros austeníticos:

- Estructura austenítica a cualquier temperatura.
- Baja conductividad calorífica.

- Es el tipo de aceros más utilizados.
- Tipo normalizado AISI –314 Acero inoxidable austenítico al cromo níquel conocido como 18/8.
- Muy dúctil y resistente a la corrosión atmosférica, al agua de mar, al ataque de productos alimenticios, ciertos ácidos minerales y de la mayoría de los ácidos orgánicos.

USOS:

- Construcción de equipos para la industria química y de la alimentación.
- Utensilios de cocina y aparatos domésticos que no requieren soldaduras en las zonas sometidas a fuerte corrosión.
- En el campo de la construcción, como material esencial para la construcción de pilastras, estructuras metálicas de gran resistencia, y en general todo trabajo que necesite de las propiedades de resistencia y durabilidad que posee.

1.1.2 Fundición

La fundición es el proceso de producción de piezas metálicas a través del vertido de metal fundido sobre un molde hueco, por lo general hecho de arena. El principio de fundición es simple: se funde el metal, se vacía en un molde y se deja enfriar, existen todavía muchos factores y variables que se deben considerar para lograr una operación exitosa de fundición (Castro, 2009b; Pérez, 2015).

El hierro colado o fundición se caracteriza por servir para moldeo, ser resistente a la compresión y tener fragilidad. Se puede obtener varias clases de hierro colado dependiendo del proceso de fabricación, del enfriamiento, de la materia prima y de la ganga del mineral, pudiéndose dividir en dos grupos: fundiciones ordinarias y fundiciones especiales.

Tipos de fundiciones

Fundición gris

La mayoría de las fundiciones grises son aleaciones hipoeutécticas que contienen entre 2,5 y 4 % de carbono (Pérez, 2015).

El proceso de grafitización se realiza con mayor facilidad si el contenido de carbono es elevado, las temperaturas elevadas y si la cantidad de elementos grafitizantes presentes, especialmente el silicio, es la adecuada (Belzunce, 2001).

Para que grafiticen la cementita eutéctica y la proeutectoide, aunque no la eutectoide, y así obtener una estructura final perlítica hay que controlar cuidadosamente el contenido de silicio y la velocidad de enfriamiento.

El grafito adopta la forma de numerosas laminillas curvadas, que son las que proporcionan a la fundición gris su característica fractura grisácea o negruzca. Si la composición y la velocidad de enfriamiento son tales que la cementita eutectoide también se grafitiza presentará entonces una estructura totalmente ferrítica. Por el contrario, si se impide la grafitización de la cementita eutectoide, la matriz será totalmente perlítica. La fundición gris constituida por mezcla de grafito y ferrita es la más blanda y la que menor resistencia mecánica presenta; la resistencia a la tracción y la dureza aumentan con la cantidad de carbono combinada que existe, alcanzando su valor máximo en la fundición gris perlítica (Castro, 2009b).

La mayoría de las fundiciones contienen fósforo procedente del mineral de hierro en cantidades variables entre 0,10 y 0,90 %, el cual se combina en su mayor parte con el hierro formando fosfuro de hierro (Fe_3P).

Este fosfuro forma un eutéctico ternario con la cementita y la austenita (perlita a temperatura ambiente) conocida como esteatita la cual es uno de los constituyentes normales de las fundiciones. La esteatita, por sus propiedades físicas, debe controlarse con todo cuidado para obtener unas características mecánicas óptimas (Pérez, 2015).

Fundición blanca

Son aquellas en las que todo el carbono se encuentra combinado bajo la forma de cementita. Todas ellas son aleaciones hipoeutécticas y las transformaciones que tienen lugar durante su enfriamiento son análogas a las de la aleación de 2,5 % de carbono (Pérez, 2015).

Estas fundiciones se caracterizan por su dureza y resistencia al desgaste, siendo sumamente quebradiza y difícil de mecanizar. Esta fragilidad y falta de maquinabilidad limita la utilización industrial de las fundiciones "totalmente blancas", quedando reducido su empleo a aquellos casos en que no se quiera

ductilidad como en las camisas interiores de las hormigoneras, molinos de bolas, algunos tipos de estampas de estirar y en las boquillas de extrusión. También se utiliza en grandes cantidades, como material de partida, para la fabricación de fundición maleable (Belzunce, 2001).

Fundición nodular

Al encontrarse el carbono en forma esferoidal, la continuidad de la matriz se interrumpe mucho menos que cuando se encuentra en forma laminar; esto da lugar a una resistencia a la tracción y tenacidad mayor que en la fundición gris ordinaria. La fundición nodular se diferencia de la fundición maleable en que normalmente se obtiene directamente en bruto de fusión sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Además los nódulos presentan una forma más esférica que los aglomerados de grafito, más o menos irregulares, que aparecen en la fundición maleable (Castro, 2009b).

El contenido total en carbono de la fundición nodular es igual al de la fundición gris. Las partículas esferoidales de grafito se forman durante la solidificación, debido a la presencia de pequeñas cantidades de alguno elemento de aleación formadores de nódulos, normalmente magnesio y cerio, los cuales se adicionan al caldero inmediatamente antes de pasar el metal a los moldes.

La cantidad de ferrita presente en la matriz en bruto de colada depende de la composición y de la velocidad de enfriamiento. Las fundiciones ferríticas son las que proporcionan la máxima ductilidad, tenacidad y Estas fundiciones, bien en bruto de fundición o tras haber sufrido un normalizado, pueden presentar también una matriz constituida en gran parte por perlita (Belzunce, 2001).

Fundición maleable

La tendencia que presenta la cementita a dejar en libertad carbono, constituye la base de la fabricación de la fundición maleable. La reacción de descomposición se ve favorecida por las altas temperaturas, por la presencia de impurezas sólidas no metálicas, por contenidos de carbono más elevados y por la existencia de elementos que ayudan a la descomposición del Fe_3C .

La maleabilización tiene por objeto transformar todo el carbono que en forma combinada contiene la fundición blanca, en nódulos irregulares de carbono de revenido (grafito) y en ferrita. Industrialmente este proceso se realiza en dos etapas conocidas como primera y segunda fases de recocido (Castro, 2009b).

En la primera fase del recocido, la fundición blanca se calienta lentamente a una temperatura comprendida entre 840 y 980 °C. Durante el calentamiento, la perlita se transforma en austenita al alcanzar la línea crítica inferior y, a medida que aumenta la temperatura, la austenita formada disuelve algo más de cementita.

La segunda fase del recocido consiste en un enfriamiento muy lento al atravesar la zona crítica en que tiene lugar la reacción eutectoide. Esto permite a la austenita descomponerse en las fases estables de ferrita y grafito. Una vez realizada la grafitización, la estructura no sufre ninguna nueva modificación durante el enfriamiento a temperatura ambiente, quedando constituida por nódulos de carbono de revenido (rosetas) en una matriz ferrítica. Este tipo de fundición se denomina normal o ferrítica (Belzunce, 2001; Castro, 2009b).

Bajo la forma de rosetas, el carbono revenido no rompe la continuidad de la matriz ferrítica tenaz, lo que da lugar a un aumento de la resistencia y de la ductilidad. Si durante el temple al aire se consigue que el enfriamiento a través de la región eutectoide se realice con la suficiente rapidez, la matriz presentará una estructura totalmente perlítica (Pérez, 2015).

Si el enfriamiento en la región eutectoide no se realiza a la velocidad necesaria para que todo el carbono quede en forma combinada, las zonas que rodean los nódulos de carbono de revenido estarán totalmente grafitizadas mientras que las más distantes presentarán una estructura totalmente perlítica, debido al aspecto que presenta estas estructuras al microscopio, se conocen como estructura de ojo de buey.

Este tipo de fundición también puede obtenerse a partir de la fundición maleable ferrítica mediante un calentamiento de esta última por encima de la temperatura crítica inferior, seguido de un enfriamiento rápido (Castro, 2009b; Belzunce, 2001).

1.2 Residuales industriales como materias primas

1.2.1 Cascarillas de laminación

El acero fundido, afinado y colado no tiene la forma física ni las características tecnológicas necesarias para satisfacer las especificaciones correspondientes

a cada tipo de acero, aunque el acero fundido puede ser el producto final en la fundición de piezas. Con objeto de obtener las formas, dimensiones y propiedades que necesita, el acero se somete a procesos de conformación y/o acabado (UNESID, 2002).

El proceso de conformación más importante, en cuanto a la cantidad y variedad de productos de acero que conforma, es el proceso de laminación, ya sea en caliente o en frío (Hernández, 2003; Perdomo, 2015).

La laminación consiste en hacer pasar el material entre dos rodillos o cilindros, que giran a la misma velocidad y en sentido contrario, y reducir la sección transversal del producto de acero, mediante la presión ejercida por éstos. La laminación permite obtener productos de sección constante, como son los perfiles estructurales, las barras y el alambrón y también productos planos (chapas, etc.) (UNESID, 2011).

La cascarilla es un subproducto siderúrgico que procede del proceso de laminación en caliente del acero. Es el resultado de un proceso de formación de capas de óxido de hierro sobre el acero a alta temperatura (Hernández, 2003).

La cascarilla es el componente mayoritario del material residual ferroso, suponiendo un 30 - 40 % del residuo total producido en el proceso del acero. La cantidad de cascarilla generada por tonelada de acero depende del área superficial del producto y es menor para secciones grandes que para productos largos. Dependiendo del proceso y de la naturaleza del producto, el peso de cascarilla puede variar de 20 a 50 kg/t de producto laminado en caliente. Una media típica de la producción específica de este residuo es de 35 - 40 kg/t (ONEI, 2014).

En la actualidad gran parte de la producción de aceros se lamina directamente a su forma final desde el producto colado en continuo. Solamente algunos aceros especiales se laminan en dos etapas (Hernández, 2003).

La cascarilla está formada por partículas de naturaleza escamosa, con un tamaño de partícula generalmente menor de 5,0 mm. La distribución de tamaño depende del punto del proceso en el que se genere. Las partículas más pequeñas de la cascarilla (tamaño de partícula $<0,1$ mm), denominadas lodo de cascarilla, se recogen generalmente en las unidades de tratamiento

del agua de proceso, localizadas cerca de los laminadores (Hernández, 2003).

En la cascarilla están presentes, además de hierro en forma elemental, tres tipos de óxidos (Hernández, 2003; Gómez, 2015):

- Wustita (FeO)
- Hematita (Fe_2O_3)
- Magnetita (Fe_3O_4)

El contenido de hierro es normalmente de un 70,0 % y contiene trazas de metales no férreos y compuestos alcalinos. La cascarilla está contaminada con restos de lubricantes, otros aceites y grasas procedentes de derrames de los equipos asociados a las operaciones de laminación. El contenido en aceites suele variar entre un 0,1 y un 2,0 %, pudiendo llegar hasta un 10,0 % (Hernández, 2003).

La producción de acero en Cuba está altamente ligada a la industria de la construcción debido al suministro de las barras corrugadas, perfiles, etc., por lo que el nivel de crecimiento de las construcciones va a depender en cierta medida del desarrollo y crecimiento de la industria siderúrgica (ONEI, 2015).

1.2.2 Cenizas de combustión de petróleo

Las cenizas producidas por la combustión del petróleo, cenizas volantes (fly ash, FA) y las de fondo que quedan en las calderas (bottom ash, BA) se generan en gran cantidad en todo el mundo. Las actuales tecnologías de la combustión permiten quemar combustibles con un alto contenido en azufre, como el coque de petróleo y el propio petróleo. La emanación de las cenizas (BA, FA) puede tener consecuencias graves para el medio ambiente como una posible contaminación de las aguas subterráneas por la lixiviación de metales pesados y las emisiones de materia particulada, lo que hace necesario tratarlas o reutilizarlas (Habash, 1997).

Una de las cenizas que contienen alto grado de metales son las que se generan en la planta termoeléctrica de Maracaibo, Estado Zulia, la cual produce energía eléctrica mediante turbinas de vapor, que es generado por calderas que utilizan fuel oil residual como combustible. La producción

eléctrica alcanza los 450 kW/h, con una producción de cenizas (FA) de aproximadamente 200 m³ al año por caldera, las que son removidas por precipitadores electrostáticos y almacenadas en la misma planta (Moreno, 2009). No se dan referencias relacionadas con la generación y uso de las BA. El fuel oil residual No 6 (tipo Bunker C) proviene de crudos venezolanos y es el mismo combustible que se utiliza actualmente en las termoeléctricas y refinerías de Cuba. Estudios previos han determinado que estos crudos son ricos en metales, tales como vanadio y níquel. Las características de este combustible atienden a las exigencias de la norma COVENIN No. 787 sobre productos derivados del petróleo para la utilización en calderas, encontrándose valores extremos de 2,70 - 3,00 %p de S, 450 ppm de V, 60 ppm de Na, cenizas sulfatadas de 0,1 a 0,25 %p y viscosidad de 424 cp. Tanto estas características del derivado del petróleo, como su alta viscosidad dan lugar a una elevada producción de cenizas durante la combustión (Moreno, 2009).

En el mundo actualmente, no solo se recupera el valor metálico de estas cenizas, también se usan otras técnicas de reaprovechamiento, evitando su acción contaminante, por ejemplo se emplean en la fabricación de ladrillos para ser utilizados en la industria de la construcción u otros usos (Gómez, 2015). Estas cenizas tienen un por ciento considerable de contenido de carbono, el cual podría ser utilizado para el mejoramiento de las alecciones de hierro, lo que traería aparejado el incremento de las propiedades del acero haciéndolo más resistente al desgaste.

En conversación sostenida el 15 de abril del 2015 con el especialista de la Sección de Ensayo del laboratorio de estudios ambientales de la Ciudad de Cienfuegos, las empresas que usan petróleo en Cuba, y por ende la combustión del petróleo, provoca que se generen entre 1500 a 2500 toneladas por año de cenizas, de las cuales una parte son cenizas volantes (fly ash) y otra quedan en el hogar de la caldera donde se realizó la combustión (cenizas de fondo o (bottom ash) y en muchas partes se conoce también como cenizas sedimentadas) (Cuellar, 2015). Las cenizas volantes han sido muy estudiadas y se reportan múltiples aplicaciones en la obtención de materiales cerámicos y como fuentes de vanadio (Cuellar, 2015).

En el caso de las cenizas de fondo (bottom ash), prácticamente no se encuentran reportes de su aplicación, aunque sin lugar a dudas constituyen un residual que se produce continuamente en las plantas de generación de energía. Los reportes de empleo de estas cenizas están referidos fundamentalmente a las cenizas de fondo de la combustión de carbón (Gómez, 2015).

La generación de energía en Cuba se realiza por diferentes vías, pero sin lugar a dudas, la generación a partir del empleo del petróleo como combustible sigue resultando la vía principal para esta actividad, por tanto la recuperación de los metales y principalmente de V, Ni y Cr a partir de este residuo brindaría utilidad a un desecho industrial con posible rentabilidad y disminuiría la contaminación que podría originar su acumulación (Moreno, 2009).

1.2.3 Aluminio

Tiene el símbolo Al, es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre. Su número atómico es 13 (Morales, 2009).

Características:

De color plateado y muy ligero, su masa atómica es 26,9815; tiene un punto de fusión de 660 °C, un punto de ebullición de 2.467 °C y una densidad relativa de 2,7g/cm³. Es un metal muy electropositivo y altamente reactivo. Al contacto con el aire se cubre rápidamente con una capa dura y transparente de óxido de aluminio que resiste la posterior acción corrosiva. Tiene la propiedad de reducir muchos compuestos metálicos a sus metales básicos (Jianyong, 2016; Morales, 2009).

Entre sus compuestos más importantes están el óxido, el hidróxido, el sulfato y el sulfato mixto. El óxido de aluminio es anfótero, es decir, presenta a la vez propiedades ácidas y básicas. El cloruro de aluminio anhidro es importante en la industria petrolífera. Muchas gemas (el rubí y el zafiro, por ejemplo) consisten principalmente en óxido de aluminio cristalino (Morales, 2009).

Obtención del aluminio:

El proceso Bayer es el proceso más utilizado actualmente, el cual se desarrolla de la siguiente manera (Morales, 2009):

- Una vez extraída la bauxita de la mina, se transporta al lugar de transformación.
- Se tritura y se muele en rodillos hasta convertirla en polvo.
- En un mezclador se introduce bauxita en polvo, sosa cáustica, cal y agua caliente (vapor saturado). Todo ello hace que la bauxita se disuelva en la sosa.
- En el decantador se separan los residuos (óxidos que están en estado sólido y no fueron atacados por la sosa).
- El intercambiador de calor permite eliminar el calor de la disolución y aprovecharlo para otros fines. Se añade agua para que en la cuba de precipitación se produzca la separación de la sosa del nuevo material, llamado alúmina.
- Cuba de precipitación. La alúmina se deposita en el fondo de la cuba.
- El filtro permite separar la alúmina de la sosa. Esta última se recupera.
- La alúmina se calienta hasta unos 1.200 °C en un horno rotativo para eliminar la humedad.
- En el refrigerador se enfría la alúmina hasta la temperatura ambiente.
- Para obtener aluminio a través de la alúmina, se disuelve en criolita fundida (que protege al baño de la oxidación), a una temperatura de unos 1.000 °C, y se la somete a un proceso de electrólisis que descompone el material en aluminio y oxígeno.

El aluminio es altamente demandado en el mercado por sus diferentes usos en las industrias de la construcción como puertas y ventanas, tuberías de calefacción y de aires acondicionados, en la industria automovilística en el mejoramiento de las capacidades de carga de los remolque y pailas de transportación de hidrocarburos proporcionando un acabado de lujo en los automóviles ligeros.

Su elevada conductividad calorífica e inalterabilidad lo hacen útil para la fabricación de utensilios de cocina y en general, para aparatos de intercambio

de calor. Su maleabilidad lo hace útil para la fabricación de papel de aluminio, en lo que se emplea actualmente un 10% de su producción total (Huizhong, 2012).

Su resistencia a la corrosión lo hace útil para fabricación de depósitos para ácido acético, cerveza, etc. También se emplea en forma de chapas para cubiertas de edificios. Y reducido a polvo para la fabricación de purpurinas y pinturas resistentes a la corrosión atmosférica (Takamori, 2002).

1.3 Aluminotermia

Como su nombre lo indica la aluminotermia es un proceso de fundición utilizando la acción reductora del aluminio sobre los óxidos de otros metales, logrando mediante este método un autosostenimiento del proceso de fundición debido a que el calor de formación del óxido de aluminio es mucho mayor que el de la mayoría de los demás óxidos metálicos, referidos a la misma cantidad de oxígeno con un mínimo de consumo eléctrico el cual es utilizado solamente para el momento del encendido del reactor u horno. Es aplicable a la obtención de numerosos metales a partir de sus óxidos.

Todos ellos deben tener un calor de formación menor que el del óxido de aluminio en la reacción (Carlson, 2010):



Se desprenden 393.6 Kcal. Esta gran cantidad de calor desprendida produce una elevación de la temperatura a cerca de 3000 °C, ya que ninguno de los productos de la reacción es gaseoso (Carlson, 2010).

A temperatura tan elevada no solo se funde el metal que se forma y que por su mayor densidad se reúne en el fondo, sino que también es capaz de fundir el óxido de aluminio formado y que se reúne en la superficie del metal, por su menor densidad, constituyendo una capa protectora (Takamori, 2002).

A la mezcla del óxido metálico con el aluminio se le da el nombre de *termita*.

Estas termitas solo reaccionan cuando el punto de la mezcla se calienta a una temperatura elevada mediante un cebo o fulminante. Una vez iniciada la reacción en un punto, el calor desprendido es suficiente para propagar la reacción a toda la masa de la termita. La propagación tiene lugar con una velocidad intermedia entre las reacciones explosivas y las reacciones

ordinarias. Semejante tipo de reacciones recibe el nombre de reacciones de cebo (Belitskus, 1972).

La ventaja de este procedimiento, a pesar de ser caro por el empleo del aluminio, estriba en que los metales resultantes quedan totalmente exentos de carbón, y es sabido que pequeñas cantidades de carbón en los metales o sus aleaciones les hacen perder sus mejores cualidades, aunque en los aceros no siempre es perjudicial el empleo de carbono (Belitskus, 1972).

Capítulo II. Materiales y métodos

2.1 Materias primas. Características

Las materias primas que se emplearon son los residuales y/o subproductos de procesos industriales siguientes:

- cascarilla de laminación que constituye un desecho industrial de las plantas de laminación (Antillana de Acero y Acinox Tunas).
- viruta de aluminio procedentes de la Empresa Antenas de Santa Clara; estas virutas constituyen un subproducto del proceso de corte y maquinado, las que se reciclan a través de la empresa recuperadora de materias de Cuba; en sus producciones la entidad utiliza laminados, fundamentalmente aluminio conformado de las clase 6061 y 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 se muestra en las tablas 2.1 y 2.2.

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

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

La composición química de las cenizas se muestra en la tabla 2.2 (Gómez, 2015).

Tabla 2.2: Composición química de las cenizas

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			

2.2 Preparación de las materias primas

Las cascarillas son productos con una relativa alta pureza, ya que están formadas, en su inmensa mayoría, por los diferentes óxidos de hierro y el hierro metálico, para la realización de los cálculos de carga se asumió que todo el hierro presente se encuentra 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. 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. 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 muy fina, por lo que la operación de tamizado, a través de una malla de 0,2 mm, se realizó con el único objetivo de eliminar las materias contaminantes que llegan a ellas durante las operaciones de extracción, manipulación y almacenamiento, como por ejemplo: óxidos de hierro, virutas de madera, restos de nylon, etc.

2.3 Formulación de las cargas

En este caso fueron preparadas 9 mezclas conformadas por, cascarilla de laminación, aluminio, grafito y cenizas; y una de cascarilla y aluminio, tomada como carga de referencia.

Para determinar las cantidades de cada componente dentro de las mezclas se realizó un diseño de experimento de tipo Mc Lean Anderson. Seleccionándose como variables independientes del diseño las siguientes:

X_1 (aluminio)

X_2 (ceniza)

X_3 (grafito)

Se mantuvo constante el contenido de cascarilla de laminación para las diferentes mezclas en un 63.69 %.

La utilización del diseño de experimento, del tipo Mc Lean Anderson, como herramienta para conformar las diferentes cargas a procesar en el reactor permite optimizar la cantidad de experimentos a realizar.

La cantidad de aluminio en la mezcla se varió desde el valor estequiométrico para la cascarilla hasta un 36 % por encima, lo cual permite disponer de la cantidad de aluminio requerida para reducir cualquier otro óxido presente en la carga y queda una determinada cantidad presente en la aleación con el objetivo de mejorar sus propiedades. Esto se realiza tomando en

consideración la estequiometria de la reacción química fundamental que ocurre durante el proceso.



Como nivel máximo de ceniza fue establecido el 20 %, 13 % con relación a la carga total, con el objetivo de no afectar de manera considerable la velocidad de reacción y como nivel mínimo se estableció el cero.

En el caso del grafito se tomó como nivel máximo el 8 %, 5 % con relación a la carga total, con el objetivo de disponer de la cantidad de carbono para la obtención de una fundición de hierro.

Los rangos de variación para cada una de las variables independientes se muestran en la tabla 2.3. Para valorar la influencia de las tres variables seleccionadas dentro de la mezcla de 4 componentes se hace una ponderación de las mismas, según se muestra en la propia Tabla 2.4, lo cual se realiza teniendo en cuenta la codificación de cada una de ellas por la media obtenida en la siguiente expresión (Pérez, 2013):

$$X_i' = (X_i / \sum X_{i \text{ media}}) 100 \quad (2.2)$$

Dónde: X_1 = Al (aluminio), X_2 = C (cenizas), X_3 = G (grafito) y C. de Fe= cascarillas de hierro.

Tabla 2.3: Valores de las variables del diseño

Variable	Min, %	Max, %	Media (X_{io})	$X'i$	
				Min,%	Max,%
X_1	0.3375	0.45	0.39	63	85
X_2	0	0.20	0.1	0	38
X_3	0	0.08	0.04	0	15
$\sum X_{io}$			0.53		

El número de experimentos se determina por la expresión:

$$N = q \cdot 2^{q-1} \quad (2.3)$$

Dónde: N es el número de experimentos y q el número de variables independientes, dando como resultado:

$$N = 3 \cdot 2^2 = 12 \text{ experimentos}$$

La planificación experimental de los 12 puntos iniciales se muestra en la Tabla 2.4.

Estos rangos de variación de las diferentes variables del diseño, permiten conformar cargas en amplios rangos de composición, para evaluar la influencia de estas variables en una zona experimental.

Tabla 2.4: Matriz experimental (% masa)

Carga	Al	C	G	Al	C	G
1	-	-	¿	63	0	37
2	-	+	¿	63	38	
3	+	-	¿	85	0	15
4	+	+	¿	85	38	
5	-	¿	-	63	37	0
6	-	¿	+	63	22	15
7	+	¿	-	85	15	0
8	+	¿	+	85	0	15
9	¿	-	-	100	0	0
10	¿	-	+	85	0	15
11	¿	+	-	62	38	0
12	¿	+	+	47	38	15

Luego descartándose los puntos que no cumplen la condición de normalidad y sobre la base de los rangos experimentales establecidos se obtiene que sólo 4 son válidos, los puntos: 3, 5, 6, y 7, determinándose además el centroide el cual será replicado. Con los datos del diseño de experimento se conformaron 7 mezclas, las que fueron evaluadas (Anderson, 1966). Estos datos se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5: Punto del diseño de experimentos a realizar (% masa)

Carga	Al	C	G
3	85	0	15
5	63	37	0
6	63	22	15
7	85	15	0
0	74	18,5	7,5
0	74	18,5	7,5
0	74	18,5	7,5

Para reajustar los valores de cada una de las variables para la mezcla total, se determina de la expresión 2.2 el valor de cada componente a adicionar:

$$X_i = X_i \cdot 0,53 \quad (2.4)$$

Obteniéndose, por tanto, las mezclas a procesar en cada punto experimental. La tabla 2.6 muestra los datos de conformación de cada una de las cargas, los cuales fueron multiplicados por dos para obtener mayor cantidad de metal y escoria y con ello facilitar su caracterización. Además se incluye una carga patrón formada sólo por cascarilla de laminación y aluminio, la que es tomada como referencia.

Tabla 2.6: Composición de las cargas (g)

Carga	Al	C	G	Cas. de Fe	Total
3	90	0	16	200	306
5	66	40	0	200	306
6	66	24	16	200	306
7	90	16	0	200	306
Centro 01	78	20	8	200	306
Centro 02	78	20	8	200	306
Centro 03	78	20	8	200	306
Patrón	68			200	

Con los datos de la tabla 2.6 se prepararon cada una de las cargas, las que se mezclaron durante 30 minutos en un mezclador cilíndrico de 8 cm de diámetro y 30 cm de longitud. Previo a su procesamiento, cada una de ellas, fue precalentada en una estufa a una temperatura de 280 °C (Perdomo, 2015).

2.4 Obtención de las aleaciones

Para la obtención de las aleaciones se vierte la mezcla caliente en un reactor de grafito de 2,2 L de capacidad, de fondo cónico y con un orificio en el fondo para facilitar la extracción de los productos; después se inicia la reacción mediante un chispazo con arco eléctrico.



Fig. 2.1. Reactor de grafito empleado para el procesamiento aluminotérmico. Para realizar la extracción de los productos, se deja enfriar la mezcla, posteriormente se pasa a separar los productos. Debido a la diferencia de densidad entre el metal y la escoria, el metal queda en la parte inferior rodeado de una pequeña capa de escoria. Después de separados, ambos productos, se pesan por separado.

2.5 Caracterización de las aleaciones

2.5.1 Caracterización química

Para la caracterización de la muestra se utilizó el método de espectrometría de emisión atómica a través de un equipo de tipo STATIONARY Spectrometer Belec Vario Lab incl de fabricación alemana, perteneciente a la empresa Planta Mecánica de Santa Clara.

Para la preparación de la muestra y su caracterización, como primer paso, se realizó un desbaste abrasivo mediante una lijadora manual de alta velocidad, posteriormente se colocó en una rectificadora para dejar una cara plana, al final se dio el lijado. La muestra fue lavada con alcohol para eliminar las suciedades previas al análisis.



Fig. 2.2. Equipamiento para el análisis químico de las aleaciones.

2.5.2 Ensayo de dureza

El ensayo se realizó en un durómetro (mecánico) TK14-250 Durómetro Universal Fabricado en la antigua URSS, perteneciente al Laboratorio de Medios de la Empresa “Fabric Aguiar” (Planta Mecánica), de Santa Clara con una carga aplicada de 150 Kg y penetrador de diamante. La medición de la dureza se realizó en Hrc (Rockwell) según especificaciones de la Norma ASTM E-18-03 (ASTM, 2003).



Fig. 2.3. Durómetro Rockwell (Planta Mecánica).

2.6 Caracterización de las escorias

Con la composición de la carga centro del diseño de experimento se prepararon 5 cargas, (0,765 kg), las que fueron procesadas de la forma

descrita anteriormente. Las escorias procedentes de esta colada fueron separadas y trituradas.

El tamizado se realizó en una tamizadora eléctrica de fabricación china WENDEY del laboratorio de Materiales de la Construcción de la facultad de Construcciones de la UCLV, durante un tiempo de 10 min. Esto permite conocer la distribución granulométrica de la escoria.



Fig. 2.4. Tamizadora y tamices utilizados en la ejecución.

Para pesar cada una de las fracciones se utilizó una balanza analítica del tipo BOECO de fabricación alemana con un error de 0.01mg y un máximo de 210 g perteneciente al laboratorio de Química General de la UCLV.



Fig. 2.5. Balanza analítica del tipo BOECO para el pesaje de las escorias.

A cada una de las fracciones se le realizó una separación magnética con un imán permanente.

Capítulo III Análisis de resultados

3.1 Análisis del potencial de las materias primas

3.1.1 Cascarillas de laminación

De acuerdo a los datos reportados por el anuario estadístico de Cuba, la producción de acero en Cuba disminuyó de 54 618 toneladas en 1989 a 10501 en 2013. En el periodo de 1993 - 2013, se produjo un promedio de 104.9 mil toneladas de barras corrugadas y en el año 2014 se fabricaron 98.4 mil toneladas (ONEI, 2014). Esto equivale a que se generan en Cuba aproximadamente unas 3400 toneladas anuales de cascarilla de laminación, por tanto el país puede disponer de una fuente de materia prima estable para la producción de las aleaciones estudiadas.

En cuanto a la composición química de la cascarilla de laminación, en la Tabla 2.1, se puede observar que este residual está formado mayoritariamente por los tres óxidos de hierro fundamentales (FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3) y una pequeña cantidad de hierro metálico. Al comparar estos datos con otros reportados en la literatura, se puede comprobar que existe una gran correspondencia en cuanto a la composición química de este producto a nivel mundial, observándose que los contenidos promedios de hierro reportados se encuentran entre 68 – 70 % (Hernández, 2003; Perdomo, 2015).

Las impurezas presentes reportadas son factibles de eliminar mediante las operaciones de lavado y separación magnética. Este criterio permitió asumir como referencia, para realizar los cálculos necesarios en este trabajo, que las cascarillas están formadas en un 100 % por óxido de hierro (III).

3.1.2 Virutas de aluminio

El alto precio del aluminio en el mercado internacional y sus características químico físicas hacen que este producto sea totalmente reciclable, ya sea en forma de laminados, recipientes y hasta las virutas procedentes de las operaciones de maquinado son reaprovechadas, sólo que en el caso específico de las virutas, durante el proceso de fundición de las mismas se

pierde, por oxidación, una gran cantidad de aluminio debido a su alta afinidad por el oxígeno.

Las virutas procedentes de las operaciones de maquinado de piezas de aluminio conformadas proceden de laminados de aluminio de las clase 6061 y 6063 (tabla 2.1), las que de acuerdo a las normas internacionales deben tener como mínimo un 97,89 % de aluminio (Sanmetal, 2011), lo cual garantiza el adecuado desarrollo de las reacciones de oxidación-reducción. El resto de los componentes de las virutas son el hierro, el cual debe formar parte de la aleación a obtener, el silicio, del que una parte debe pasar al metal y otra a la escoria y el magnesio, el cual junto al aluminio puede ejercer un importante efecto reductor sobre los óxidos presentes en la carga. El resto de los componentes de las virutas están presentes en menos de 0,15 %.

3.1.3 Cenizas de fondo de la combustión del petróleo

En la Tabla 2.2, se puede observar que las cenizas están formadas por cerca del 0,2 % de V, 0,05 % de Ni y 0,02 % de Cr, elementos que pudieran ser recuperados a partir del procesamiento de este residual, ya que independientemente de sus bajos contenidos en las cenizas son metales de alto precio en el mercado y que pueden conferir importantes propiedades mecánicas en las aleaciones obtenidas.

En cuanto a los elementos mayoritarios en la misma tabla se observa que alrededor del 40 % de la ceniza son componentes volátiles que se pierden durante la combustión (PPI) y alrededor del 40 % es Fe_2O_3 , el cual pudiera ser recuperado durante el procesamiento. Por otro lado, la sílice está presente en baja cantidad, siendo posible la reducción aluminotérmica de parte de ella y el resto debe pasar a la escoria, el CaO y MgO son formadores de escoria y el azufre debe estar combinado con los óxidos presentes formando compuestos químicos, ya que no debe esperarse su presencia como azufre puro en estas cenizas, debido al proceso de combustión.

En el caso del carbono, debe estar presente como elemento puro y formando partículas muy finas, del tipo negro de humo, el cual queda como producto de una combustión incompleta, esta característica del carbón lo hace más reactivo al tener mayor superficie de contacto. En la propia tabla se puede

observar que el 39,43 % de las cenizas se pierden durante un calentamiento a 1000 °C, lo pudiera ser aprovechado para elevar la concentración de los elementos en la ceniza, pero trae como consecuencia un incremento del consumo de energía.

3.2 Balance de masa

Con los datos, de conformación de cada una de las muestras, se realiza un balance de masa, el cual permite determinar los resultados potenciales de cada una de las cargas.

El balance de masa se realiza a partir de la aplicación del principio de Conservación de la Masa (Estupiñán, 2001), según muestra la ecuación general:

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} - \text{Consumo} \quad (3.1)$$

El balance de masa se realiza para cada una de las cargas conformadas a partir del diseño de experimentos. Los datos de los balances de masa realizados aparecen en las tablas de los anexos 1, 2, 3, 4, 5 y 6.

A partir de los resultados de los balances de masa se determina la cantidad teórica de metal y escoria posible a obtener en cada una de las cargas, así como su composición química, evaluando por tanto la eficiencia del procesamiento.

La tabla 3.1 muestra los resultados potenciales teóricos de cada una de las mezclas en cuanto a cantidad de metal y de escoria.

Tabla 3.1: Resultados potenciales de cada una de las cargas (g).

Elemento	Mezcla 3	Mezcla 5	Mezcla 6	Mezcla 7	Mezcla Centro	Mezcla Patrón
Metal	89,17	77,62	82,70	82,98	81,45	70,34
Escoria	63,77	70,98	68,09	66,65	67,37	63,76

La composición química teórica de las aleaciones se muestra en la tabla 3.2 y de las escorias en la 3.3.

Tabla 3.2: Composición química teórica de las aleaciones

Elemento	Mezcla 3	Mezcla 5	Mezcla 6	Mezcla 7	Centro	Patrón
Fe	78,607	97,611	88,854	87,212	89,540	99,613
C	8,972	0,778	10,111	0,291	5,282	0
S	0,000	1,270	0,715	0,475	0,605	0
Al	12,018	0	0,000	11,588	4,190	0
Si	0,227	0,191	0,180	0,244	0,215	0,218
Mn	0,050	0,043	0,040	0,054	0,048	0,048
Cu	0,050	0,043	0,040	0,054	0,048	0,048
Cr	0,025	0,021	0,020	0,027	0,024	0,024
Ti	0,050	0,043	0,040	0,054	0,048	0,048

En la Tabla 3.2 se observa que en las aleaciones deben estar presentes un grupo importante de elementos de aleación. El carbono debe estar presente en todas las aleaciones del diseño ya que en un grupo de ellas proviene del grafito adicionado, en otras del catalizador y en algunas mezclas proviene de los dos productos. También ellas deben contener determinados contenidos de aluminio, cuya concentración dependerá de la cantidad adicionada y de la eficiencia de las reacciones de oxidación reducción.

Por otro lado, también se espera la presencia de otros elementos de aleación de mucha importancia para su comportamiento en la industria, tal es el caso del V, Cr, Mn, Ni, etc.

Tabla 3.3: Composición química teórica de las escorias

Elemento	Mezcla 5	Mezcla 7	Mezcla Centro	Mezcla Patrón
SiO ₂	0,107	0,046	0,056	0
Fe ₂ O ₃	0,000	0	0	0
CaO	1,141	0,486	0,601	0
MgO	1,049	0,566	0,636	0,133
Na ₂ O	0,651	0,277	0,343	0
MnO	0,003	0,001	0,001	0
Al ₂ O ₃	97,049	98,624	98,362	99,867

En cuanto a las escorias los valores más significativos esperados son los altos contenidos de Al₂O₃ el cual se encuentra entre 97 - 98 %, lo cual valoriza estas escorias para futuras aplicaciones en la fabricación de materiales

abrasivos y refractarios. El contenido de alúmina en las escorias va a depender de la eficiencia de las reacciones de oxidación reducción ya que en la medida que el proceso sea más eficiente mayor será el contenido de óxido de aluminio en las escorias y menor el de óxidos metálicos reducibles.

3.3 Cálculo de los calores de reacción

La entalpía de formación se define como el calor que se produce o que se necesita para formar un mol de un compuesto a partir de sus elementos en su forma más estable. Por convención, los valores de la entalpía estándar de formación a 298 K, para elementos en su forma más estable, se les asigna el valor de cero (Colectivo de autores, 2007). La entalpía estándar de formación, se denota de la manera siguiente: ΔH°_f , donde el subíndice f señala que es la reacción de formación de una sustancia a partir de sustancias simples, en su estado tipo y por la unidad se refiere a 1 mol de sustancia formada.

La determinación de los calores de reacción permite valorar la factibilidad de ocurrencia de las reacciones químicas que se desarrollan durante el procesamiento metalúrgico.

El calor de reacción, Q_r se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y de los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH°_f .

La relación entre la cantidad de calor generada por las reacciones químicas y la cantidad de carga procesada desempeña un papel fundamental en el comportamiento del proceso.

El calor de reacción es calculado mediante la siguiente fórmula (Perry, 1999; Anónimo, 2011):

$$Q_r = \Delta H_R \quad (3.2)$$

$$\Delta H_{r(298)} = \sum n \Delta H_{f_{\text{prod}}} - \sum n \Delta H_{f_{\text{reacc}}} \quad (3.3)$$

$$\Delta G_{r(298)} = \sum n \Delta G_{f_{\text{prod}}} - \sum n \Delta G_{f_{\text{reacc}}} \quad (3.4)$$

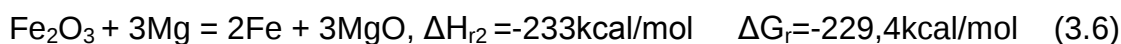
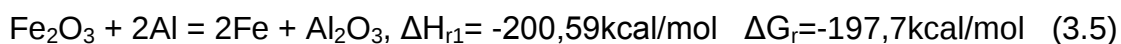
Las reacciones endotérmicas son las que $\Delta H_r > 0$ y las exotérmicas tienen $\Delta H_r < 0$, los datos de calores de formación y la energía libre, de los

óxidos que intervienen en las reacciones químicas se muestran en la tabla 3.4 (Perry, 1999).

Tabla 3.4: Calores de formación de los óxidos que intervienen en el proceso (Perry, 1999).

Oxido	ΔH°_f (kcal,mol ⁻¹)	ΔG (kcal,mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃	-399,09	-376,87
Fe ₂ O ₃	-198,50	-179,10
MgO	-143,84	-136,17
CO	-26,42	-32,81

Con todos estos datos se realizan los cálculos necesarios.



De los resultados de los cálculos de ΔH_r y ΔG_r se puede observar que las reacciones de las ecuaciones 3.5 y 3.6 son exotérmicas y factibles de desarrollar desde el punto de vista termodinámico.

Con los calores de reacción, la composición química de los diferentes constituyentes de la mezcla y los datos de conformación de las mezclas, reportados en la Tabla 2.6, se determina la cantidad de calor generada.

Al afectar la cantidad de calor total generada por la cantidad de mezcla se obtiene la cantidad de calor por unidad de masa (cal/g). Estos resultados permiten predecir la factibilidad de autosostenimiento de la reacción aluminotérmica. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Cantidad de calor generada por las cargas formuladas (en cal/g)

Mezcla	3	5	6	7	Centro	Patrón
Calor de reacción	-819.60	-886.28	-859.59	-846.30	-852.94	-935.76

Como se puede observar los calores de reacción para todas las cargas se encuentran por encima de 550 cal/g de mezcla pirometalúrgica, con esto se garantiza que el proceso aluminotérmico puede autopropagarse sin el suministro de energía externa adicional, de forma autosostenida (Riss, 1982).

3.4 Resultados del procesamiento metalúrgico

Como se señaló en el capítulo 2, el procesamiento se realizó en un reactor de grafito (ver Fig. 2.1). A continuación se realiza una breve valoración del comportamiento de cada una de las coladas.

✓ **Carga 3**

En el caso de la carga 3, la reacción no fundió muy estable, con un nivel de metal muy bajo. A continuación imágenes del metal y la escoria obtenidos.

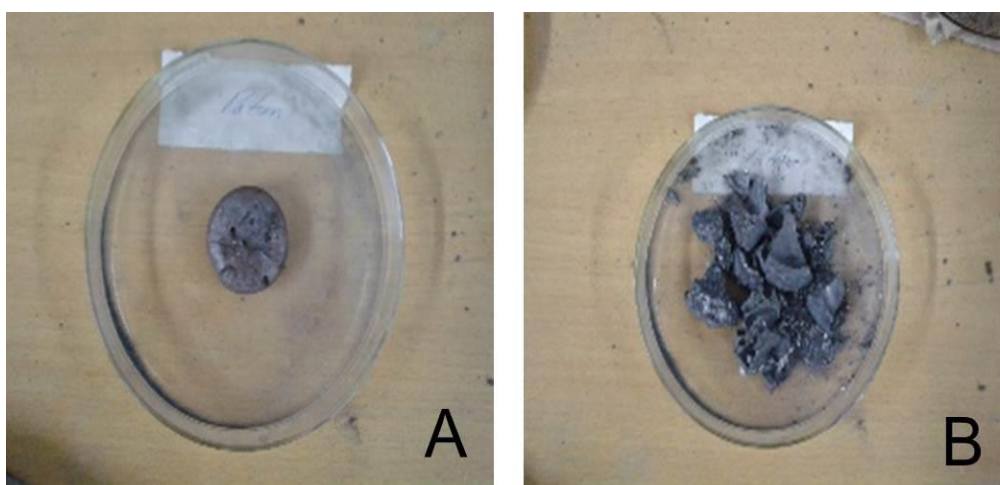


Fig. 3.1. Colada 3, A es el metal y la B es la escoria.

✓ **Carga 5**

En este caso fundió bien, de manera estable, la separación escoria-metal fue buena, aunque no quemó totalmente toda la mezcla.

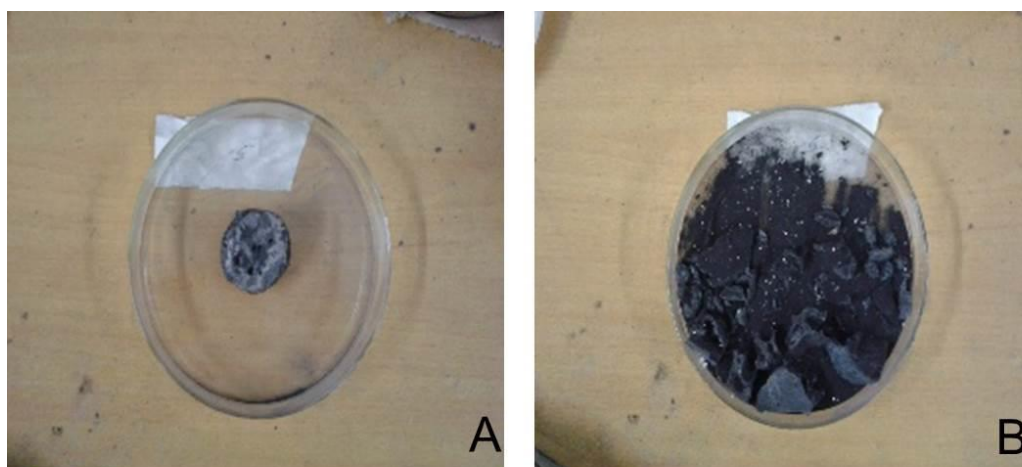


Fig. 3.2. Colada 5, A; metal y B; escoria.

✓ **Carga 6**

En este caso reaccionaron y fundieron de manera muy lenta, apreciándose mucha generación de metal, poca cantidad de escoria y mucha masa de termita no reaccionó.

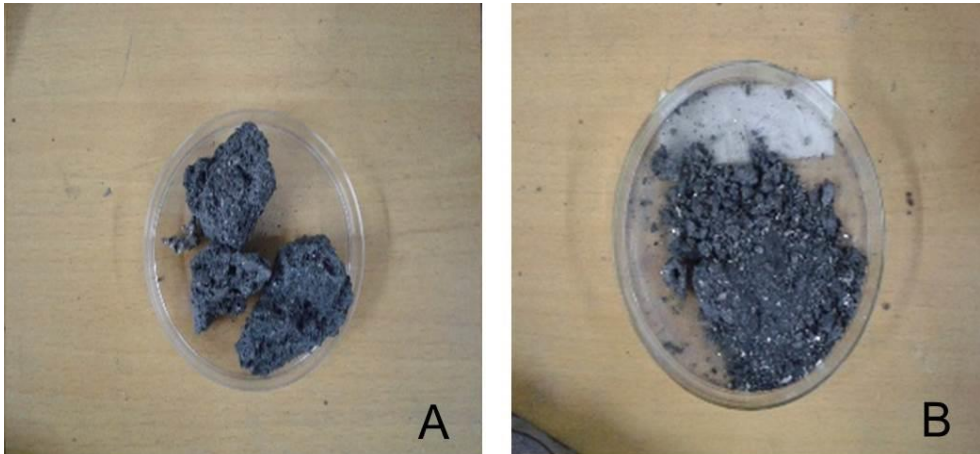


Fig. 3.3. Colada 6, A; metal y B; escoria.

✓ **Carga 7**

Esta carga fundió bien, pero su reacción fue lenta.

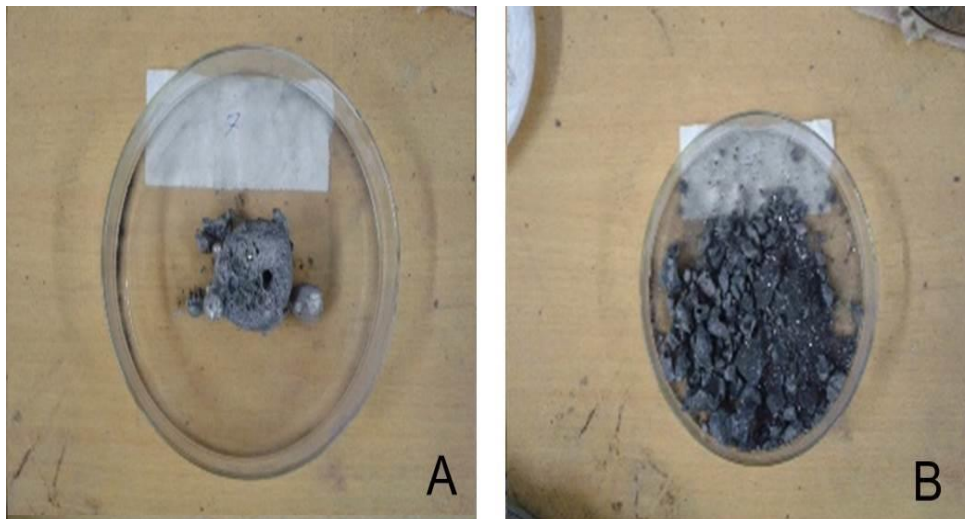


Fig. 3.4. Colada 7, A; metal y B; escoria.

✓ **Carga centroide 01**

La carga fundió de manera lenta.

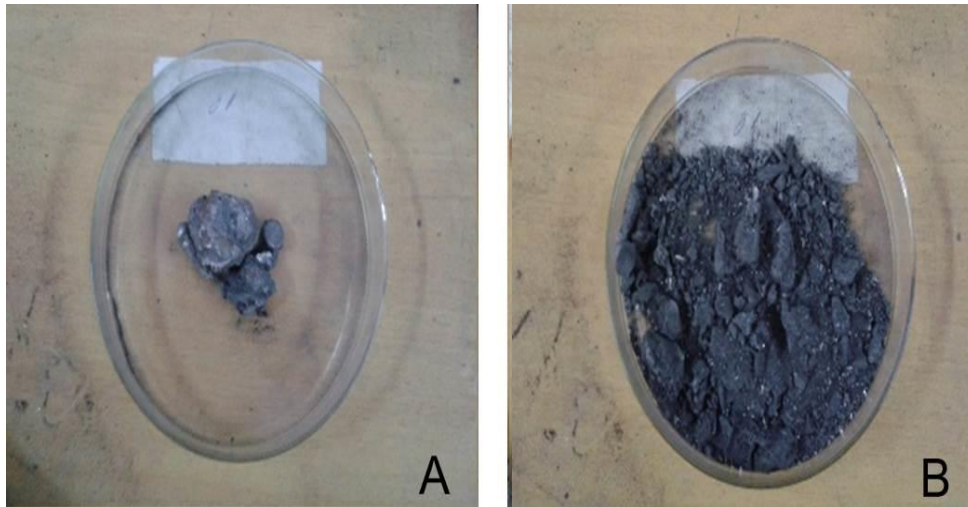


Fig. 3.5. Colada centroide 01, A; metal y B; escoria.

✓ **Carga centroide 02**

La carga fundió bien, la separación escoria metal fue buena, se encontraron partes del metal dentro de la escoria.

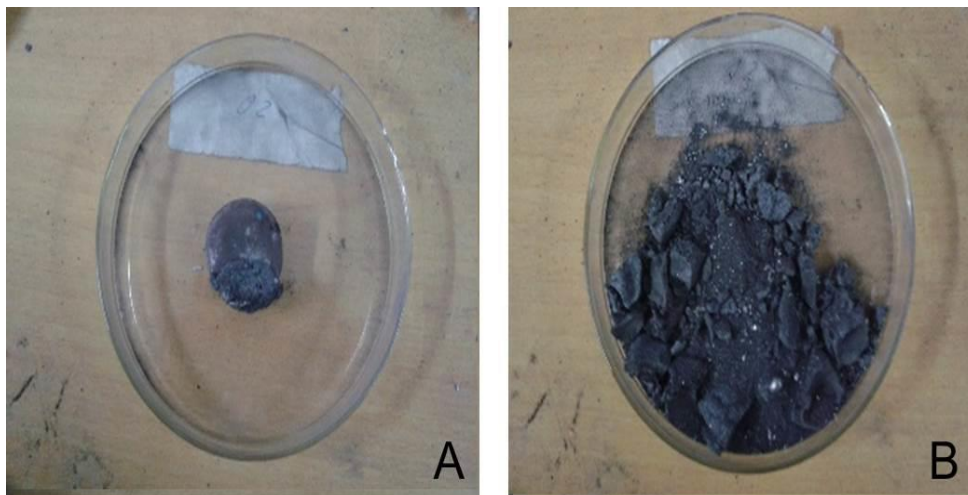


Fig. 3.6. Colada centroide 02, A; metal y B; escoria.

✓ **Carga centroide 03**

Esta muestra demoró un poco en iniciar.

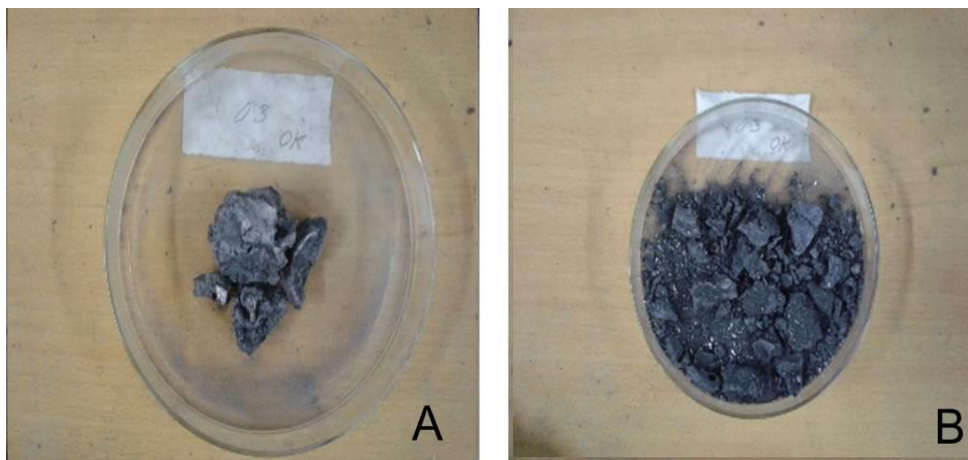


Fig. 3.7. Colada centroide 03, A; metal y B; escoria.

✓ **Carga Patrón**

La reacción de la mezcla fue rápida y continua hasta fundirse, o sea ardió de forma violenta.

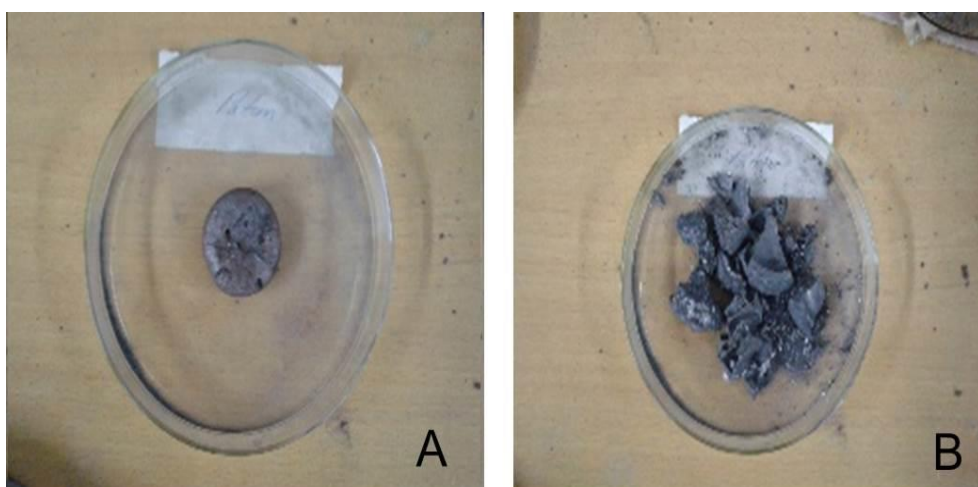


Fig. 3.8. Colada patrón, A; metal y B; escoria.

Haciendo una valoración de las mezclas obtenidas se puede decir que la muestra patrón quedó muy bien definida en lo que se refiere al metal, presenta porosidad, posee grietas y la escoria quedó bien definida.

Se puede decir que en la carga 3 el metal quedó esparcido o sea por separado, en dos trozos, presentando porosidad y le quedaron restos de

escoria después de la separación del metal, en la escoria quedaron restos de metal.

En cuanto a la muestra 5, se puede decir que el metal que se obtuvo posee un buen aspecto, con poca porosidad y grietas, la escoria es poco granulada, observándose que hubo parte de la mezcla que no reaccionó totalmente.

La muestra 6, se obtuvo un metal no muy limpio, ya que quedaron restos de la escoria, por otro lado se puede señalar que presenta poros. Semejante al caso anterior el metal se fraccionó en varios trozos. En cuanto a la escoria que quedó desprendida del metal se observó que quedó muy granulada.

Valorando la muestra 7, se puede decir que el metal quedó fraccionado en varios trozos, observándose también cierto nivel de porosidad y grietas, la escoria formada quedó bien definida, aunque quedaron pedazos del metal en ella.

Del centroide 01 se puede decir que el metal quedó separado en varios pedazos, presenta porosidad, la escoria obtenida no se formó totalmente, presenta buen aspecto.

En el centroide 02 el metal se formó totalmente, aunque quedaron pequeños restos de escoria en él, sin poros y grietas, observándose que el metal obtenido está bien definido, en la escoria se encontraron algunos restos del metal junto con alguna de las materias primas que no quemaron totalmente.

En el centroide 03 se observa que se formaron varios pedazos de metal con buena apariencia, presencia de porosidad y grietas, en la escoria se encontraron restos del metal después de la combustión.

Al final se puede decir que los mejores puntos obtenidos fueron el 5, 7 y los centros.

Los resultados del procesamiento metalúrgico en cuanto a cantidad real de metal, escoria y masa que no reaccionó se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6: Cantidades reales del metal, escoria y mezcla no reaccionante obtenidas.

Carga	Metal (g)	%	Escoria (g)	%	No Reac. (g)	%	Total	%
3	86,50	33,46	120,50	46,62	51,50	19,92	258,5	84,48
5	110,50	43,71	117,00	46,28	25,30	10,01	252,8	82,61
6	138,00	52,87	68,00	26,05	55,00	21,08	261	85,29
7	141,50	50,00	120,50	42,58	21,00	7,42	283	92,48
Centro 01	144,00	51,10	113,50	40,28	24,30	8,62	281,8	92,09
Centro 02	135,60	47,90	112,50	39,74	35,00	12,36	283,1	92,52
Centro 03	136,50	47,31	110,00	38,13	42,00	14,56	288,5	94,28
Patrón	130,60	50,29	123,50	47,55	5,60	2,16	259,7	84,87

Analizando los resultados del diseño, en la tabla 3.6 se puede observar que la cantidad de metal correspondiente a cada mezcla varió 86 - 144 g, lo que representa entre el 33 – 51 %. La cantidad de escoria varió entre 68 - 121 g representando entre el 26 – 47 % de los productos obtenidos. En cuanto a la cantidad que no reacciona, se observa que la cantidad varió entre 21 – 55 g, entre un 8 – 21 %.

Las mayores cantidades de metal se obtuvieron para los puntos 6, 7 y centros, no observándose una correspondencia entre estas cantidades y los componentes adicionados a la carga. La menor cantidad de metal generada por la mezcla 3, puede estar relacionada con la menor cantidad de calor producida por la mezcla en comparación con el resto de las cargas (ver tabla 3.5).

Referente a las escorias, la mayor recuperación de escoria le corresponde a los puntos 3, 5 y 7, seguida de los centros, donde se evidencia que el punto que menor cantidad de escoria permitió recuperar fue el 6, donde coinciden el mayor contenido de grafito con niveles relativamente altos de ceniza, lo cual debió afectar el desarrollo de las reacciones de oxidación reducción, tal como se evidencia con la mayor cantidad de mezcla que no reaccionó.

Las mayores cantidades de mezcla que no reaccionaron coinciden con las mezclas de mayor contenido de grafito, la 3 y 6, donde casi el 20 % de la mezcla dejó de reaccionar.

Si se comparan los resultados de metal, escoria y la fracción que no reaccionó para los diferentes puntos del diseño con la mezcla patrón se puede apreciar que la incorporación de nuevos componentes a la mezcla afecta el desarrollo de las reacciones químicas, disminuyendo la recuperación del metal

En la tabla 3.6 se puede apreciar que más del 82 % de todos los productos introducidos en la mezcla fueron contabilizados en forma de metal, escoria y no reaccionó, contabilizándose para los puntos 7 y centro más del 92 %. La parte que queda le corresponde a los gases, aunque en el balance de masa solo se espera que el cinc pueda volatilizarse, en la realidad un grupo de compuestos químicos pueden pasar a ellos y otros pueden ser arrastrados.

En la tabla 3.7 se dan los valores de rendimiento de metal y escoria para cada uno de los puntos experimentados, el cual se determina de la relación entre la cantidad real de producto obtenido y la teórica determinada por los balances de masa, multiplicado por 100.

Tabla 3.7: Rendimiento del metal y la escoria (en % masa).

Carga	Rdto metal	Rdto escoria
3	48,50	94,48
5	71,18	82,42
6	83,43	49,93
7	85,26	90,40
Centroide 01	88,40	84,24
Centroide 02	83,24	83,49
Centroide 03	83,79	81,64
Patrón	92,83	96,85

En la tabla 3.7 se puede apreciar que los valores de rendimiento de los metales varía entre 48,50 y 88,40 % siendo la muestra 7 seguida de los centros las de más recuperación, estando esto en relación con que son las de menor adición de grafito.

Con respecto a el rendimiento obtenido de la escoria se obtuvieron valores entre 49,93 y 94,48 %, siendo las muestras 7 y 3 las que mayor cantidad generaron, esto es debido a que fueron las muestras con el mayor contenido de aluminio ya que es conocido que en el proceso de aluminotermia, el

aluminio, debido a su carácter reductor, se oxida formando escorias compuestas por óxido de aluminio.

3.5 Evaluación del proceso metalúrgico

Con el objetivo de evaluar los resultados generales del procesamiento metalúrgico de las diferentes cargas y atendiendo a los resultados, se realizó el procesamiento estadístico, seleccionando como variables dependientes del diseño:

Y_1 : cantidad de metal obtenida

Y_2 : cantidad de escoria obtenida

El procesamiento se realizó empleando el software Statgraphics versión 15.2.4, obteniéndose los modelos correspondientes a cada una de las variables respuesta.

$$Y_1 = 1,22276Al + 1,68867Ceniza, \quad R^2_{aj} = 96,91 \% \quad (3.7)$$

De los resultados del procesamiento estadístico se puede señalar que de todas las variables del modelo, la cantidad de aluminio fue la única que resultó significativa para una probabilidad mayor del 95 %, lo cual se justifica por el hecho de que el aluminio es el elemento reductor de los óxidos metálicos y por tanto es el principal responsable de la formación de la aleación. Se consideró mantener dentro del modelo la variable ceniza ya que su significación está alrededor del 90 %, a diferencia de la variable grafito que resultó con un grado de significación muy bajo. Los resultados del procesamiento completo se muestran en el anexo 7.

$$Y_2 = 1,54198Al - 1,36408Grafito, \quad R^2_{aj} = 98,8376 \% \quad (3.8)$$

En el caso de la variable cantidad de escoria (Y_2), de manera similar a la anterior, sólo la variable cantidad de aluminio resultó significativa para una probabilidad mayor de 95 %. Este comportamiento, similar al anterior, se debe a que cuando el aluminio reduce los óxidos metálicos, se forma el óxido de aluminio, componente fundamental de la escorias. En este caso se eliminó del modelo la variable ceniza debido a que tenía un grado de significación muy bajo. Los resultados del procesamiento completo se muestran en el anexo 8.

3.6 Valoración del análisis químico

En la tabla 3.8 se ofrecen los resultados del análisis químico de las aleaciones obtenidas. Debe señalarse que las aleaciones 3 y 6 no pudieron ser analizadas debido a que estaban muy fragmentadas, porosas y contaminadas con escoria.

Se observa que el contenido de carbono de las aleaciones 7 y centroide 01 es muy superior al de la aleación patrón y la número 5. El menor contenido de carbono de la mezcla 5 se debe a que en su formulación no se adicionó grafito. En la mezcla 7, tampoco se adicionó grafito y su contenido es relativamente alto, esto puede deberse a que en ella se trabajó con el aluminio en el mayor nivel, lo cual no permitió que el carbono presente en las cenizas reaccionara pasando al metal. En el caso de los centro estaba presente tanto el grafito y la ceniza, además del aluminio, todos ellos en proporciones medias con relación a los rangos de variación del diseño.

En cuanto al aluminio se observa en la Tabla 3.8 que no existe un comportamiento regular entre la cantidad de aluminio en las aleaciones y la adicionada en la mezclas.

En cuanto a los elementos de aleación manganeso, cromo y níquel, se puede observar en la Tabla 3.8 que los mayores contenidos de estos elementos se obtienen en la aleación 5, seguida del centro y finalmente la 7, coincidiendo esto con las mayores cantidades de ceniza presentes en esta mezcla. Para los elementos Mo, y Ti los mayores contenidos fueron para la muestra 7, seguida del centro y finalmente la 5. El mayor contenido de W se obtuvo en la mezcla 7 seguida del centro, resultando muy bajo para la mezcla 5. Por otro lado el V fue similar en las tres mezclas, pero en todos los casos superior a la muestra patrón. El Nb resultó bajo para todas las muestras, siendo ligeramente superior en el centro.

El contenido de fósforo está en valores adecuados para todas las aleaciones obtenidas, en tanto, el de azufre resultó muy variable.

Tabla 3.8: Resultados del análisis químico de las aleaciones

Elementos químicos	Muestras			
	5	7	Centroide 01	Patrón
C	0.94	2.41	2.44	0.59
Si	0.79	1.78	1.24	1.38
Mn	1.605	0.782	1.424	0.697
P	0.046	0.062	0.063	0.048
S	<0.001	0.158	0.103	0.097
Cu	0.228	0.201	0.210	0.221
Al	4.498	1.946	3.208	6.762
Cr	1.295	0.094	0.944	0.100
Mo	0.094	0.414	0.335	0.121
Ni	0.095	0.071	0.079	0.073
V	0.044	0.044	0.044	0.019
Ti	0.089	0.259	0.177	0.170
Nb	0.003	0.008	0.014	0.007
Co	0.018	0.018	0.033	0.021
W	<0.001	0.047	0.037	<0.001
Pb	0.004	0.006	0.022	0.007
Mg	<0.001	0.013	0.004	<0.001
Fe.	90.25	91.69	89.62	89.69

En la tabla 3.9 se muestra la sumatoria de todos los elementos de aleación, presentes (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W). Se observa que la aleación 5 es la que mayor contenido de elementos de aleación contiene: 3.2 %, seguida del centro con 3.1 % y la 7 con 1.7 %. Si en la sumatoria se incluye el C, predomina la aleación centro (5.5 %), después la 5 (4.2 %) y finalmente la 7 (4.1 %).

Es de destacar que en todos los casos las aleaciones obtenidas del diseño de experimento superan en buena medida a la muestra patrón en cuanto a cantidad de elementos de aleación, lo cual evidencia que el origen de estos elementos proviene de las cenizas, contenida en las mezclas del plan experimental.

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

Elementos	5	7	Centro 01	Patrón
Σ sin incluir C	3.24	1.74	3.08	1.21
Σ +C	4.18	4.15	5.53	1.80
Σ +Al	7.74	3.68	6.30	7.97

Comportamiento de la dureza

En la tabla 3.10, se presentan los resultados de los ensayos de dureza, los cuales varían entre 39 y 48 HRc. En la tabla se observa que los mayores valores de dureza le corresponden a la muestra 7, seguida del centro y finalmente la muestra 5.

Si se comparan los resultados de dureza con la composición química (tablas 3.8 y 3.9) se evidencia que las mayores durezas le corresponden a las muestras de mayor contenido de carbono, muestra 7 con 2.41 % y centroide con 2,44 %. Estas aleaciones presentan entre sí valores cercanos de contenido de carbono y de dureza.

Por otra parte, si se compara la dureza con la sumatoria del resto de los elementos de aleación, sin incluir el carbono, se observa que el orden se invierte, incrementándose la dureza en la medida que disminuye la cantidad de elementos de aleación, lo cual es aparentemente contradictorio ya que muchos de estos elementos son fuertes formadores de carburos de alta dureza. Cabe resaltar que la dureza volumétrica no siempre guarda relación directa con la dureza de las fases presentes en la aleación.

Devletian (1980) señala que variaciones en el contenido de aluminio influyen en la grafitización del hierro fundido gris y consecuentemente en la dureza, observándose en la figura 3.9 que cuando el contenido de aluminio aumenta desde 0 hasta aproximadamente 5 %, la dureza disminuye.

Si se comparan los resultados de la medición de las dureza (tabla 3.10) con los contenidos de aluminio de las aleaciones (tabla 3.8), se observa que la dureza disminuye con el aumento del contenido de este elemento (desde 1,95

% de Al hasta 4,5 %), coincidiendo con los reportado por Devletian (1980). Este hecho confirma que las variaciones de dureza de la aleación son gobernadas por los contenidos de carbono y aluminio.

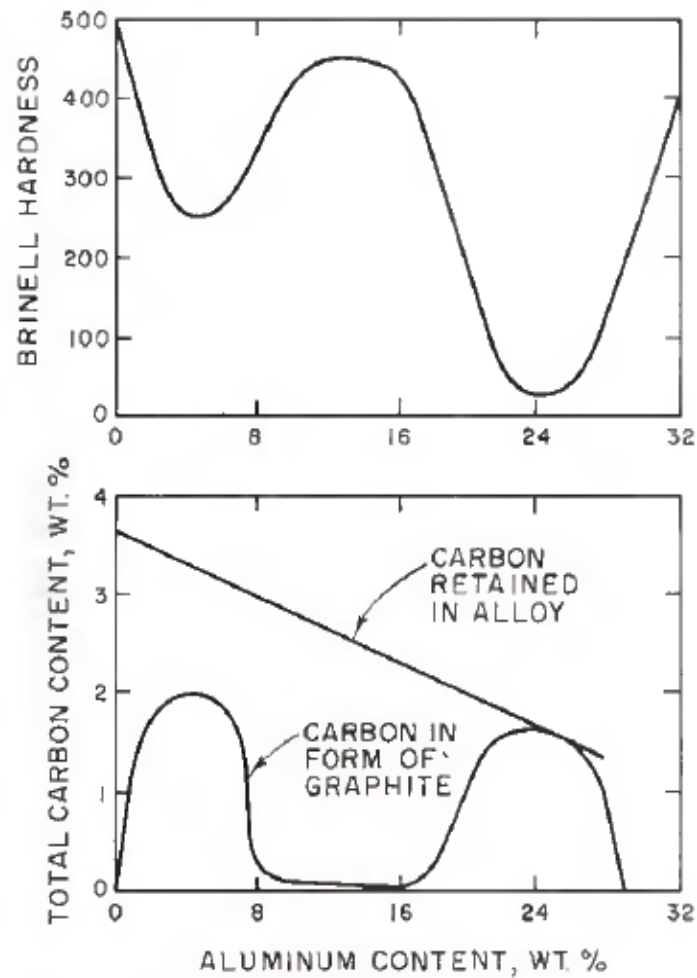


Fig. 3.9. Comportamiento típico del aluminio en hierro fundido gris (Devletian, 1980).

Tabla 3.10 Dureza de las diferentes muestras (en Hrc).

Muestras	5	7	Centroide 01	Centroide 02
Dureza	38.9	48	45	44.3

3.7 Caracterización granulométrica y separación magnética de las escorias

En la tabla 3.11 se muestran los resultados de la clasificación granulométrica y la separación magnética de las escorias.

Referente a la clasificación granulométrica, se puede apreciar en la tabla que la mayor cantidad escoria quedó por encima de 1.17 mm, seguida de las fracciones +1.17 -0.6 y +0.6 -0.3, las que representan el 68 % de toda la escoria triturada.

Al realizarle una separación magnética a estas escorias en la tabla 3.11 y en el grafico 3.1 se puede observar que más de 93 % de las escorias son magnéticas, obteniéndose la mayor relación magnética no magnética en la fracción recogida en el colector, donde el 99.86 % de la fracción es magnética y sólo el 0,14 % de la escoria es no magnética.

El alto contenido de fracción magnética en las escorias puede deberse a óxidos de hierro, con características magnéticas que quedaron en las mismas, lo cual puede estar relacionado con los niveles de reducción, ya que el mayor valor del rendimiento obtenido fue del 88 %.

Este comportamiento en cuanto a propiedades magnéticas de las escorias, evidencia que no es factible utilizar la separación magnética de las escorias como técnica para eliminar posibles cantidades de metal que queden atrapadas en las mismas.

Tabla 3.11: Resultados de la separación granulométrica y magnética de la escoria.

Clase	Total (g)	% Total	Magnética (g)	% Magnética	No magnética (g)	% No magnética
+1.17	96.24	28,78	89.94	93.45	6.30	6.55
+1.17 -0.6	76.15	22,77	71.80	94.29	4.35	5.71
+0.6 -0.3	54.49	16,29	51.28	94.11	3.21	5.89
+0.3 -0.15	38.19	11,42	35.91	94.04	2.28	5.96
+0.15 - 0.075	28.16	8,42	26.26	93.25	1.90	6.75
-0.075	41.19	12,32	41.13	99.86	0.06	0.14
Total de escoria (g)	334.42	100	316.32	94.59	18.10	5.41

A partir de la tabla 3.11 se realizó un gráfico de línea donde se exponen todos sus valores, a continuación se presenta el grafico 3.1.

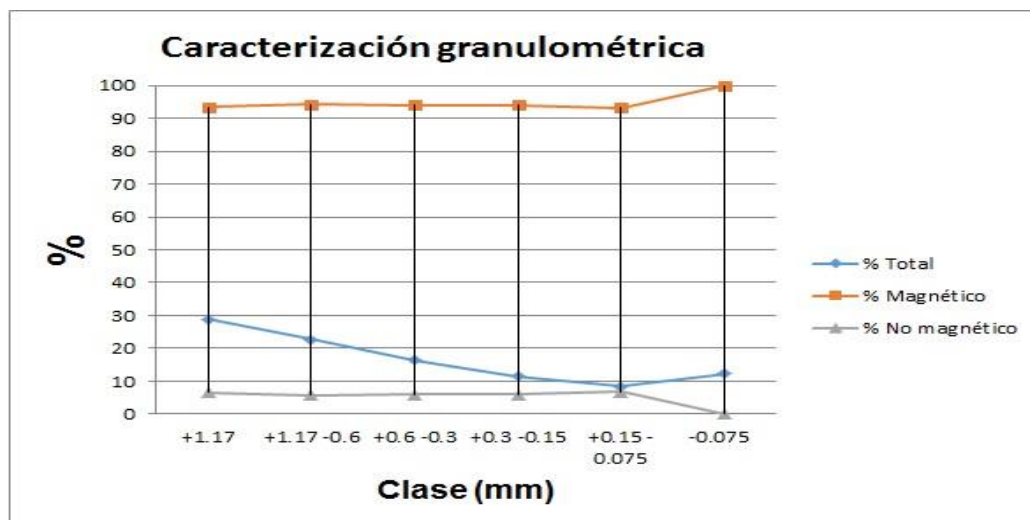


Gráfico 3.1: Caracterización granulométrica de las escorias.

Conclusiones generales

Como resultado de este trabajo se arriban a las siguientes conclusiones:

1. La composición química de las materias primas y las reacciones químicas, fundamentales a ocurrir durante el procesamiento metalúrgico, permitieron conformar cargas, donde el contenido de cenizas varió desde 0 hasta un 20 %, el de aluminio desde 33 hasta un 45 %, el de grafito desde 0 hasta el 8 %, manteniendo constante la cascarilla en 100 g, mezclas capaces de generar cantidades de calor entre 819.60 - 935.76 cal/g, lo que permite el autosostenimiento del proceso y la adecuada separación del metal y la escoria.
2. Las cargas conformadas por aluminio de 33 – 45 %, cenizas de 10 - 20 % y grafito de 0 – 4 %, permitieron obtener un rendimiento metálico entre 71 – 88 % y de escoria de 82 - 90 %, con un adecuado comportamiento tecnológico durante el procesamiento pirometalúrgico.
3. El procesamiento aluminotérmico de las cargas compuestas por cascarilla de laminación, cenizas de fondo de las caldera de la combustión del petróleo, grafito y virutas de aluminio permitió obtener aleaciones de hierro con contenidos de silicio (0,79 – 1.78 %), aluminio (1.94 – 4.5 %) y C (0,94 – 2.44 %), integradas además entre 1.74 - 3.24 % de otros elementos de aleación (Mn, Cr, Mo, Ni, V, Ti, Nb, Co y W), valores importantes en la fabricación de piezas.
4. 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 el uso de esta tecnología con una considerable reducción de los niveles de contaminación ambiental.

Recomendaciones

Con la realización de este trabajo se recomienda:

1. Realizar un estudio del efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura de la aleación.
2. Realizar la caracterización metalográfica de las aleaciones.

Referencias bibliográficas

- Alba., (2015) Cumbre de la tierra. Documento final, Bolivia.
- Ambiente, M. D. C. T. Y. M., (1999) Resolución No87 de la Ley No. 81. *In*: Ambiente, M. (ed.). República de Cuba.
- Anderson, R. A. M., (1966) Technometrics. Vol. 8, No. 3. Agosto 1966. University of Tennessee, Estados Unidos. Available <http://www.jstor.org/stable/1266691> Accessed: 19/09/2011., pp. 447-454.
- Anónimo. (2011). Cálculo de calor de reacción: Entalpías de Formación. [Accessed Consultado Septiembre 2015].
- Aranguren, F., (1963) Siderurgia. Parte Primera. España., 58p.
- ASTM., (2003) Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Rockwell Superficial Hardness of Metallic Materials. Revisada 2003., E-18-03. E:E:U:U: Standard Bureau.
- Autores, C. d., (2007) *Química General 1*. La Habana, Cuba. Editorial Felix Varela.
- Belzunce, F. J., (2001) *Aceros y fundiciones: Estructuras, transformaciones, tratamientos térmicos y aplicaciones*. Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- Belitskus, J., (1972) Metals January. Estados Unidos.
- Bizkarra, E., (2001) Afino del Acero. Septiembre de 2001, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia., 14p.
- Carlson, O. N., (2010) Progress in Extractive Metallurgy. *Metallurgy*. New York, Estados Unidos.
- Castro, I. G. (2009a) Acero. Febrero 2009 Available: http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Aceros.pdf.
- Castro, I. G. (2009b) Fundiciones. Febrero 2009 Available: <http://www.geocities.com/usmindustrial/Fundicion.htm>.
- Citma., (1997) Ley No. 81 del Medio Ambiente, *Gaceta oficial de la Republica de Cuba*. Edición extraordinaria, La Habana, Cuba.
- Cuellar, I. Y. P., (2015) *RE: Conversacion sobre los residuos contaminantes en Cuba*. 15 de abril 2015. La Habana, Cuba.
- Devletian, J.H., (1980) Aluminium's Graphitizing Effect in Gray Iron Welds. December 1980, pp. 349-354.
- Estupiñan, J. E. et al., (2001) Balances de masa y energía: Métodos clásicos y técnicas no convencionales. Edición de María del Carmen Rodríguez. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, Santa Clara, Cuba. Editorial Feijóo, 168p.
- Gómez-Pérez, C. R. et al., (2013) Diseño Mc. Lean-Anderson aplicado para obtener recubrimientos de electrodos aleados con carbono, cromo y titanio. mayo-agosto 2013. *Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba. Editorial Feijóo*.
- Gómez, I., (2015) *Aprovechamiento de residuales industriales para la obtención de aleaciones de hierro y escorias*. Tesis de Maestría, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba., 75p.

- Habash, F., (1997) *Handbook of Extractive Metallurgy*. New York, USA, WILEY-VCH.
- Hernández, M. I. M., (2003) *Aplicación tecnológica de un residuo de la industria del acero en la eliminación de metales contaminantes*. Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, España.
- Huizhong, Z. (2012) “El fuerte de aluminio: latas/trituradora de metal” [Online]. Machinery Manufacturing Co., Ltd. Alibaba.com. Available: <http://spanish.alibaba.com/product-gs/the-strong-aluminium-cans-matal-crusher-489335045.html>
- Jianyong, D. (2016) “Aluminios para estructuras” [Online]. Available: www.Dayemetallurgy.com [Accessed Revisado el 15 de enero del 2016].
- León, I. A. T. D., (2001). Diseño y Metalurgia de la Soldadura. *Posgrado y maestría en mantenimiento de plantas industriales*, pp. 4.
- McCormac, J. C., (1975) *Diseño de Estructuras Metálicas*. México: RSI, 789p.
- Morales, N., (2009) Aluminio. Primera Edición ed.
- ONEI., (2015) Materiales para la construcción. Abril 2015. *Foresight Cuba*.
- ONEI., (2014) Anuario Estadístico de Cuba 2014, Capítulo 11: Industria Manufacturera. Edición 2015., 21p.
- Moreno, O., (2009) Waste Mangement & Research., 27p. [Accessed 21/6/2015].
- Parker, H., (1972) *Ingeniería Simplificada para Arquitectos y Constructores*. México: Limusa., 363p.
- Perdomo, L. et al., (2015) Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales. *Minería y Geología*. Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Santa Clara, Cuba., 31p.
- Pérez, A. C., (2015) Fundiciones de metales. La Habana, Cuba. *Conferencia 1*.
- Perry, R., (1999) *Chemical Engineers Handbook*. New York, McGraw – Hill Handbooks.
- Riss, A., (1982) Production of Ferroalloys. Moscow, Rusia., 278p.
- Sanmetal, S. A. (2011). “Aluminio: Barras para mecanización y forja”, *Perfiles de formas regulares* [Online]. Santa Eulalia del Campo, naves (Pº El Pilar) - 50014 Zaragoza (España). Available: www.sanmetal.com [Accessed 10/09/2015].
- Susumu Takamori, Y. O. A. K. H., (2002) *Aluminium Alloyed Cast Iron as versatile Alloy*. The Japan Institute of Metals National Institute for Materials Science.
- Termitas. (2008) “Termitas, aluminotermia y las reacciones de cebo”. Termitas y aluminotermia, en el fórum de un bombero. [Accessed Consultado el día 5/6/014].
- UNESID., (2002) La Industria Siderúrgica Española 2001. *UNESID*, Madrid, España.
- UNESID., (2011) Coyuntura Siderúrgica Española. *UNESID*. Madrid, España.
- Unidas, N., (2012) Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. In: UNIDAS, N. (ed.). New York: UN.

Anexos

Anexo1

Tabla 1: Balance de masa de la carga 3

Componente	Entrada	Generación	consumo	salida
SiO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ₂ O ₃	100,000	0,000	100,000	0,000
CaO	0,000	0,000	0,000	0,000
MgO	0,000	0,113	0,000	0,113
Na ₂ O	0,000	0,000	0,000	0,000
MnO	0,000	0,000	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	0,000	63,654	0,000	63,654
S	0,000	0,000	0,000	0,000
C	8,00	0,000	0,00	8,00
Fe	0,090	70,000	0,000	70,090
Al	44,415	0,000	33,699	10,716
Si	0,2025	0,000	0	0,203
Mn	0,045	0,000	0	0,045
Cu	0,045	0,000	0	0,045
Mg	0,0675	0,000	0,0675	0,000
Zn	0,0675	0,000	0	0,068
Cr	0,0225	0,000	0	0,023
Ti	0,045	0,000	0	0,045
CO	0,000	0,000	0,000	0,000
otros	0		0	0
Total	153,000			153,000

Anexo 2

Tabla 2: Balance de masa de la carga 5

Componente	Entrada	Generación	consumo	salida
SiO ₂	0,076	0,000	0,000	0,076
Fe ₂ O ₃	108,144	0,000	108,144	0,000
CaO	0,810	0,000	0,000	0,810
MgO	0,662	0,083	0,000	0,745
Na ₂ O	0,462	0,000	0,000	0,462
MnO	0,002	0,000	0,000	0,002
Al ₂ O ₃	0,016	68,872	0,000	68,888
S	0,986	0,000	0,000	0,986
C	0,60	0,000	0,00	0,60
Fe	0,066	75,701	0,000	75,767
Al	32,571	0,000	36,461	-3,890
Si	0,1485	0,000	0	0,149
Mn	0,033	0,000	0	0,033
Cu	0,033	0,000	0	0,033
Mg	0,0495	0,000	0,0495	0,000
Zn	0,0495	0,000	0	0,050
Cr	0,0165	0,000	0	0,017
Ti	0,033	0,000	0	0,033
CO	0,000	0,000	0,000	0,000
PPI	7,884			7,884
otros	0,354		0	0,354
Total	153,000			153,000

Anexo 3

Tabla 3: Balance de masa de la carga 6

Componente	Entrada	Generación	consumo	salida
SiO ₂	0,046	0,000	0,000	0,046
Fe ₂ O ₃	104,886	0,000	104,886	0,000
CaO	0,486	0,000	0,000	0,486
MgO	0,397	0,083	0,000	0,480
Na ₂ O	0,277	0,000	0,000	0,277
MnO	0,001	0,000	0,000	0,001
Al ₂ O ₃	0,010	66,795	0,000	66,805
S	0,592	0,000	0,000	0,592
C	8,36	0,000	0,00	8,36
Fe	0,066	73,420	0,000	73,486
Al	32,571	0,000	35,362	-2,791
Si	0,1485	0,000	0	0,149
Mn	0,033	0,000	0	0,033
Cu	0,033	0,000	0	0,033
Mg	0,0495	0,000	0,0495	0,000
Zn	0,0495	0,000	0	0,050
Cr	0,0165	0,000	0	0,017
Ti	0,033	0,000	0	0,033
CO	0,000	0,000	0,000	0,000
PPI	4,7304			4,730
otros	0,2124		0	0,2124
Total	153,000			153,000

Anexo 4

Tabla 4: Balance de masa de la carga 7

Componente	Entrada	Generación	consumo	salida
SiO ₂	0,030	0,000	0,000	0,030
Fe ₂ O ₃	103,258	0,000	103,258	0,000
CaO	0,324	0,000	0,000	0,324
MgO	0,265	0,113	0,000	0,377
Na ₂ O	0,185	0,000	0,000	0,185
MnO	0,001	0,000	0,000	0,001
Al ₂ O ₃	0,006	65,731	0,000	65,737
S	0,394	0,000	0,000	0,394
C	0,24	0,000	0,00	0,24
Fe	0,090	72,280	0,000	72,370
Al	44,415	0,000	34,799	9,616
Si	0,2025	0,000	0	0,203
Mn	0,045	0,000	0	0,045
Cu	0,045	0,000	0	0,045
Mg	0,0675	0,000	0,0675	0,000
Zn	0,0675	0,000	0	0,068
Cr	0,0225	0,000	0	0,023
Ti	0,045	0,000	0	0,045
CO	0,000	0,000	0,000	0,000
PPI	3,1536			3,154
otros	0,1416		0	0,1416
Total	153,000			153,000

Anexo 5

Tabla 5: Balance de masa de la carga Centro

Componente	Entrada	Generación	consumo	salida
SiO ₂	0,038	0,000	0,000	0,038
Fe ₂ O ₃	104,072	0,000	104,072	0,000
CaO	0,405	0,000	0,000	0,405
MgO	0,331	0,098	0,000	0,429
Na ₂ O	0,231	0,000	0,000	0,231
MnO	0,001	0,000	0,000	0,001
Al ₂ O ₃	0,008	66,263	0,000	66,271
S	0,493	0,000	0,000	0,493
C	4,30	0,000	0,00	4,30
Fe	0,078	72,850	0,000	72,928
Al	38,493	0,000	35,080	3,413
Si	0,1755	0,000	0	0,176
Mn	0,039	0,000	0	0,039
Cu	0,039	0,000	0	0,039
Mg	0,0585	0,000	0,0585	0,000
Zn	0,0585	0,000	0	0,059
Cr	0,0195	0,000	0	0,020
Ti	0,039	0,000	0	0,039
CO	0,000	0,000	0,000	0,000
PPI	3,942			3,942
otros	0,177		0	0,177
Total	153,000			153,000

Anexo 6

Tabla 6: Balance de masa de la carga Patrón

Componente	Entrada	Generación	consumo	salida
SiO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ₂ O ₃	100,000	0,000	100,000	0,000
CaO	0,000	0,000	0,000	0,000
MgO	0,000	0,085	0,000	0,085
Na ₂ O	0,000	0,000	0,000	0,000
MnO	0,000	0,000	0,000	0,000
Al ₂ O ₃	0,000	63,678	0,000	63,678
S	0,000	0,000	0,000	0,000
C	0,00	0,000	0,00	0,00
Fe	0,068	70,000	0,000	70,068
Al	33,558	0,000	33,712	-0,154
Si	0,153	0,000	0	0,153
Mn	0,034	0,000	0	0,034
Cu	0,034	0,000	0	0,034
Mg	0,051	0,000	0,051	0,000
Zn	0,051	0,000	0	0,051
Cr	0,017	0,000	0	0,017
Ti	0,034	0,000	0	0,034
CO	0,000	0,000	0,000	0,000
otros	0		0	0
Total	134,000			134,000

Anexo 7

Regresión Múltiple - Metal

Variable dependiente: Metal

Variables independientes:

Aluminio

Ceniza

Grafito

		Error	Estadístico	
Parámetro	Estimación	Estándar	T	Valor-P
Aluminio	1,22276	0,327745	3,73081	0,0203
Ceniza	1,68867	0,838273	2,01446	0,1142
Grafito	0,771999	1,72346	0,447937	0,6774

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	114113,	3	38037,8	63,37	0,0008
Residuo	2400,98	4	600,246		
Total	116514,	7			

R-cuadrada = 97,9393 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 96,909 por ciento

Error estándar del est. = 24,4999

Error absoluto medio = 16,5796

Estadístico Durbin-Watson = 0,745942

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,434905

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Metal y 3 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

Metal = 1,22276*Aluminio + 1,68867*Ceniza + 0,771999*Grafito

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo así ajustado explica 97,9393% de la variabilidad en Metal. El estadístico R-Cuadrada ajustada, que es más apropiada para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96,909%.

El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 24,4999. Este valor puede usarse para construir límites para nuevas observaciones, seleccionando la opción de Reportes del menú de texto. El error absoluto medio (MAE) de 16,5796 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos.

Para determinar si el modelo puede simplificarse, note que el valor-P más alto de las variables independientes es 0,6774, que corresponde a Grafito. Puesto que el valor-P es mayor o igual que 0,05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0% ó mayor. Consecuentemente, debería considerarse eliminar Grafito del modelo.

Anexo 8

Regresión Múltiple - Escoria

Variable dependiente: Escoria

Variables independientes:

Aluminio

Ceniza

Grafito

		Error	Estadístico	
Parámetro	Estimación	Estándar	T	Valor-P
Aluminio	1,54198	0,171655	8,98305	0,0008
Ceniza	0,269253	0,43904	0,613277	0,5729
Grafito	-1,36408	0,902648	-1,5112	0,2053

Análisis de Varianza

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	84333,4	3	28111,1	170,73	0,0001
Residuo	658,607	4	164,652		
Total	84992,0	7			

R-cuadrada = 99,2251 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 98,8376 por ciento

Error estándar del est. = 12,8317

Error absoluto medio = 8,34694

Estadístico Durbin-Watson = 1,48505

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,182185

El StatAdvisor

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre Escoria y 3 variables independientes. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Escoria} = 1,54198 \cdot \text{Aluminio} + 0,269253 \cdot \text{Ceniza} - 1,36408 \cdot \text{Grafito}$$

Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo así ajustado explica 99,2251% de la variabilidad en Escoria. El estadístico R-Cuadrada ajustada, que es más apropiada para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 98,8376%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 12,8317. Este valor puede usarse para construir límites para nuevas observaciones, seleccionando la opción de Reportes del menú de texto. El error absoluto medio (MAE) de 8,34694 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos.

Para determinar si el modelo puede simplificarse, note que el valor-P más alto de las variables independientes es 0,5729, que corresponde a Ceniza. Puesto que el valor-P es mayor o igual que 0,05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95,0% ó mayor. Consecuentemente, debería considerarse eliminar Ceniza del modelo.